



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0141616
(43) 공개일자 2019년12월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/14 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0070702
- (22) 출원일자 2019년06월14일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020180068223 2018년06월14일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
한양대학교 산학협력단
서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대 학교내)
- (72) 발명자
선양국
서울특별시 강남구 삼성로 150 한보미도맨션 111동 801호
황장연
충청북도 청주시 상당구 북문로 2가 4번지
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인이상

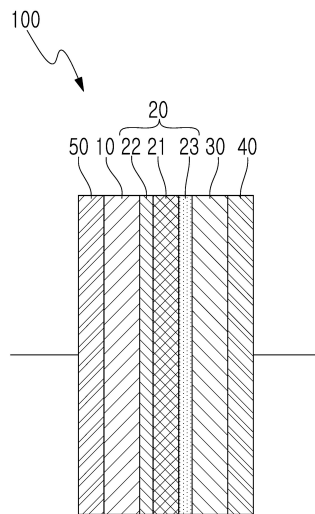
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 양면 코팅된 분리막 및 이를 구비하는 금속이차전지

(57) 요약

양면 코팅된 분리막 및 이를 구비하는 금속이차전지를 제공한다. 상기 금속 이차전지는 금속 전극인 음극, 양극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 양면 코팅된 분리막을 포함한다. 상기 양면 코팅된 분리막은 절연성 다공체, 상기 절연성 다공체가 상기 양극을 바라보는 면 상에 위치하는 탄소입자층, 및 상기 절연성 다공체가 음극을 바라보는 면 상에 위치하는 무기입자층을 구비한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

(72) 발명자

김희민

서울특별시 성동구 사근동9가길 9, 301호

신수범

서울특별시 성동구 사근동9가길 18-36, 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013M3A6B1078875

부처명 과학기술정보통신부(2017Y)

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 원천기술개발사업 / 글로벌프론티어사업 / 하이브리드 인터페이스 기반 미래소재 연구

연구과제명 인터페이스 최적화 맞춤형 rod-shape 이차전지소재 원천 및 상용화기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한양대학교 산학협력단

연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

서로 마주보는 한쌍의 측면들을 구비하는 절연성 다공체;
상기 절연성 다공체의 일측면 상에 위치하는 탄소입자층; 및
상기 절연성 다공체의 타측면 상에 위치하는 무기입자층을 포함하는 양면 코팅된 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 탄소입자층은 그래핀 입자들과 바인더를 구비하는 양면 코팅된 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 탄소입자층 내의 그래핀 입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유되는 양면 코팅된 분리막.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 탄소입자층은 5 내지 30 μm 의 두께를 갖는 양면 코팅된 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 무기입자층은 금속산화물 나노입자들과 바인더를 구비하는 양면 코팅된 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,
상기 무기입자층 내의 금속산화물 나노입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유되는 양면 코팅된 분리막.

청구항 7

제5항에 있어서,
상기 무기입자층은 1 내지 9 μm 의 두께를 갖는 양면 코팅된 분리막.

청구항 8

서로 마주보는 한쌍의 측면들을 구비하는 절연성 다공체를 제공하는 단계;
상기 절연성 다공체의 일측면 상에 탄소입자 슬러리를 코팅하는 단계; 및
상기 절연성 다공체의 타측면 상에 무기입자 슬러리를 코팅하는 단계를 포함하는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 탄소입자 슬러리는 그래핀 입자들, 바인더, 및 극성 비양자성 용매를 함유하는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소입자 슬러리는 상기 용매 1 ml에 대해 상기 그래핀 입자들과 상기 바인더를 1 내지 5 mg의 농도로 함유하는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 무기입자 슬러리는 금속산화물 나노입자들, 바인더, 및 극성 비양자성 용매를 함유하는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 무기입자 슬러리는 상기 용매 1 ml에 대해 상기 금속산화물 나노입자들과 상기 바인더를 1 내지 5 mg의 농도로 함유하는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 13

제9항 또는 제11항에 있어서,

상기 극성 비양자성 용매는 아세톤인 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 탄소입자 슬러리 또는 상기 무기입자 슬러리는 드랍렛 방식을 사용하여 코팅되는 양면 코팅된 분리막 제조방법.

청구항 15

금속 전극인 음극;

양극; 및

상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 양면 코팅된 분리막을 포함하고,

상기 양면 코팅된 분리막은 절연성 다공체, 상기 절연성 다공체가 상기 양극을 바라보는 면 상에 위치하는 탄소 입자층, 및 상기 절연성 다공체가 음극을 바라보는 면 상에 위치하는 무기입자층을 구비하는 금속 이차전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 양극은 황 함유 물질을 양극활물질로서 함유하는 금속 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 이차 전지는 단일 금속 또는 이의 합금을 음극으로 사용하는 전지로서, 금속-공기 전지, 금속-황 전지, 및 금속 이온 전지 등이 있다.

[0003] 이러한 금속 이차 전지에서 단일 금속 또는 이의 합금으로 이루어진 음극 표면 상에는 전지의 구동 과정에서 두꺼운 저항층이 형성되어 충방전 용량이 감소될 수 있고, 금속 전극 표면에 불균일하게 금속이 적층되어 수지상

적층물인 금속 덴드라이트(dendrite)가 형성되고 이 금속 덴드라이트는 분리막을 통과하여 상대 전극에 도달할 수 있어 전지의 단락 또는 폭발을 유발할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 금속 전극 표면 상의 부반응을 억제하고 또한 덴드라이트 발생을 억제할 수 있는 금속 이차전지를 제공함에 있다.

[0005] 본 발명의 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은 양면 코팅된 분리막을 제공한다. 상기 양면 코팅된 분리막은 서로 마주보는 한쌍의 측면들을 구비하는 절연성 다공체, 상기 절연성 다공체의 일측면 상에 위치하는 탄소입자층, 및 상기 절연성 다공체의 타측면 상에 위치하는 무기입자층을 포함한다.

[0007] 상기 탄소입자층은 그래핀 입자들과 바인더를 구비할 수 있다. 상기 탄소입자층 내의 그래핀 입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유될 수 있다. 상기 탄소입자층은 5 내지 30 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[0008] 상기 무기입자층은 금속산화물 나노입자들과 바인더를 구비할 수 있다. 상기 무기입자층 내의 금속산화물 나노입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유될 수 있다. 상기 무기입자층은 1 내지 9 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[0009] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은 양면 코팅된 분리막의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은 서로 마주보는 한쌍의 측면들을 구비하는 절연성 다공체를 제공하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 절연성 다공체의 일측면 상에 탄소입자 슬러리를 코팅한다. 상기 절연성 다공체의 타측면 상에 무기입자 슬러리를 코팅한다.

[0010] 상기 탄소입자 슬러리는 그래핀 입자들, 바인더, 및 극성 비양자성 용매를 함유할 수 있다. 상기 탄소입자 슬러리는 상기 용매 1 ml에 대해 상기 그래핀 입자들과 상기 바인더를 1 내지 5 mg의 농도로 함유할 수 있다. 상기 무기입자 슬러리는 금속산화물 나노입자들, 바인더, 및 극성 비양자성 용매를 함유할 수 있다. 상기 무기입자 슬러리는 상기 용매 1 ml에 대해 상기 금속산화물 나노입자들과 상기 바인더를 1 내지 5 mg의 농도로 함유할 수 있다. 상기 극성 비양자성 용매는 아세톤일 수 있다. 상기 탄소입자 슬러리 또는 상기 무기입자 슬러리는 드랍렛 방식을 사용하여 코팅될 수 있다.

[0011] 상기 기술적 과제를 이루기 위하여 본 발명은 금속 이차전지를 제공한다. 상기 금속 이차전지는 금속 전극인 음극, 양극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이에 배치된 양면 코팅된 분리막을 포함한다. 상기 양면 코팅된 분리막은 절연성 다공체, 상기 절연성 다공체가 상기 양극을 바라보는 면 상에 위치하는 탄소입자층, 및 상기 절연성 다공체가 음극을 바라보는 면 상에 위치하는 무기입자층을 구비한다.

[0012] 상기 양극은 황 함유 물질을 양극활물질로서 함유할 수 있다.

발명의 효과

[0013] 상술한 바와 같이 본 발명에 따르면, 금속 전극을 음극으로 구비하는 금속 이차전지에서 금속 전극을 바라보는 일측면 상에 무기입자층을 구비하는 분리막을 제공하고, 상기 무기입자층은 금속 전극 표면 상의 부반응을 억제하고 또한 덴드라이트 발생을 억제할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 분리막은 양극을 바라보는 타측면 상에 탄소입자층을 더 구비하여, 양극의 전기전도성의 향상시킬 수 있고 또한 전류밀도를 완화시킬 수 있다. 그 결과, 양극활물질의 전기화학적 반응효율 향상과 더불어 양극 활물질의 파괴 또는 이에 따른 성능저하를 예방할 수 있다.

[0015] 이와 더불어, 금속-황 전지에서 상기 탄소입자층과 상기 무기입자층은 폴리설파이드를 잡아둘 수 있어, 폴리설파이드가 금속 전극 측으로 이동하는 셔틀링 효과를 효과적으로 억제할 수 있다.

[0016] 그러나, 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 일 실시예에 따른 양면 코팅 분리막을 나타낸 단면도이다.
- 도 2는 일 실시예에 따른 양면 코팅 분리막을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 이차전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- 도 4는 폴리프로필렌 분리막 표면(b), 그리고 양면 코팅된 분리막 제조에 1에 따른 양면 코팅된 분리막의 그래핀 코팅된 표면(a), Al₂O₃ 코팅된 표면(c), 및 단면(d)을 촬영한 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 이미지들을 나타낸다.
- 도 5는 양면 코팅된 분리막 제조에 1에 따른 양면 코팅된 분리막의 단면을 촬영한 SEM 이미지(a)와 이 단면의 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) 이미지들(b, c)을 나타낸다.
- 도 6은 양면 코팅된 분리막 제조예들 1 내지 3에 따른 양면 코팅된 분리막들의 그래핀 코팅된 표면, 아세틸렌 블랙 코팅된 표면, 및 super-p 코팅된 표면을 촬영한 광학사진들을 나타낸다.
- 도 7은 전지 제조예 1 및 전지 비교예 1에 따른 전지들의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 8 및 도 9는 전지 제조예 2 및 전지 비교예 2에 따른 전지들의 초기 충방전 특성과 사이클 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.
- 도 10 및 도 11은 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 초기 충방전 특성과 사이클 & 쿨롱효율 특성을 각각 나타낸 그래프들이다.
- 도 12a는 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 율속 변화 조건에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이고, 도 12b 및 도 12c는 각각 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 율속 변화 조건에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다.
- 도 13은 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들을 1.9V-2.8V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 1C의 율속으로 100 사이클 구동한 후 측정된 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy) 시험결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 14는 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들을 1.9V-2.8V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 1C의 율속으로 200 사이클 구동한 후 분해하여 회수한 분리막의 표면과 리튬 메탈 음극의 표면을 촬영한 SEM 이미지들과 리튬 메탈 음극 표면의 EDS 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다. 도면들에 있어서, 층이 다른 층 또는 기판 "상"에 있다고 언급되어지는 경우에 그것은 다른 층 또는 기판 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다.
- [0019] 본 명세서에서, 용어 "금속 이차전지"는 금속 또는 금속 합금 전극을 음극으로 구비하며, 상기 음극 상에서는 방전 과정에서 고체 금속이 금속 이온으로 산화되고 충전 과정에서 금속 이온이 고체 금속으로 환원되는 과정을 거칠 수 있다. 상기 금속 이차전지는 알칼리금속이온 전지, 알칼리금속-공기 전지 또는 알칼리금속-황 전지, 구체적으로 리튬이온 전지, 나트륨이온 전지, 칼륨이온전지, 리튬-공기 전지, 나트륨-공기 전지, 칼륨-공기 전지, 리튬-황 전지, 나트륨-황 전지, 또는 칼륨-황 전지일 수 있다. 그러나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 금속 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 휴대용기기에 포함되는 소형 에너지 저장 장치나 하이브리드 자동차, 전기자동차, 방위산업, 우주 및 항공 분야에 사용되는 대형 에너지 저장 장치 등에 사용될 수 있다.
- [0020]
- [0021] 도 1은 일 실시예에 따른 양면 코팅 분리막을 나타낸 단면도이다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 양면 코팅 분리막(20)은 절연성의 다공체(21)를 구비할 수 있다. 절연성의 다공체(21)는 기

본 분리막(bare separator)으로 명명될 수도 있다. 이는 폴리에틸렌, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 필름 또는 이의 적층체이거나 셀룰로오스, 폴리에스테르, 또는 폴리프로필렌을 함유하는 섬유부직포, 또는 다공성 유리 필터일 수 있다. 상기 절연성의 다공체(21)의 두께는 수십 마이크로미터 일 예로서 20 내지 30 μm 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0023] 상기 절연성의 다공체(21)는 다른 면들에 비해 상대적으로 넓은 서로 마주보는 두 개의 측면들을 가질 수 있는데, 이 측면들 중 일측면 상에 탄소입자층(22)이 위치할 수 있다. 이 탄소입자층(22)은 그래핀, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, Super-P, 케첸 블랙, 활성탄 등과 같은 탄소입자를 1종 이상 포함하는 층일 수 있다. 또한, 이 탄소입자층(22)은 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 탄소입자층(22) 내의 바인더는 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP), 키토산, 폴리에틸렌글리콜, 잔탄검, 아라비아검, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT), 폴리스틸렌술포네이트(PSS), PEDOT:PSS, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0024] 상기 탄소입자층(22) 내의 탄소입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유될 수 있다. 이 경우, 상기 바인더 내에 상기 탄소입자들이 분산되거나 상기 바인더가 상기 탄소입자들을 덮도록 배치되기 보다는, 상기 바인더는 상기 탄소입자들 사이의 영역에만 위치하여 이들을 서로 결합하는 역할을 할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄소입자층(22) 내의 탄소입자들과 바인더의 중량비는 2:1 내지 8:1의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 탄소입자층(22)은 마이크로미터 사이즈와 나노미터 사이즈의 다수의 기공을 구비할 수 있다.

[0025] 일 예로서, 상기 탄소입자층(22)은 결정성 탄소 입자인 그래핀을 탄소입자로서 구비할 수 있다. 이 때, 그래핀 입자들의 평균 두께는 0.1 내지 20nm 구체적으로는 1 내지 10 nm, 더 구체적으로는 1 내지 2nm일 수 있고, 또한 상기 그래핀입자들의 평균 폭은 0.1 내지 20 μm , 구체적으로는 1 내지 15 μm , 더 구체적으로는 7 내지 13 μm 일 수 있다. 또한, 그래핀 입자는 1 또는 수개의 원자층을 구비할 수 있고, 일 예로서 약 1 내지 8 개 더 구체적으로는 1 내지 3개의 원자층을 구비할 수 있다. 상기 탄소입자층(22) 내의 바인더는 일 예로서, PVDF일 수 있다. 상기 탄소입자층(22)은 수 내지 수십 마이크로미터 일 예로서, 5 내지 30 μm 구체적으로 10 내지 20 μm 의 두께로 형성될 수 있다.

[0026] 상기 절연성의 다공체(21)의 다른 일측면 상에 무기입자들을 함유하는 무기입자층(23)이 코팅될 수 있다. 상기 무기입자는 금속불화물, 금속산화물, 금속질화물, 금속카바이드, 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 이 때, 무기입자에 함유된 금속은 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Po, Fr, Ra, Ac, Si, P, As, Se 또는 Te일 수 있다. 상기 무기입자는 나노미터의 직경을 갖는 나노무기입자들일 수 있다. 일 예로서, 상기 무기입자들은 금속산화물 일 예로서, 알루미늄 산화물 등의 절연성을 나타내는 금속산화물일 수 있다. 상기 무기입자층(23)은 상기 무기입자들과 더불어 무기입자들 사이를 결합하는 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 무기입자층(23) 내의 바인더는 폴리아크릴산(PAA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌(PVDF-co-HFP), 키토산, 폴리에틸렌글리콜, 잔탄검, 아라비아검, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜)(PEDOT), 폴리스틸렌술포네이트(PSS), PEDOT:PSS, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0027] 상기 무기입자층(23) 내의 무기입자들은 바인더 대비 더 많은 중량으로 함유될 수 있다. 이 경우, 상기 바인더 내에 상기 무기입자들이 분산되거나 상기 바인더가 상기 무기입자들을 덮도록 배치되기 보다는, 상기 바인더는 상기 무기입자들 사이의 영역에만 위치하여 이들을 서로 결합하는 역할을 할 수 있다. 구체적으로, 상기 무기입자층(23) 내의 무기입자와 바인더의 중량비는 2:1 내지 8:1의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 무기입자층(23)은 나노미터 사이즈의 다수의 기공을 구비할 수 있다.

[0028] 일 예로서, 상기 무기입자층(23)은 알루미늄 산화물 나노입자들을 구비할 수 있다. 상기 무기입자층(23) 내의 바인더는 일 예로서, PVDF일 수 있다. 상기 무기입자층(23)은 1 내지 수 마이크로미터 일 예로서, 1 내지 9 μm 구체적으로 2 내지 5 μm 의 두께로 형성될 수 있다.

[0029] 도 2는 일 실시예에 따른 양면 코팅 분리막을 제조하는 과정을 나타낸 개략도이다.

[0030] 도 2를 참조하면, 절연성 다공체(21)를 제공할 수 있다. 상기 절연성 다공체(21)에 대한 구체적 설명은 도 1을 참조하여 설명한 부분을 참고하기로 한다.

[0031] 상기 절연성 다공체(21)의 일측면 상에 탄소입자 슬러리(22a)를 코팅하고 건조할 수 있다. 상기 탄소입자 슬러리(22a)는 탄소입자, 바인더, 및 용매를 함유할 수 있다. 상기 탄소입자와 바인더에 대한 설명은 도 1을 참조

하여 설명한 부분을 참고하기로 한다. 상기 용매는 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent), 일 예로서 끓는점이 낮아 휘발성이 비교적 우수한 아세톤 또는 THF (tetrahydrofuran)일 수 있다. 상기 슬러리 내에서 탄소 입자와 바인더의 중량비는 2:1 내지 8:1의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 슬러리 내에서 탄소입자와 바인더 즉, 용질의 농도는 1 내지 5 mg/ml 일 예로서, 3 내지 4 mg/ml 의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 탄소입자 슬러리(22a)를 코팅하는 방법은 드롭 캐스팅 또는 드랍렛 방식일 수 있다. 이는 스포이드 등의 노즐을 통해 슬러리를 절연성 다공체(21)의 일측면의 다수의 부분 상에 적하시키는 방식으로, 적하된 슬러리로부터 용매가 휘발 또는 건조된 후 탄소입자층(22)이 형성될 수 있다. 이와 같이 드롭 캐스팅등을 사용하면서 용매가 휘발성이 비교적 우수한 아세톤 또는 THF 등을 사용하는 경우 용매의 휘발에 걸리는 시간이 비교적 적어 절연성 다공체(21)의 표면 상에 탄소입자층(22)이 균일하게 배치되면서도 낮은 두께를 가질 수 있다. 또한, 용매가 휘발되면서 탄소입자층(22) 내에 다수의 나노사이즈의 기공들을 형성할 수도 있다. 상기 건조는 진공건조일 수 있다.

[0032] 상기 절연성 다공체(21)의 타측면 상에 무기입자 슬러리(23a)를 코팅하고 건조할 수 있다. 상기 무기입자 슬러리(23a)는 무기입자, 바인더, 및 용매를 함유할 수 있다. 상기 무기입자와 바인더에 대한 설명은 도 1을 참조하여 설명한 부분을 참고하기로 한다. 상기 용매는 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent), 일 예로서 끓는점이 낮아 휘발성이 비교적 우수한 아세톤 또는 THF (tetrahydrofuran)일 수 있다. 상기 슬러리 내에서 무기입자와 바인더의 중량비는 2:1 내지 8:1의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 상기 슬러리 내에서 무기입자와 바인더 즉, 용질의 농도는 1 내지 5 mg/ml 일 예로서, 3 내지 4 mg/ml 의 범위 내에 있을 수 있다. 또한, 무기입자 슬러리(23a)를 코팅하는 방법은 드롭 캐스팅 또는 드랍렛 방식일 수 있다. 이는 스포이드 등의 노즐을 통해 슬러리를 절연성 다공체(21)의 타측면의 다수의 부분 상에 적하시키는 방식으로, 적하된 슬러리로부터 용매가 휘발 또는 건조된 후 무기입자층(23)이 형성될 수 있다. 이와 같이 드롭 캐스팅등을 사용하면서 용매가 휘발성이 비교적 우수한 아세톤 또는 THF 등을 사용하는 경우 용매의 휘발에 걸리는 시간이 비교적 적어 절연성 다공체(21)의 표면 상에 무기입자층(23)이 균일하게 배치되면서도 낮은 두께를 가질 수 있다. 또한, 용매가 휘발되면서 무기입자층(23) 내에 다수의 나노사이즈의 기공들을 형성할 수도 있다. 상기 건조는 진공건조일 수 있다.

[0033] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 금속 이차전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

[0034] 도 3을 참조하면, 금속 이차전지는 양극(10), 음극(30), 및 이들 사이에 개재된 양면 코팅 분리막(20)을 포함한다. 상기 양극(10)과 음극(30) 사이에 전해질(미도시)이 배치 또는 충전될 수 있다. 또한, 상기 양극(10)은 양극 집전체(50) 상에 배치될 수 있고, 상기 음극(30)은 음극 집전체(40) 상에 배치될 수 있다.

[0035] 상기 양극(10)은 금속 이차전지의 구체적 종류에 따라 달라질 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 이차전지가 공기전지인 경우 상기 양극(10)은 양극활물질로 공기를 사용하고, 탄소재, 산소의 산화환원을 위한 촉매, 또는 이들의 조합을 함유할 수 있다. 상기 산소의 산화환원을 위한 촉매는 전이금속, 전이금속 산화물, 또는 전이금속 탄화물일 수 있다. 상기 탄소재는 카본 블랙 (super P, ketjen black 등), 카본나노튜브 (CNT), 흑연 (graphite), 그래핀 (graphene), 다공성 카본 (porous carbon) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전이금속은 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 이리듐(Ir), 코발트(Co), 니켈 (Ni), 철(Fe), 은(Ag), 망간(Mn), 백금(Pt), 금(Au), 니켈(Ni), 구리(Cu), 알루미늄(Al), 크롬(Cr), 티타늄(Ti), 실리콘 (Si), 몰리브덴(Mo) 텅스텐(W) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전이금속산화물은 이산화루테튬(RuO₂), 이산화이리듐(IrO₂), 사산화삼코발트(Co₃O₄), 이산화망간(MnO₂), 이산화세륨(CeO₂), 삼산화이철(Fe₂O₃), 사산화삼철(Fe₃O₄), 일산화니켈(NiO), 산화구리(CuO), 페로브스카이트(perovskite)계 촉매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 전이금속탄화물은 타이타늄카바이드 (TiC), 실리콘카바이드 (SiC), 텅스텐카바이드(WC), 몰리브덴카바이드(Mo₂C)계 촉매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 금속 이차전지가 금속-황 전지인 경우 상기 양극(10)은 양극활물질인 황 함유 물질과 탄소를 함유할 수 있다. 상기 탄소는 도전성 탄소일 수 있고 입자 형태를 가질 수 있으며, 예를 들어, 그래핀(graphene) 또는 탄소 나노튜브(CNT)일 수 있고, 일 예로, 상기 탄소는 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)일 수 있다. 상기 도전성 탄소입자들은 산화처리된 표면 일 예로서, 질산처리된 표면을 가질 수 있다. 상기 황 함유 물질은 황 원소(elemental sulfur), 황화 금속, 황화 고분자(sulfurized polymer), 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물일 수 있고 입자 형태를 가질 수 있다. 황 원소(elemental sulfur)는 구체적으로는 옥타황(octasulfur, S₈)분자 더 구체적으로는 사이클로 옥타황 (cyclo-S₈)분자일 수 있다. 상기 황화 금속은 황화리튬(Li₂S)일 수 있다. 황화 고분자(sulfurized polymer)는 일 예로서, S-PAN(sulfur-polyacrylonitrile), 설퍼-폴리아닐린(sulfur-polyaniline), 설퍼-(1,3-다이이소프로펜일벤젠 폴리비닐리덴 다이클로라이드)(sulfur-(1,3-diisopropenylbenzene

polyvinylidene dichloride)), 설파-(폴리비닐리덴 다이클로라이드-co-폴리아크릴로니트릴)(sulfur-(polyvinylidene dichloride-co-acrylonitrile))일 수 있다.

- [0037] 상기 양극(10)은 적층된 이중 하이드록사이드(Layered Double Hydroxide; LDH) 입자를 더 포함할 수 있다. LDH 입자는 한쌍의 금속하이드록사이드 단위층들(하기 화학식에서, $M_a^{2+} M_b^{3+} (HO^-)_2$) 사이에 중간층을 가지는 결정구조를 나타내고, 이 중간층 내에 물과 같은 중성 분자 및/또는 음이온(하기 화학식에서, X^{n-})이 삽입된 물질이다. 상기 LDH는 $[M_a^{2+} M_b^{3+} (HO^-)_2]^{x+} [(X^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O]^{x-}$ 의 화학식을 가질 수 있다. 이 화학식에서, M_a^{2+} 는 알칼리토금속 또는 전이금속의 2가 이온으로 일 예로서, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} 또는 Zn^{2+} 일 수 있고, M_b^{3+} 는 13족 금속 또는 전이금속의 3가 이온으로 일 예로서, Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} 또는 Ni^{3+} 일 수 있고, X^{n-} 는 CO_3^{2-} , NO_3^{2-} , SO_4^{2-} , Cl^- , OH^- , 또는 S^{2-} 일 수 있고, x는 0.2 내지 0.5일 수 있고, n은 1 또는 2일 수 있고, y는 0.5 내지 4일 수 있다. 일 예로서, 상기 LDH는 $[Mg^{2+} Al^{3+} (HO^-)_2]^{x+} [(NO_3^{2-})_{x/2} \cdot yH_2O]^{x-}$ (x는 1/3)일 수 있다. 상기 LDH는 그의 표면 상에 풍부한 친수성기 그리고 하이드록시기를 가져 효율적으로 설파이드를 수용하고 및 폴리설파이드가 전해액으로 용해되는 것을 억제할 수 있다.
- [0038] 상기 양극(10)은 일 예로서, 탄소나노튜브들이 서로 엮여 형성된 탄소나노튜브 웹 내에 황 함유 입자들과 나아가 LDH 입자들이 고정된, 바인더 없는 프리스탠딩 필름 형태를 가질 수 있다.
- [0039] 한편, 상기 금속 이차전지가 금속 이온 전지인 경우, 상기 양극(40)은 코발트, 망간, 니켈, 철, 또는 이들의 조합과 알칼리 금속과의 복합산화물 또는 복합 인산화물중 1종 이상인 양극 활물질, 도전체인 탄소물질, 및 바인더를 함유할 수 있다.
- [0040] 상기 양극 집전체(50)는 카본 페이퍼(gas diffusion layer), 니켈메시 (Ni mesh), 스테인레스 메시 (Stainless mesh), 니켈 폼 (Ni foam), 글래스 파이버 (glass filter), 카본나노튜브층 또는 그래핀층일 수 있다.
- [0041] 상기 음극(30)은 금속 전극이고, 상기 금속 전극은 알칼리 금속 전극 또는 알칼리 금속 합금 전극, 일 예로서, 리튬 전극, 나트륨 전극, 또는 칼륨 전극, 또는 이들 중 어느 하나의 합금 전극일 수 있다. 일 예로, 상기 음극(30)은 리튬 포일, 나트륨 포일, 또는 칼륨 포일일 수 있다.
- [0042] 상기 양극(10)과 음극(30) 사이에서 상기 양면 코팅 분리막(20)의 기공내에 충전된 전해질은 비수계 전해질 용액일 수 있다. 비수계 전해질 용액은 전해질과 매질을 구비하는데, 전해질은 알칼리 금속염일 수 있다. 알칼리 금속염 중 리튬염은 리튬퍼클로로레이트(LiClO₄), 리튬테트라플루오르보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오르포스페이트(LiPF₆), 리튬트리플루오르메탄설포네이트(LiCF₃SO₃), 리튬헥사플루오르아세네이트(LiAsF₆), 리튬트리플루오르메탄설포닐이미드(Li(CF₃SO₂)₂N, LiTFSI), LiNO₃ (Lithium nitrate), LiBr (Lithium bromide), LiI(Lithium iodide), 또는 이들의 조합일 수 있다. 알칼리 금속염 중 나트륨염은 NaClO₄, NaPF₆, NaAsF₆, NaSbF₆, NaBF₄, NaCF₃SO₃, NaN(SO₂CF₃)₂, NaAlCl₄ 등일 수 있다. 상기 매질은 TEGDME(tetraethyleneglycol dimethylether), DME (dimethoxyethane), DEGDM (diethyleneglycol dimethylether), 다이옥솔란(dioxolane), DMSO (dimethylsulfoxide), DMA (N,N-dimethylacetamide), DMF (dimethylformamide), ACN (Acetonitrile), PC (propylene carbonate) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0043] 상기 양면 코팅 분리막(20)은 도 1 및 도 2를 참조하여 설명한 것으로서, 절연성의 다공체(21)의 일측면 상에 탄소입자층(22) 다른 일측면 상에 무기입자층(23)이 형성된 것일 수 있다. 이 때, 탄소입자층(22)은 양극(10)을 바라보도록 배치되고, 무기입자층(23)은 음극(30)을 바라보도록 배치될 수 있다.
- [0044] 상기 양극(10) 상에 위치하는 상기 탄소입자층(22)은 높은 이온 및 전자전도도를 나타내어, 알칼리금속이온 전달을 향상시키고 또한 양극(10) 내에 발생할 수 있는 전류집중을 완화할 수 있다. 이에 따라, 금속이온전지에서 양극활물질의 파괴 또는 성능저하를 완화할 수 있다. 이와 더불어서, 상기 탄소입자층(22)은 금속-황 전지에서 황의 전기화학적 반응효율을 향상시킴과 더불어 폴리설파이드가 음극(40) 측으로 이동하는 셔틀링 효과를 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 음극(40) 상에 위치하는 무기입자층(23)은 폴리설파이드가 음극(40) 측으로 이동하는 셔틀링 효과를 억제할 수 있음과 더불어서, 적절한 강성을 나타내어 금속 전극인 음극(40) 상에 전지 구동과정에서 생성되기 쉬운 금속덴드라이트가 성장되는 것을 물리적으로 억제할 수 있어 금속덴드라이트로 인

한 전지 내부 단락을 억제할 수 있다.

- [0045] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0046] <양면 코팅된 분리막 제조예 1>
- [0047] 그래핀(두께 1.6nm) 45 mg과 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF, Arkema) 11.3 mg (질량비 약 4:1)을 아세톤 15 ml에 첨가하고 2시간 동안 소닉케이션을 통해 혼합하여 그래핀 슬러리를 얻었다.
- [0048] Al₂O₃ 나노파우더(Aldrich, USA) 45 mg과 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF, Arkema) 11.3 mg (질량비 약 4:1)을 아세톤 15 ml에 첨가하고 2시간 동안 소닉케이션을 통해 혼합하여 Al₂O₃ 슬러리를 얻었다.
- [0049] 상기 Al₂O₃ 슬러리를 드랍렛 (또는 드랍-캐스팅) 방식을 사용하여 폴리프로필렌 분리막(Celgard 2400, USA)의 일면 상에 코팅하였다. 상기 폴리프로필렌 분리막의 다른면 상에 상기 그래핀 슬러리를 드랍렛 (또는 드랍-캐스팅) 방식을 사용하여 코팅하였다. 이 후, 서로 마주보는 양면 상에 Al₂O₃ 슬러리와 그래핀 슬러리가 각각 코팅된 상기 폴리프로필렌 분리막을 80℃에서 12시간 동안 진공건조시켜 잔존 용매를 제거하였다. 이 때, Al₂O₃과 그래핀의 면적질량로딩량들(areal mass loadings)은 각각 0.15 mg/cm² 및 0.14 mg/cm²이었다.
- [0050] <양면 코팅된 분리막 제조예 2>
- [0051] 그래핀 대신에 아세틸렌 블랙을 사용한 것을 제외하고는 양면 코팅된 분리막 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양면 코팅된 분리막을 제조하였다.
- [0052] <양면 코팅된 분리막 제조예 3>
- [0053] 그래핀 대신에 super-p를 사용한 것을 제외하고는 양면 코팅된 분리막 제조예 1과 동일한 방법을 사용하여 양면 코팅된 분리막을 제조하였다.
- [0054] <양극 제조예 1 : CNT-S 캐소드>
- [0055] 황과 카본나노튜브를 1:1로 섞어 물 200 ml에 넣고 소닉케이션을 진행하여 고르게 분산시켰다. 이후 여과지를 이용하여 분산된 황-카본나노튜브 복합체를 필터링한 후 얻어진 전극을 하루 동안 진공건조 시켜 잔존 용매를 제거하였다.
- [0056] <양극 제조예 2 : carbon-Spolymer/PAA 캐소드>
- [0057] 황화고분자(황-폴리아크릴로니트릴), super-p, 및 폴리아크릴산 바인더를 80 : 10: 10의 중량비율로 에탄올을 용매 내에서 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 이어서 제조된 슬러리를 알루미늄 포일에 코팅하고, 24 시간동안 진공 건조시켜 잔존 용매를 제거하였다.
- [0058] <양극 제조예 3 : 프리스탠딩 MgAl-LDH@CNT-S 캐소드>
- [0059] 3 mmol의 Mg(NO₃)₂ · 6H₂O, 1 mmol의 Al(NO₃)₃ · 9H₂O 및 0.16 mol의 우레아 (Junsei Chemical, Japan)를 200 ml의 탈이온수에 용해시켜 용액 1을 얻었다. 상기 우레아는 염기로 사용되었고 100 ℃에서 물의 존재하에 쉽게 가수분해되어 (NH₄)₂CO₃를 생성한다. 한편, 질산을 사용하여 기능화된 탄소나노튜브(MWCNT) 0.2 g을 10 ml의 이소프로판올 용액에 초음파 분산시켜 용액 2를 얻었다. 용액 2를 교반되고 있는 용액 1에 1시간 동안 적가하고, 얻어진 혼합물을 4 시간 동안 계속 교반하면서 100℃에서 환류시켰다. 침전 생성물을 여과하고, 탈이온수로 세척하여 미반응 된 반응물을 제거하고, 진공 오븐에서 80 ℃에서 24시간 동안 건조시켜 MVCNT에 접목된 마이크로 스케일의 MgAl-LDH (Layered Double Hydroxide) 복합체를 얻었다. 얻어진 MgAl-LDH@CNT 복합체에 추가적인 MWCNT 및 원소 황 분말을 추가하여 프리스탠딩(freestanding) MgAl-LDH@CNT-S 전극을 제조하였다. MgAl-LDH@CNT-S 전극에서 MgAl-LDH : CNT : 원소 황(S8)은 4.5 wt% : 40.5 wt% : 55 wt% 이었다. 프리스탠딩 MgAl-LDH@CNT-S 캐소드를 진공 오븐에서 80 ℃에서 12 시간 동안 건조시켰다.
- [0060] <전지 제조예 1>
- [0061] 양극 제조예 1에서 얻어진 황 함유량이 5mg/cm² 인 CNT-S 양극 시트와 리튬 금속 호일을 3cm x 5cm의 크기로 자른 후 총 8장 씩 사용하여 적층된 파우치 셀 형태의 리튬-황 전지를 제조하였다. 이 때, 양극과 음극 사이에

상기 양면 코팅된 분리막 제조에 1에서 얻어진 양면 코팅된 분리막을 그래핀층이 양극을 향하고 Al_2O_3 층이 음극을 향하도록 배치시켰고, 전해액으로 1:1 (v/v)의 비율을 갖는 1,3-다이옥솔란(1,3-dioxolane) 및 1,2-다이메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane)의 혼합용매 내에 1M의 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide)와 0.8M의 $LiNO_3$ 가 용해된 전해액을 사용하였다.

- [0062] <전지 제조예 2>
- [0063] 양극 제조예 2에서 얻어진 황 함유량이 $3mg/cm^2$ 인 양극과 리튬 금속 호일을 3cm x 5cm의 크기로 자른 후 2장씩 사용하여 적층된 파우치 셀 형태의 리튬-황 전지를 제조한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 전지를 제조하였다.
- [0064] <전지 제조예 3>
- [0065] 양극 제조예 3에서 얻어진 프리스탠딩 MgAl-LDH@CNT-S를 10 mm의 직경을 갖는 디스크 형태로 잘라 양극을 얻었다. 이 양극 내 황 질량 로딩은 $4.0 \sim 4.5 mg/cm^2$ 였다. 리튬 금속 포일을 음극으로 사용하였다. 1:1 (v/v)의 비율을 갖는 1,3-다이옥솔란(1,3-dioxolane) 및 1,2-다이메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane)의 혼합용매 내에 1M의 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide)와 0.8M의 $LiNO_3$ 가 용해된 전해액을 얻었다. 상기 양극과 음극 사이에 상기 양면 코팅된 분리막 제조예 1에서 얻어진 양면 코팅된 분리막을 그래핀층이 양극을 향하고 Al_2O_3 층이 음극을 향하도록 배치시키고 상기 전해액을 주입하여 코인셀(CR2032)을 구성하였다. 전지의 제조는 Ar로 채워진 건조 박스 (MBRAUN) 내에서 수행되었다.
- [0066] <전지 비교예 1>
- [0067] 상기 양면 코팅된 분리막 제조예 1에서 얻어진 양면 코팅된 분리막이 아닌 코팅되지 않은 폴리프로필렌 분리막 (Celgard 2400, USA)을 분리막으로 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [0068] <전지 비교예 2>
- [0069] 상기 양면 코팅된 분리막 제조예 1에서 얻어진 양면 코팅된 분리막이 아닌 코팅되지 않은 폴리프로필렌 분리막 (Celgard 2400, USA)을 분리막으로 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 2과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [0070] <전지 비교예 3>
- [0071] 상기 양면 코팅된 분리막 제조예 1에서 얻어진 양면 코팅된 분리막이 아닌 코팅되지 않은 폴리프로필렌 분리막 (Celgard 2400, USA)을 분리막으로 사용한 것을 제외하고는 전지 제조예 3과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.
- [0072] 도 4는 폴리프로필렌 분리막 표면(b), 그리고 양면 코팅된 분리막 제조예 1에 따른 양면 코팅된 분리막의 그래핀 코팅된 표면(a), Al_2O_3 코팅된 표면(c), 및 단면(d)을 촬영한 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 이미지들을 나타낸다.
- [0073] 도 4를 참조하면, 시판 폴리프로필렌 분리막(b)의 표면은 균일한 서브 마이크로미터 다공성을 보였다. 그래핀 코팅된 표면(a)과 Al_2O_3 코팅된 표면(c)을 촬영한 SEM 이미지는 조밀한 그래핀과 Al_2O_3 분말이 폴리프로필렌 분리막의 양측면을 각각 덮는 것을 보여준다. 또한, 양면 코팅된 분리막의 단면(d)은 그래핀층과 Al_2O_3 층이 각각 약 $15 \mu m$ 와 $3 \mu m$ 의 두께들로 형성된 것을 보여준다. 따라서, 양면 코팅된 분리막 ($27 \mu m$ 의 폴리프로필렌층 포함)은 전체적으로 약 $45 \mu m$ 두께를 나타내었다.
- [0074] 도 5는 양면 코팅된 분리막 제조예 1에 따른 양면 코팅된 분리막의 단면을 촬영한 SEM 이미지(a)와 이 단면의 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectrometer) 이미지들(b, c)을 나타낸다.
- [0075] 도 5를 참조하면, 다공성 폴리프로필렌층의 양측면에 그래핀층과 Al_2O_3 나노파우더층이 각각 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0076] 도 6은 양면 코팅된 분리막 제조예들 1 내지 3에 따른 양면 코팅된 분리막들의 그래핀 코팅된 표면, 아세틸렌

블랙 코팅된 표면, 및 super-p 코팅된 표면을 촬영한 광학사진들을 나타낸다.

- [0077] 도 6을 참조하면, 그래핀 코팅 표면은 그래핀이 균일하게 코팅된 것으로 확인되나, 아세틸렌 블랙 또는 super-p 는 균일하게 코팅되지 않은 것으로 나타났다. 이는 그래핀 입자가 평판상의 형태를 가짐에 따른 것으로 추정되었다.
- [0078] 도 7은 전지 제조에 1 및 전지 비교예 1에 따른 전지들의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다. 초기 충방전 특성은 30°C의 온도 및 1.9V-2.6V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.1C의 율속 조건에서 측정하였다. 본 명세서 내 실험예들에서 율속은 황의 이론용량(1675 mAh/g)을 기준으로 하였다.
- [0079] 도 7을 참조하면, 양면 코팅된 분리막을 사용한 전지 제조에 1에 따른 전지는 코팅되지 않은 분리막을 사용한 전지 비교예 1에 따른 전지에 비해 초기 용량이 향상된 것을 알 수 있다. 이는 전지 제조에 1에서 사용된 양면 코팅된 분리막의 양극을 바라보는 면 상에 코팅된 그래핀층이 양극의 전기적 전도성을 향상시켜 황의 전기화학적 반응효율을 향상시킨 것에 기인하는 것으로 풀이할 수 있다.
- [0080] 도 8 및 도 9는 전지 제조에 2 및 전지 비교예 2에 따른 전지들의 초기 충방전 특성과 사이클 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 초기 충방전 특성은 30°C의 온도에서 1V-3V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.1C의 율속 조건에서 측정하였고, 사이클 특성은 율속을 0.5C로 달리한 것만 제외하고는 충방전 특성 측정 조건과 동일한 조건에서 측정하였다.
- [0081] 도 8을 참조하면, 초기 용량의 경우 전지 제조에 2와 전지 비교예 2에서 큰 차이는 없었으나 충/방전 효율이 소폭 차이가 나타났다.
- [0082] 도 9를 참조하면, 고율 (0.5 C)에서의 용량은 전지 제조에 2가 더욱 높았으며, 사이클이 진행된 이후 수명 특성 역시 전지 제조에 2가 더 우수하게 나타났다.
- [0083] 도 10 및 도 11은 전지 제조에 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 초기 충방전 특성과 사이클 & 쿨롱효율 특성을 각각 나타낸 그래프들이다. 초기 충방전 특성은 30°C의 온도 및 1.9V-2.8V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.1C의 율속 조건에서 측정하였고, 사이클 특성은 율속을 1C로 달리한 것만 제외하고는 충방전 특성 측정 조건과 동일한 조건에서 측정하였다.
- [0084] 도 10을 참조하면, 양면 코팅된 분리막을 사용한 전지 제조에 3에 따른 전지는 코팅되지 않은 분리막을 사용한 전지 비교예 3에 따른 전지에 비해 초기 용량이 향상된 것을 알 수 있다. 이는 전지 제조에 3에서 사용된 양면 코팅된 분리막의 양극을 바라보는 면 상에 코팅된 그래핀층이 양극의 전기적 전도성을 향상시켜 황의 전기화학적 반응효율을 향상시킨 것에 기인하는 것으로 풀이할 수 있다.
- [0085] 도 11을 참조하면, 고율 (1 C)에서 200 사이클 동안 전지를 구동한 결과, 양면 코팅된 분리막을 사용한 전지 제조에 3에 따른 전지는 코팅되지 않은 분리막을 사용한 전지 비교예 3에 따른 전지에 비해 수명특성 및 쿨롱효율 특성이 매우 우수한 것을 알 수 있다.
- [0086] 도 12a는 전지 제조에 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 율속 변화 조건에서의 사이클 특성을 나타낸 그래프이고, 도 12b 및 도 12c는 각각 전지 제조에 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들의 율속 변화 조건에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프들이다. 이는 30°C의 온도 및 1.9V-2.8V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 3C, 및 5C의 율속 조건에서 측정하였다.
- [0087] 도 12a, 도 12b, 및 도 12c를 참조하면, 양면 코팅된 분리막을 사용한 전지 제조에 3에 따른 전지는 코팅되지 않은 분리막을 사용한 전지 비교예 3에 따른 전지에 비해 율속 변화 조건에서의 사이클 특성 및 충방전 특성이 모두 우수한 것으로 나타났다.
- [0088] 도 13은 전지 제조에 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들을 1.9V-2.8V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 1C의 율속으로 100 사이클 구동한 후 측정된 전기화학 임피던스 분광(electrochemical impedance spectroscopy) 시험결과를 나타내는 그래프이다.
- [0089] 도 13을 참조하면, 양면 코팅된 분리막을 사용한 전지 제조에 3에 따른 전지는 코팅되지 않은 분리막을 사용한 전지 비교예 3에 따른 전지에 비해 낮은 저항을 나타낸 것을 알 수 있다. 이는 분리막의 일면 상에 코팅된 그래핀층이 전해질, 황 양극, 및 분리막 사이의 계면 전하 전달을 향상시키기 때문으로 풀이되었다. 나아가, 분

리막의 일면 상에 코팅된 그래핀층과 다른 일면 상에 코팅된 Al_2O_3 층은 리튬 폴리설파이드를 잡아두는 역할을 하여 음극 상에 황 화학종의 축적을 억제하며, 또한 전기화학적 키네틱(kinetics)을 향상시킬 수 있다.

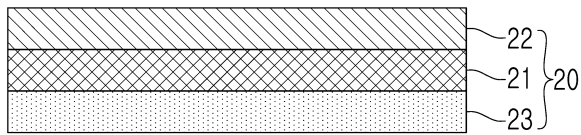
[0090] 도 14는 전지 제조예 3 및 전지 비교예 3에 따른 전지들을 1.9V-2.8V (vs. Li/Li^+)의 전압범위에서 1C의 율속으로 200 사이클 구동한 후 분해하여 회수한 분리막의 표면과 리튬 메탈 음극의 표면을 촬영한 SEM 이미지들과 리튬 메탈 음극 표면의 EDS 이미지를 나타낸다.

[0091] 도 14를 참조하면, 전지 비교예 3의 전지에 구비되었던 코팅되지 않은 폴리프로필렌 분리막의 리튬 메탈을 향한 표면은 녹아내리고 기공들이 막힌 것을 알 수 있다(특히 점선 안쪽 영역). 반면, 전지 제조예 3의 전지에 구비되었던 양면 코팅 분리막의 Al_2O_3 층으로 코팅된 면은 거의 손상되지 않은 것을 알 수 있다. 또한, 전지 비교예 3의 전지에 구비되었던 리튬 메탈 음극 표면 상에는 황이 축적되고 또한 덴드라이트들이 성장되어 매우 거친 표면을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나, 전지 제조예 3의 전지에 구비되었던 리튬 메탈 음극 표면 상에는 축적된 황의 양이 적고 또한 비교적 평탄한 표면을 나타내어 덴드라이트들의 성장이 억제된 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터, 양면 코팅 분리막의 양측면들 상에 각각 코팅된 그래핀층과 Al_2O_3 층은 폴리설파이드가 음극 쪽으로 넘어가는 것을 억제하고 또한 Al_2O_3 층은 전지 구동 과정에서 리튬 메탈 음극 상에 형성될 수 있는 덴드라이트의 생성을 억제하는 것을 알 수 있다. 이는 도 11에서 보여준 수명특성의 향상을 뒷받침할 수 있다.

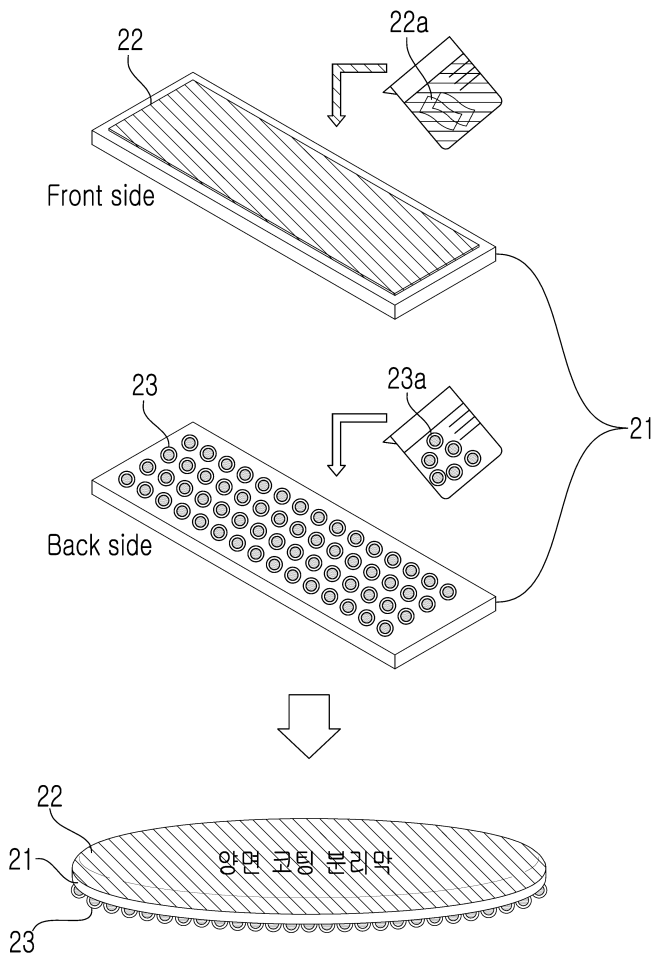
[0092] 이상, 본 발명을 바람직한 실시예를 들어 상세하게 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 본 발명의 기술적 사상 및 범위 내에서 당 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의하여 여러가지 변형 및 변경이 가능하다.

도면

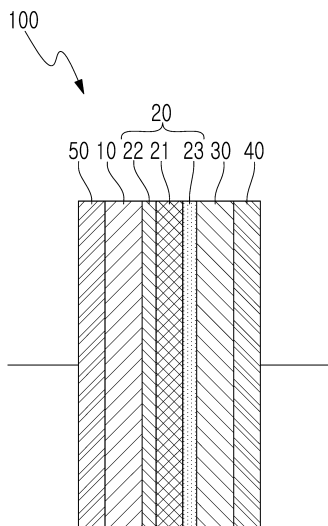
도면1



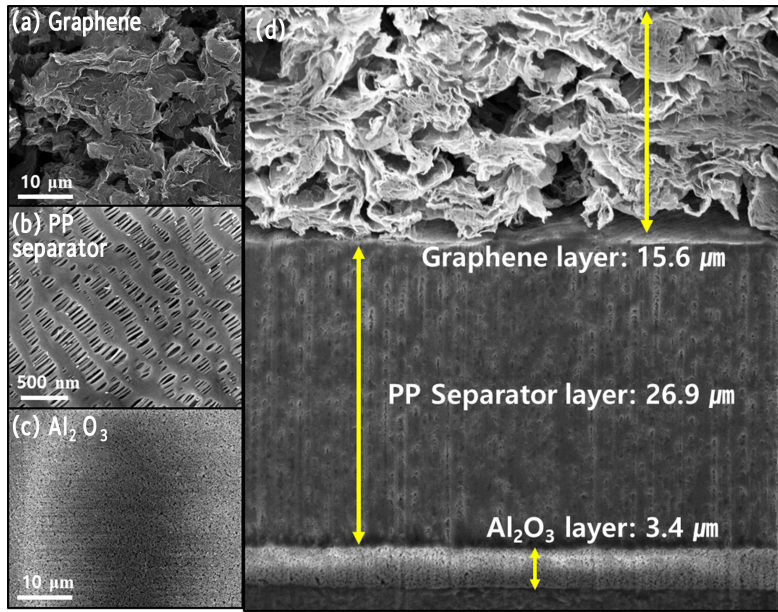
도면2



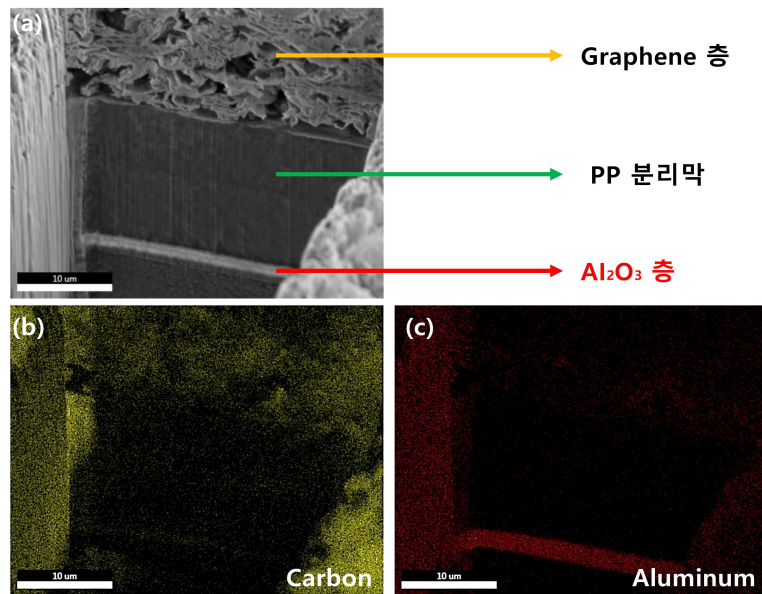
도면3



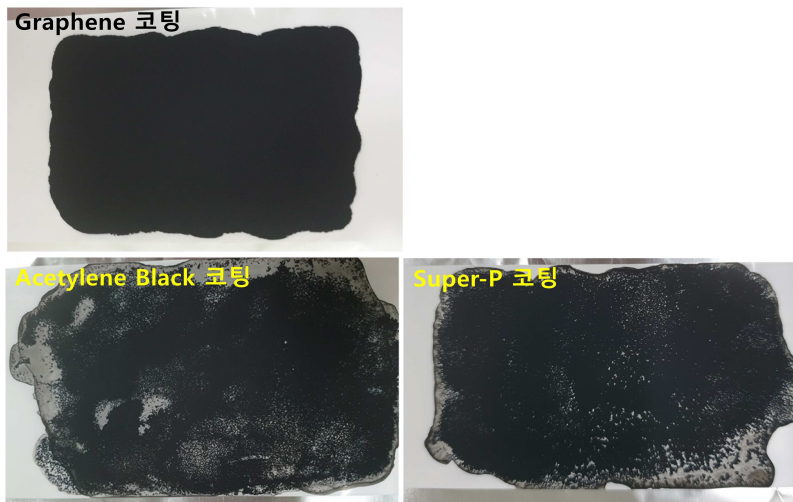
도면4



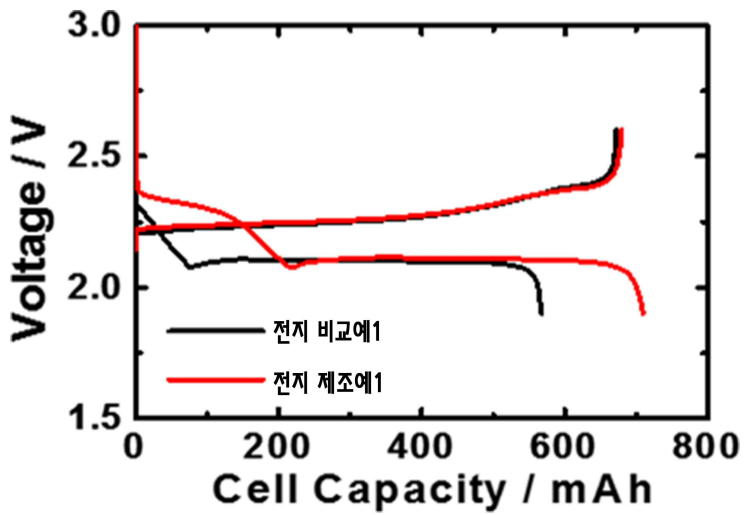
도면5



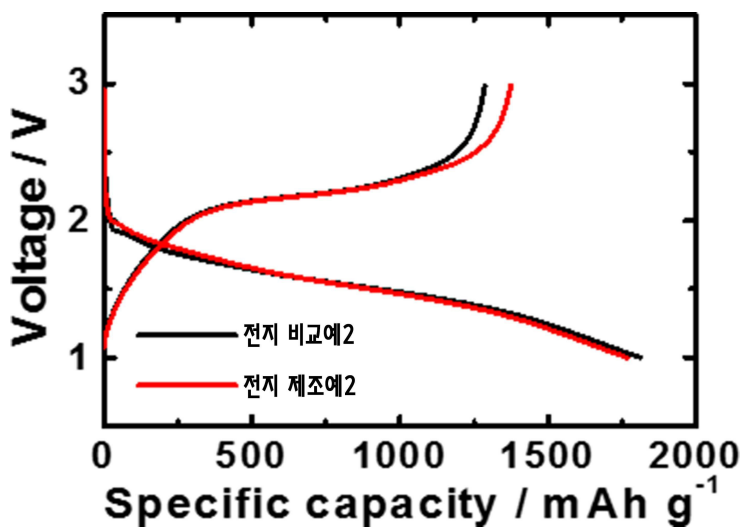
도면6



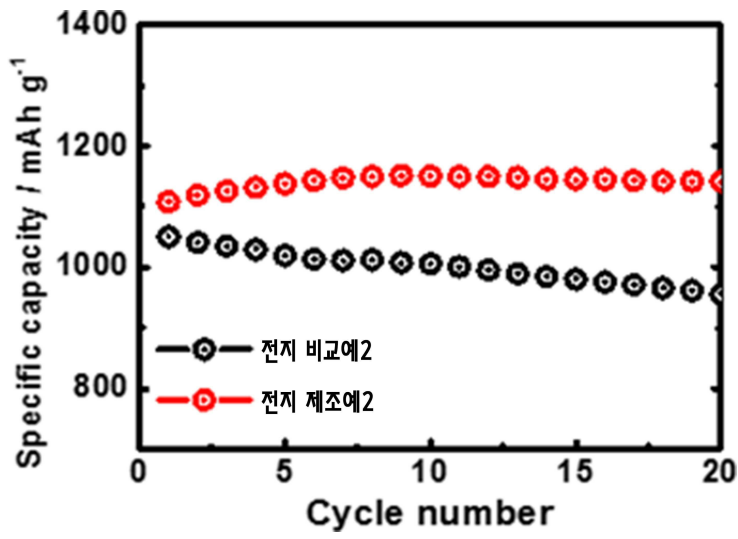
도면7



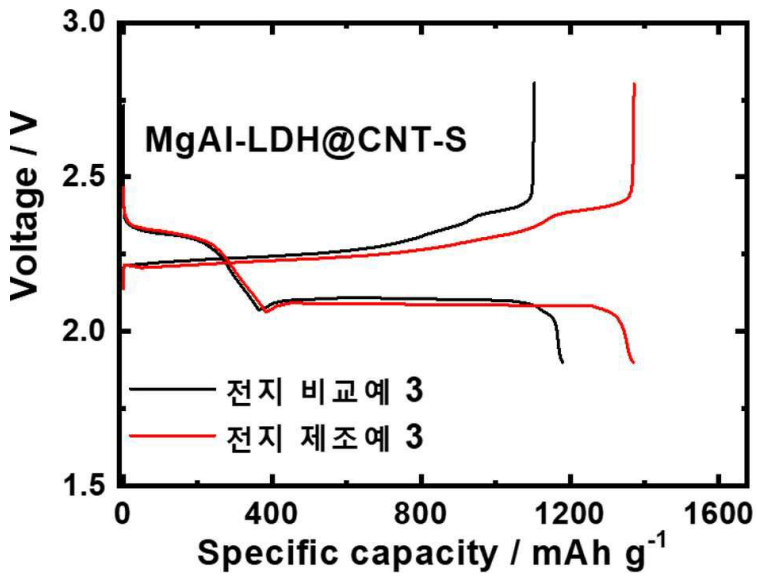
도면8



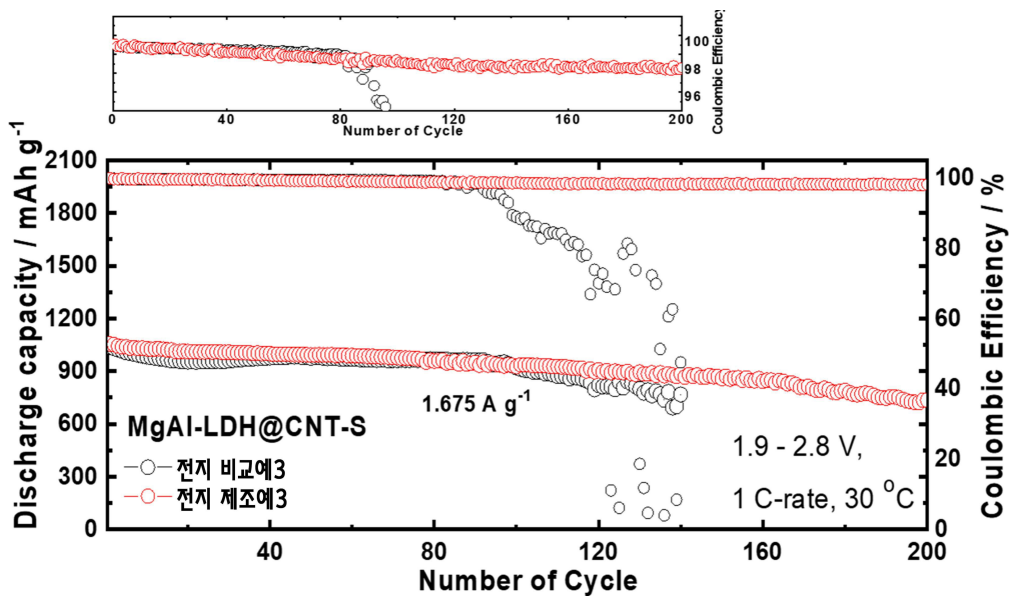
도면9



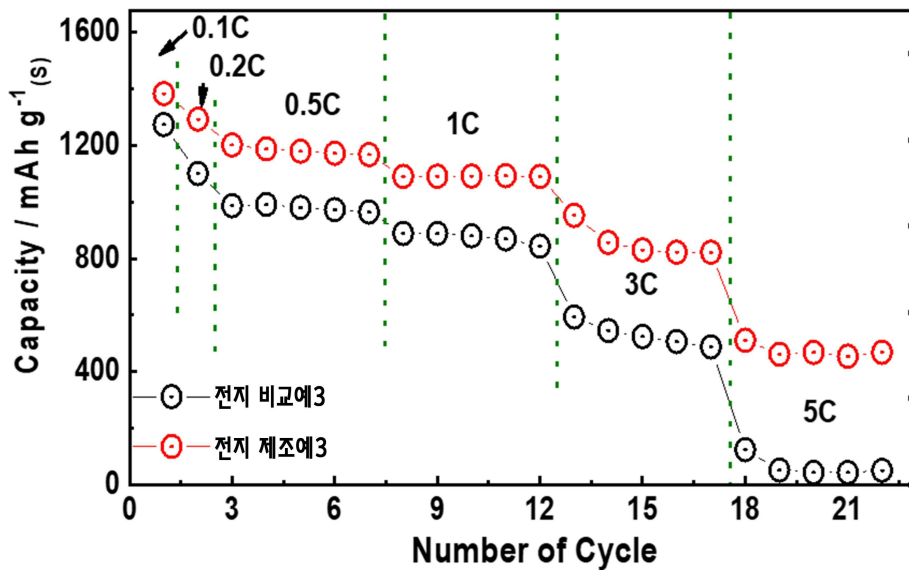
도면10



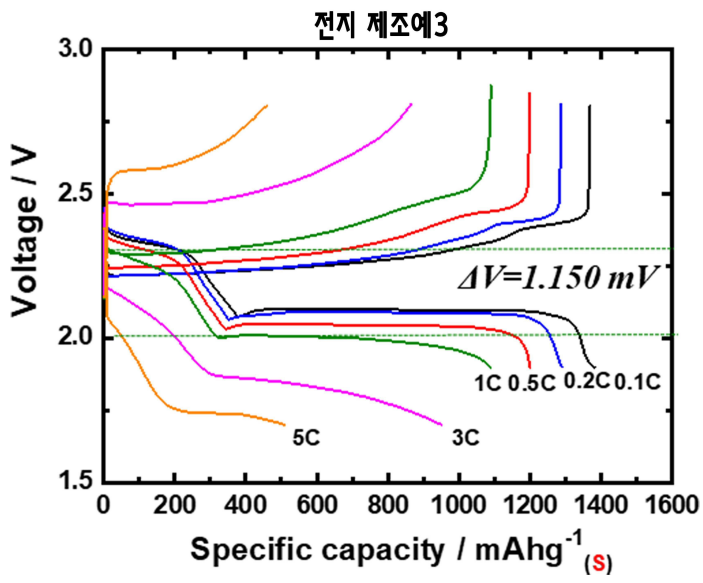
도면11



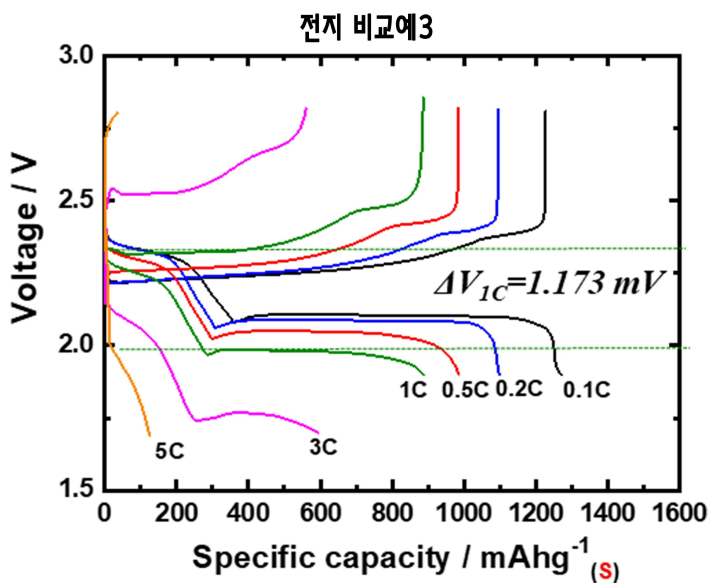
도면12a



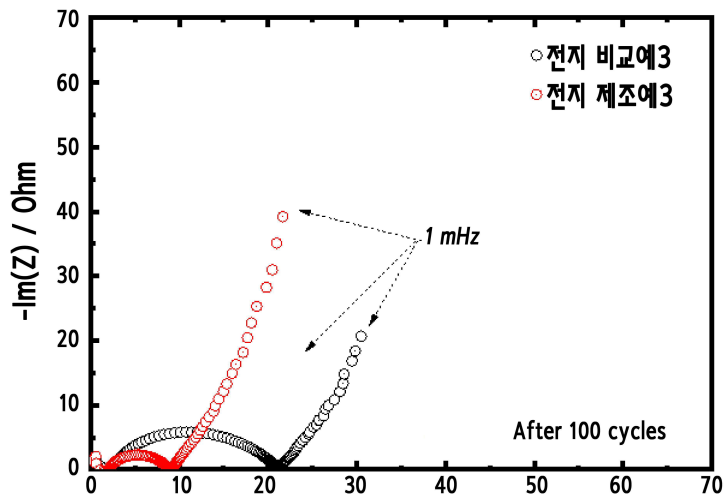
도면12b



도면12c



도면13



도면14

