



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월10일
(11) 등록번호 10-2372086
(24) 등록일자 2022년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 50/409 (2021.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 12/08 (2015.01) HO1M 4/13 (2010.01)
HO1M 50/40 (2021.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 50/446 (2021.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0034542
(22) 출원일자 2015년03월12일
심사청구일자 2020년03월10일
(65) 공개번호 10-2016-0075292
(43) 공개일자 2016년06월29일
(30) 우선권주장
1020140184964 2014년12월19일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120124239 A*
JP2006059698 A*
JP2012054071 A*
US20120077893 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
삼성전자주식회사
경기도 수원시 영통구 삼성로 129 (매탄동)
(72) 발명자
최원성
경기도 용인시 기흥구 삼성2로 95, 기숙사 B202 (농서동)
임동민
서울특별시 서초구 신반포로 9, 99동 402호 (반포동, 주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 33 항

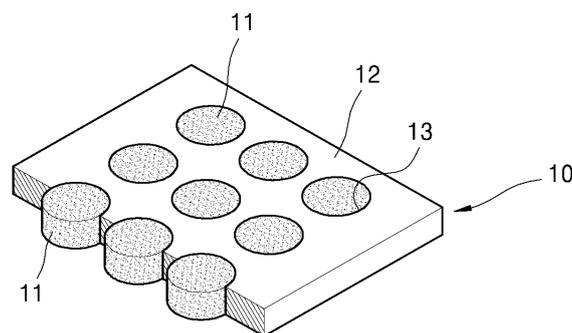
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 복합막, 그 제조방법, 이를 포함한 음극 구조체 및 리튬이차전지

(57) 요약

복수개의 관통홀(through hole)을 갖는 유기막 및 상기 관통홀에 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하되, 상기 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에는 소수성 코팅막이 형성된 복합막, 그 제조방법, 이를 포함하는 음극 구조체 및 상기 음극 구조체를 포함하는 리튬이차전지 및 리튬공기전지가 개시된다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 50/403 (2021.01)

(72) 발명자

권순철

경기도 화성시 영통로27번길 53, 203동 1102호 (반월동, 신영통현대2차아파트)

김성철

경기도 고양시 일산동구 강송로 196, 111동 903호 (마두동, 강촌마을1단지아파트)

김태영

서울특별시 서초구 서초중앙로24길 33, 101동 1002호 (서초동, 서초교대e편한세상)

명세서

청구범위

청구항 1

복수개의 관통홀(through hole)을 갖는 유기막 및 상기 관통홀에 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하되, 상기 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에는 소수성 코팅막이 형성되며, 상기 이온 전도성 무기 입자는 입자간 경계가 없는 단일입자이며, 각 단일입자가 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 노출된 구조를 갖는 복합막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 복합막의 표면에 노출되지 않은 이온 전도성 무기물 입자의 일 면에는 소수성 코팅막이 형성된 복합막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 복합막의 표면이, 연속적인 유기막 내에 이온 전도성 무기물 입자가 불연속적으로 배치된 해도(sea-island) 구조를 포함하는 복합막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 복합막의 단면 (cross section)이, 유기막과 이온전도성 무기물 입자가 교대로 정렬된 구조(alternately aligned structure)를 포함하는 복합막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 유기막 내에 매립된 이온 전도성 무기물 입자가 단일층(monolayer)으로 배치되는 복합막.

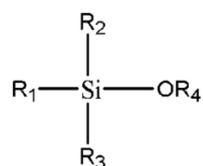
청구항 6

제1항에 있어서, 상기 유기막이 호모중합체, 블록공중합체 및 랜덤공중합체 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 고분자막인 복합막.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 소수성 코팅막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 축합(condensation) 반응 생성물을 포함하는 복합막:

[화학식 1]



상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C3-C20 헤테로아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로고리기 또는 할로젠 원자이고, R₄는 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기이다.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 이소부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, n-옥타데실트리에톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란 및 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상인 복합막.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 축합 반응 생성물의 함량은 이온 전도성 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 30 중량부인 복합막.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자의 함량은 복합막 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부인 복합막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자는 유리질(glassy) 활성 금속 이온 전도체, 비정질(amorphous) 활성 금속 이온 전도체, 세라믹 활성 금속 이온 전도체, 및 유리-세라믹(glass-ceramic) 활성 금속 이온 전도체 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물인 복합막.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자는 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT), HfO_2 , $SrTiO_3$, SnO_2 , CeO_2 , Na_2O , MgO , NiO , CaO , BaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란타니타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $SiS_2(Li_xSi_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 클래스, $P_2S_5(Li_xP_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 클래스, Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_2CO_3 , $LiAlO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($M = Te, Nb$, 또는 Zr)중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물인 복합막.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자가 LTAP(Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P₃O₁₂) 또는 Li₂O-Al₂O₃-SiO₂-P₂O₅-TiO₂-GeO₂ 계 세라믹스인 복합막

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 유기막은 수분 및 기체 배리어 특성을 갖는 고분자를 함유하는 복합막.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 유기막은 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물(polymerizable non-aqueous floating compound)의 중합 생성물 또는 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물과 3개 또는 4개의 티올기를 갖는 폴리티올의 중합 생성물을 포함하는 복합막.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 유기막은 i)다관능성 아크릴계 모노머 및 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머의 중합 생성물 또는

ii)다관능성 아크릴계 모노머 및 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머와 3개 또는 4개의 티올기를 갖는 폴리티올의 중합 생성물을 포함하는 복합막.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 다관능성 모노머가 디우레탄 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디우레탄 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트(neopentyl glycol diacrylate), 3'-아크릴옥시-2',2'-디메틸프로필 3-아크릴옥시-2,2-디메틸프로피오네이트(3'-acryloxy-2',2'-dimethylpropyl 3-acryloxy-2,2-dimethylpropionate), 비스페놀 A 아크릴레이트(bisphenol A diacrylate) 및 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온(1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-trione) 중에서 선택된 하나 이상인 복합막.

청구항 19

제17항에 있어서,

상기 폴리티올이 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트){Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)}, 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트){Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)}, 4-메르캅토메틸-3,6-디티아-1,8-옥탄디티올(4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol) 및 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트)(Pentaerythritol Tetrakis(2-mercaptoacetate)), 트리메틸올프로판 트리스(2-메르캅토아세테이트) 중에서 선택된 하나 이상인 복합막.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경이 1 내지 300 μ m인 복합막.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 복합막의 기체 투과도가 10^{-3} 내지 $1,000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ 인 복합막.

청구항 22

제1항에 있어서,

상기 복합막에서 이온 전도성 무기물 입자의 노출면적이 복합막 총면적을 기준으로 하여 30 내지 80%인 복합막.

청구항 23

제1항에 있어서,

상기 소수성 코팅막의 두께가 1 내지 100nm인 복합막.

청구항 24

중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물과 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 물에 띄우는 제1단계;

상기 결과물을 교반하는 제2단계;

상기 결과물로부터 용매를 제거하는 제3단계; 및

중합반응을 실시하는 제4단계를 포함하여 제1항 내지 제9항 및 제11항 내지 제23항 중 어느 한 항의 복합막을 제조하는 복합막의 제조방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 제2단계가 에어 블로잉(air blowing)을 실시하는 복합막의 제조방법.

청구항 26

제24항에 있어서, 상기 제1단계가

a-1) 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물 중 일부를 물에 띄우는 제1플로팅 캐스팅 (floating casting) 단계;

a-2) 상기 결과물에, 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 제공하여 물에 상기 이온 전도성 무기물 입자를 띄우는 제2플로팅 캐스팅 단계; 및

a-3) 상기 결과물에, 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물의 나머지를 물에 띄우는 제3 플로팅 캐스팅 단계;를 포함하는 복합막의 제조방법.

청구항 27

제24항에 있어서,

상기 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물이,

i) 다관능성 아크릴계 모노머와 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머 또는

ii) 다관능성 아크릴계 모노머와 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머와 3개 또는 4개의 티올기를 갖는 폴리티올의 혼합물인 복합막의 제조방법.

청구항 28

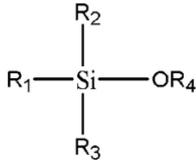
제24항에 있어서,

상기 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자는

b-1) 이온 전도성 무기물 입자 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응하는 단계; 및

b-2) 상기 반응 결과물을 세정 및 건조하는 단계를 거쳐 제조되는 복합막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C3-C20 헤테로아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로고리기 또는 할로젠 원자이고,

R₄는 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기이다.

청구항 29

제28항에 있어서,

상기 b-1) 단계에서 사용된 이온 전도성 무기물 입자는 분쇄(grinding) 및 체질(sieving) 과정을 거쳐 평균 입경이 1 내지 300 μ m인 복합막의 제조방법.

청구항 30

제24항에 있어서,

상기 용매를 제거하는 제3단계는 25 내지 60 $^{\circ}$ C에서 실시되는 복합막의 제조방법.

청구항 31

제24항에 있어서,

상기 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물의 함량은 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 1000 중량부인 복합막의 제조방법.

청구항 32

음극; 및

제1항 내지 제9항 및 제11항 내지 제23항 중 어느 한 항의 복합막을 포함하는 음극 구조체.

청구항 33

제32항의 음극 구조체를 포함하는 리튬이차전지.

청구항 34

제32항의 음극 구조체를 포함하는 리튬공기전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 복합막, 그 제조방법, 이를 포함한 음극 구조체 및 상기 음극 구조체를 포함한 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 공기 전지는 리튬 이온의 흡장/방출이 가능한 음극과 공기 중의 산소를 양극 활물질로 하여 산소의 산화 환원 촉매를 포함하는 양극을 포함하며, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온 전도성 매체를 구비한다.

[0003] 리튬 공기 전지의 이론 에너지 밀도는 3000Wh/kg 이상이며, 이는 리튬 이온 전지보다 에너지 밀도가 매우 높다.

아울러, 리튬 공기 전지는 친환경적이며, 리튬 이온 전지보다 안전성이 우수하다. 이러한 리튬 공기 전지의 셀 성능을 향상시키기 위해서는 수분 및 가스를 차단하는 기능이 우수하면서 리튬 이온을 투과하는 기능이 우수한 분리막이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 한 측면은 신규 복합막 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 다른 측면은 상기 복합막을 채용한 음극 구조체를 제공하는 것이다.

[0006] 셀 성능이 개선된 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 한 측면에 따라 복수개의 관통홀(through hole)을 갖는 유기막 및 상기 관통홀에 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하되,

[0008] 상기 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에는 소수성 코팅막이 형성된 복합막이 제공된다.

[0009] 다른 측면에 따라 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물과 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 물에 띄우는 제1단계;

[0010] 상기 결과물을 교반하는 제2단계;

[0011] 상기 결과물로부터 용매를 제거하는 제3단계; 및

[0012] 중합반응을 실시하는 제4단계;를 포함하는 복합막의 제조방법이 제공된다.

[0013] 상기 제1단계는 a-1)중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물 중 일부를 물에 띄우는 제1 플로팅 캐스팅(floating casting) 단계;

[0014] a-2)상기 결과물에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 제공하여 물에 이온 전도성 무기물 입자를 띄우는 제2플로팅 캐스팅 단계; 및

[0015] a-3)상기 결과물에 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물의 나머지를 물에 띄우는 제3 플로팅 캐스팅 단계;를 포함할 수 있다.

[0016] 또 다른 측면에 따라 음극, 전해질 및 상술한 복합막을 포함하는 음극 구조체가 제공된다.

[0017] 또 다른 측면에 따라 상술한 음극 구조체를 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

[0018] 또 다른 측면에 따라 상술한 음극 구조체를 포함하는 리튬공기전지가 제공된다.

발명의 효과

[0019] 한 측면에 따르면, 기체 및 수분 차단 특성이 우수하고 이온 전도도가 향상될 뿐만 아니라 경량화 및 박막화가 가능한 복합막을 제공한다. 상기 복합막을 이용하면 비용량 및 수명이 개선된 리튬이차전지를 제작할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1a는 일구현예에 따른 복합막의 개략적인 사시도이다.

도 1b는 일구현예에 따른 복합막에서 리튬이 이동하는 것과 산소가 차단되는 것을 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 도 1a에 도시된 복합막의 단면을 나타낸 것이다.

도 3a는 다른 일구현예에 따른 복합막을 채용한 음극 구조체의 구조를 나타낸 것이다.

도 3b는 또 다른 일구현예에 따른 복합막을 채용한 리튬공기전지의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3c는 또 다른 일구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.

도 4a 및 도 4b는 각각 실시예 1에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진

이다.

도 5a 및 도 5b는 각각 실시예 2에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 6a 및 도 6b는 각각 비교예 1에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 7a 및 도 7b는 실시예 2에 따라 제조된 복합막의 표면에 대한 전자주사현미경 사진이다.

도 8은 실시 1-2에 따라 제조된 복합막, 비교예 2에 따라 제조된 PEO₁₀LiTFSI 고분자 전해질 및 비교예 3에 따라 제조된 LTAP막의 저항 특성 변화를 나타낸 것이다.

도 9a 및 도 9b는 상기 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬대칭셀의 임피던스 특성을 나타낸 것이다.

도 10은 제작예 12에 따라 제조된 리튬공기전지에 있어서, 용량에 따른 전압 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서 일구현예에 따른 복합막, 그 제조방법, 이를 채용한 리튬 공기 전지 및 리튬 이차 전지에 대하여 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0022] 복수개의 관통홀(through hole)을 갖는 유기막 및 상기 관통홀에 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하되, 상기 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에는 소수성 코팅막이 형성된 복합막이 제공된다.

[0023] 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성됨으로써 복합막을 제조하는 과정에서 이온 전도성 무기물 입자의 제1면과 제1면과 대면하는 제2면에 유기막 형성시 사용되는 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물이 존재하지 않게 된다. 그 결과 최종적으로 얻어진 복합막에서 이온 전도성 무기물 입자가 복합막 표면에 노출되는 구조를 가질 수 있다. 본 명세서에서 용어 제1면은 도 2에서 복합막의 상부 표면에 배치되는 이온 전도성 무기물 입자(23)가 노출된 면을 말하며 용어 제2면은 복합막(23)의 하부 표면에 배치되는 이온 전도성 무기물 입자가 노출된 면을 나타낸다.

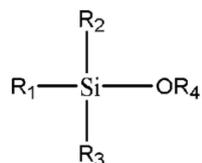
[0024] 상기 복합막의 표면에 노출되지 않은 이온 전도성 무기물 입자의 일 면에는 소수성 코팅막이 형성된다. 복합막의 표면에 노출되지 않은 이온 전도성 무기물 입자의 일 면은 도 2에서 이온 전도성 무기물 입자(23)의 제3면 또는 제4면을 나타낼 수 있다.

[0025] 이와 같이 소수성 코팅막이 형성됨에 따라 복합막 제조과정에서 이온 전도성 무기물 입자가 물에서 침전되는 현상을 억제할 수 있고 이온 전도성 무기물 입자가 복합막 내에서 골고루 분산될 수 있고 이온 전도성 무기물 입자와 유기막 사이에 빈 공간 없이 견고한 상태의 복합막을 얻을 수 있다. 또한 소수성 코팅막의 형성으로 소수성 코팅막 상부를 포함한 복합막 전면에 고분자와 같은 유기막 형성재료가 덮이는 것을 억제할 수 있는 이점이 있다.

[0026] 상기 소수성 코팅막은 연속적인 코팅막 상태이거나 또는 아일랜드(island)와 같은 불연속 코팅막 상태일 수 있다. 이와 같이 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성되면 물에서의 적절한 부력을 제공한다.

[0027] 상기 소수성 코팅막은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 중에서 선택된 하나 이상의 축합(condensation) 반응 생성물을 포함한다.

[0028] [화학식 1]



[0029] 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴옥시기,

치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C3-C20 헤테로아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로고리기 또는 할로젠 원자이고,

- [0031] R₁는 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기이다.
- [0032] R₁ 내지 R₃은 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, 이소부틸, 옥틸, 메톡시, 에톡시, 옥타데실, 3-메타크릴옥시프로필, 데실, 프로필, 염소 등을 들 수 있다.
- [0033] R₄는 예를 들어 메틸, 에틸, 부틸, 프로필, 이소부틸, 옥틸 등을 들 수 있다.
- [0034] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물로는 이소부틸트리메톡시실란, 옥틸트리메톡시실란, 프로필트리메톡시실란, 데실트리메톡시실란, 도데실트리메톡시실란, 옥타데실트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, n-옥탄데실트리에톡시실란, 1H, 1H, 2H, 2H-퍼플루오로옥틸트리에톡시실란 및 (3-메르캅토프로필)트리메톡시실란으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있다. 그리고 상기 소수성 코팅막에서 화학식 1로 표시되는 화합물의 축합 반응 생성물의 함량은 이온 전도성 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 하여 0.1 내지 30 중량부, 예를 들어 0.1 내지 10 중량부, 구체적으로 0.1 내지 5 중량부이다.
- [0035] 상기 복합막의 표면은 연속적인 유기막 내에 이온 전도성 무기물 입자가 불연속적으로 배치된 해도(sea-island) 구조를 포함할 수 있다.
- [0036] 상기 복합막의 단면 (cross section)은 유기막과 이온전도성 무기물 입자가 교대로 정렬된 구조(alternately aligned structure)를 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 유기막 내에 매립된 이온 전도성 무기물 입자는 단일층(monolayer)으로 배치될 수 있다.
- [0038] 상기 이온 전도성 무기물 입자는 입자간 경계가 없는 단일 입자 상태를 갖는다. 이와 같이 이온 전도성 무기물 입자는 그레인 바운더리(grain boundary)가 관찰되지 않는다. 그리고 상기 유기막은 비다공성 특성을 갖고 있는 치밀한 막이다.
- [0039] 일구현예에 따른 복합막에서 유기막은 호모중합체, 블록공중합체 및 랜덤공중합체 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는 고분자막일 수 있다.
- [0040] 도 1a 및 도 1b 은 일구현예에 따른 복합막의 구조를 개략적으로 나타낸 사시도이다.
- [0041] 이를 참조하여, 복합막(10)은 복수개의 관통홀(13)이 형성된 고분자막(12) 및 상기 관통홀(13)에는 이온 전도성 무기물 입자(11)가 삽입되어 결합된 구조를 갖는다. 이온 전도성 무기물 입자(11)은 적어도 일 면에서 소수성 코팅막(미도시)이 형성되어 소수성화된 입자이다. 여기에서 소수성 코팅막은 연속적인 코팅막 상태이거나 또는 아일랜드(island)와 같은 불연속 코팅막 상태일 수 있다. 이와 같이 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성되면 물에서의 적절한 부력을 제공하고 있다.
- [0042] 이온 전도성 무기물 입자(11)은 고분자막(12)을 관통하는 구조를 갖고 있고, 복합막(10)의 양쪽에 노출되도록 배치된다. 여기에서 관통홀(13)의 크기는 복합막의 제조과정에서 이온 전도성 무기물 입자(11)의 크기에 맞게 제어된다.
- [0043] 삭제
- [0044] 도 1b의 복합막을 리튬공기전지의 수분 또는 산소, 이산화탄소와 같은 기체 투과 방지막으로 이용하는 경우, 이온(예: 리튬 이온)이 이온 전도성 무기물 입자 (11)로 이루어진 이온 전도성 영역을 통과하고, 산소, 이산화탄소와 같은 기체 또는 수분은 고분자막 (12)에 의하여 차단된다. 여기에서 고분자막 (12)은 수분이나 산소, 이산화탄소와 같은 기체를 차단하는 특성을 갖는 고분자를 포함한다.
- [0045] 상술한 바와 같이 이온 전도성 무기물 입자(11)은 복합막(10)의 표면에서 노출되어 있다. 이온 전도성 무기물 입자(11)의 노출 면적은 복합막 총면적을 기준으로 하여 30 내지 80%, 예를 들어 40 내지 70%이다. 이온 전도성 무기물 입자가 상술한 노출 면적 범위를 가질 때 이온 전도도가 우수한 복합막을 얻을 수 있다.
- [0046] 복합막 (10)에서는 이온 전도성 무기물 입자의 두께는 이온 전도성 무기물 입자의 형상에 상관없이 입자의 상부 표면과 하부 표면 사이의 높이 차이를 지칭하며, 이온 전도성 무기물 입자(11)와 고분자막(12)이 동일한 두께를 나타낸다. 이와 같이 이온 전도성 무기물 입자와 고분자막이 동일 두께를 갖는 경우에는 복합막을 다른 구성 요

소에 대하여 결합하기가 용이하며 결합력이 향상될 수 있다.

- [0047] 다른 일구현예에 의하면 이온 전도성 무기물 입자와 고분자는 동일하지 않은 두께를 갖는 것도 가능하다. 예를 들어 고분자막의 두께는 약 90mm이고, 이온 전도성 무기물 입자의 두께는 약 95mm이다
- [0048] 이온 전도성 무기물 입자 (11)는 이온 전도성 영역을 형성하며, 고분자막 (12)은 비이온 전도성 영역을 형성할 수 있다. 상기 이온 전도성 영역과 비이온 전도성 영역은 각각 막 두께 방향(Y축 방향)으로 접촉되도록 배치되어 이중 연속 구조(bicontinuous structure)를 갖는다.
- [0049] 용어 이중 연속 구조(bicontinuous structure)는 1개 이상의 이온 전도성 영역인 이온 전도성 무기물 입자와 1개 이상의 비이온 전도성 영역인 고분자막이 접촉되어 상호 연결된 형태를 의미한다.
- [0050] 무기 이온 전도성 무기물 입자 (11)은 도 1a에 나타나 있듯이 입자간 경계가 없는 단일 입자 상태를 갖는다.
- [0051] 도 2는 도 1a에 도시된 복합막의 단면을 나타낸 것이다.
- [0052] 도 2를 참조하여, 복합막을 리튬공기전지의 산소 투과 방지막으로 이용하는 경우, 이온(예: 리튬 이온)이 a에 나타난 바와 같이 이온 전도성 무기물 입자(21)로 이루어진 이온 전도성 영역을 통과하고, b에 나타난 바와 같이 산소와 같은 기체또는 수분은 고분자막 (22)에 의하여 차단된다. 여기에서 고분자막 (22)은 수분 및 산소, 이산화탄소와 같은 가스를 차단하는 특성을 갖는 고분자를 포함한다.
- [0053] 일구현예에 따른 복합막은 리튬공기전지의 기체 투과 방지막, 리튬 이차 전지의 음극 보호막 등으로 사용 가능하다.
- [0054] 일구현예에 따른 복합막은 기체 투과도가 10^{-3} 내지 $1,000 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \text{ day}$ 이다. 여기에서 용어 “기체”는 산소, 이산화탄소, 수분 및 습기를 모두 포함하는 의미로 사용된다.
- [0055] 이온 전도성 무기물 입자는 도 1a, 도 1b 및 도 2에 나타난 형상으로만 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 큐브형, 구형, 원형, 타원형, 로드, 네모형, 막대형 등의 다양한 형상을 갖는 것이 가능하다.
- [0056] 이온 전도성 무기물 입자의 크기는 이온 전도성 무기물 입자의 형상이 구형인 경우에는 평균 직경을 나타낸다. 이온 전도성 무기물 입자가 다른 형상을 갖는 경우에는 길이가 긴 축의 길이를 나타낸다.
- [0057] 이온 전도성 무기물 입자(11, 21)는 이온 전도성 무기물 입자가 고분자막(12, 22)의 전면부터 후면까지 관통하도록 형성된 구조를 갖고 있어 이온 전도성 무기물 입자는 복합막 (10, 20)의 양 표면에 노출되어 있다. 이와 같이 양 표면에 노출된 구조를 가지면 리튬 이온의 이동 경로가 확보되어 복합막의 전도성 개선에 유리하다.
- [0058] 종래의 리튬 공기 전지에서는 세라믹 물질막을 이용하여 이온 전도 및 산소 차단 기능을 동시에 수행하였다. 그런데 이러한 세라믹 물질막은 중량이 크고 대면적화하기 어렵고 막의 형상에 제약이 있다. 또한 외부의 충격에 쉽게 부서지는 현상과 같이 기계적 강도가 약할 뿐만 아니라 막의 중량 또는 두께를 낮추는데 한계가 있어 실용화에 걸림돌이 되고 있다.
- [0059] 일구현예에 따른 복합막은 도 1a, 도 1b 및 도 2에 나타난 바와 같이 이온 전도성 무기물 입자가 복합막 표면에 노출되어 있어 이온이 통과하는 경로가 마련되어 이온 전도성이 매우 우수하다. 그리고 이온 전도성 무기물 입자의 적어도 일면에 소수성 코팅막이 형성되어 있어 복합막내에서 이온 전도성 무기물 입자의 분산성을 향상시킬 수 있고, 이온 전도성 무기물 입자가 최종적으로 얻어진 복합막의 표면에 노출되는 구조를 형성하기가 용이한 이점이 있다. 그리고 종래의 세라믹 물질막과 비교하여 박막화가 가능하여 저항이 감소되고 경량화 및 대면적화가 가능하다. 이 밖에도 복합막은 고분자의 존재로 유연성이 우수하여 원하는 바대로 가공할 수 있어 자유로운 셀 디자인이 가능할 뿐만 아니라 기계적 강도가 우수하다.
- [0060] 일구현예에 따라 복합막이 수분 또는 습기 및 산소, 이산화탄소와 같은 기체를 차단하는 특성을 갖는 고분자를 포함하는 경우에는 수분 또는 습기 및 기체를 차단하는 능력이 매우 우수하다. 따라서 이러한 복합막은 종래의 세라믹 물질막에 비하여 저비용으로 제조할 수 있고 이러한 복합막을 채용하면 대면적화, 박막화 및 경량화가 가능하고 제조공정이 간편하다. 그리고 이러한 복합막을 이용하면 수명이 개선된 리튬이차전지를 제작할 수 있다.
- [0061] 다른 측면에 따라 이온 전도성 영역과 비이온 전도성 영역을 포함하며, 상기 이온 전도성 영역과 비이온 전도성 영역이 막 두께 방향(Y축 방향)으로 접촉되도록 배치되어 이중 연속 구조(bicontinuous structure)를 갖고, 상기 이온 전도성 영역이 적어도 일면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하며, 상기 비이

온 전도성 영역이 고분자를 포함하는 복합막이 제공된다. 여기에서 이온 전도성 무기물 입자는 그래인 바운더리가 없는 단일 입자 상태를 갖는다.

- [0062] 이온 전도성 무기물 입자는 복합막 표면에 노출되어 있어 이온 전도성을 보유하면서 유연성이 우수하여 기계적 강도가 우수하고 원하는 바대로 가공할 수 있다.
- [0063] 이온 전도성 무기물 입자는 예를 들어 리튬 이온 전도성 무기물 입자를 들 수 있다.
- [0064] 상기 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자의 함량은 복합막 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 90 중량부이다. 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자의 함량이 상기 범위일 때 이온 전도성 및 기계적 강도가 우수한 복합막을 얻을 수 있다.
- [0065] 상기 이온 전도성 무기물 입자는 유리질(glassy) 활성 금속 이온 전도체, 비정질(amorphous) 활성 금속 이온 전도체, 세라믹 활성 금속 이온 전도체, 및 유리-세라믹(glass-ceramic) 활성 금속 이온 전도체 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물이다.
- [0066] 상기 이온 전도성 무기물 입자는 예를 들어 $Li_{1+x+y}Al_xTi_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 < x < 2$, $0 \leq y < 3$), $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT) ($0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$), $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT), HfO_2 , $SrTiO_3$, SnO_2 , CeO_2 , Na_2O , MgO , NiO , CaO , BaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , SiC , 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $Li_{1+x+y}(Al, Ga)_x(Ti, Ge)_{2-x}Si_yP_{3-y}O_{12}$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$), 리튬란타넘티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $SiS_2(Li_xSi_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 글래스, $P_2S_5(Li_xP_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 글래스, Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_2CO_3 , $LiAlO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스, 가넷(Garnet)계 세라믹스 $Li_{3+x}La_3M_2O_{12}$ ($M = Te, Nb$, 또는 Zr) 중에서 선택된 하나 이상 또는 이들의 조합물을 들 수 있다.
- [0067] 상기 이온 전도성 무기물 입자로서, $LTAP(Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P_3O_{12})$, 또는 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$ 계 세라믹스를 사용할 수 있다.
- [0068] 이온 전도성 무기물 입자는 상술한 바와 같이 입자간 경계가 없어 이러한 이온 전도성 무기물 입자를 함유하는 복합막은 저항이 작은 리튬 전도 경로를 확보할 수 있게 된다. 그 결과 리튬 이온의 전도 및 이동이 매우 용이해져 리튬 이온의 전도도 및 리튬 이온 전달율이 현저하게 향상된다. 그리고 무기물 입자로서 이루어진 막에 비하여 유연성이 우수하고 기계적 강도가 우수하다.
- [0069] 이온 전도성 무기물 입자가 입자간 경계가 없는 단일 입자 상태라는 것은 전자주사현미경(scanning electron microscope: SEM)을 통하여 확인 가능하다.
- [0070] 상기 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경은 1 내지 $300\mu m$, 예를 들어 1 내지 $200\mu m$, 구체적으로 1 내지 $150\mu m$ 이다. 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경이 상기 범위일 때 복합막 제조시 연마 등을 통하여 그래인 바운더리가 없는 단일입자 상태의 이온 전도성 무기물 입자를 함유하는 복합막을 용이하게 얻을 수 있다.
- [0071] 이온 전도성 무기물 입자는 매우 균일한 크기를 갖고 복합막내에서 균일한 크기를 유지한다. 예를 들어 이온 전도성 무기물 입자의 D50이 110 내지 $130\mu m$ 이고, D90이 180 내지 $200\mu m$ 이다. D10이 60 내지 $80\mu m$ 이다. 여기에서 용어 D50, D10 및 D90은 각각 적산 분포 곡선(cumulative distribution curve)에서 50 체적%, 10 체적% 및 90 체적%를 각각 나타내는 입경을 말한다.
- [0072] 복합막을 구성하는 고분자는 복합막의 용도에 따라 매우 다양하게 선택될 수 있다.
- [0073] 고분자가 산소 및 수분 중에서 선택된 하나 이상을 차단하는 배리어 특성을 갖는 고분자라면 복합막은 예를 들어 음극 부식성 가스(anode corrosive gases)를 차단하는 특성을 갖는다. 상기 음극 부식성 가스로는 수증기, 이산화탄소, 산소 등을 들 수 있다. 따라서 이러한 복합막은 산소 투과 방지막, 수분 차단막 또는 이산화탄소 투과 방지막 기능을 수행할 수 있다.
- [0074] 기체 및 수분 또는 습기를 차단하는 배리어 특성을 갖는 고분자로는 예를 들어 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물의 중합 반응으로 얻어진 고분자를 들 수 있다.

- [0075] 상기 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물은 물에 뜨는 특성을 갖고 있고 비휘발 및 비수용 특성을 보유하는 중합성 유기 모노머로서 중합 가능한 작용기를 2개 이상 갖고 있는 물질이다. 여기에서 중합은 공중합 및 가교를 모두 포함한다. 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물은 예를 들어 i) 다관능성 아크릴계 모노머와 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머 또는 ii) 다관능성 아크릴계 모노머와 다관능성 비닐계 모노머 중에서 선택된 하나 이상의 다관능성 모노머와 3개 또는 4개의 티올기를 갖는 폴리티올의 혼합물을 들 수 있다.
- [0076] 상기 다관능성 아크릴계 모노머는 디우레탄 디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 디우레탄 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 네오펜틸글리콜 디아크릴레이트(neopentyl glycol diacrylate), 3'-아크릴옥시-2', 2'-디메틸프로필 3-아크릴옥시-2,2-디메틸프로피오네이트(3'-acryloxy-2',2'-dimethylpropyl 3-acryloxy-2,2-dimethylpropionate) 및 비스페놀 A 아크릴레이트(bisphenol A diacrylate) 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0077] 다관능성 비닐계 모노머의 예는 1,3,5-트리알릴-1,3,5-트리아진-2,4,6-트리온(1,3,5-triallyl-1,3,5-triazine-2,4,6-trione) 등을 들 수 있다.
- [0078] 상기 폴리티올은 펜타에리트리톨 테트라키스(3-메르캅토프로피오네이트){Pentaerythritol tetrakis(3-mercaptopropionate)}, 트리메틸올프로판 트리스(3-메르캅토프로피오네이트){Trimethylolpropane tris(3-mercaptopropionate)}, 4-메르캅토메틸-3,6-디티아-1,8-옥탄디티올(4-mercaptomethyl-3,6-dithia-1,8-octanedithiol), 펜타에리트리톨 테트라키스(2-메르캅토아세테이트)(Pentaerythritol Tetrakis(2-mercaptoacetate)) 및 트리메틸올프로판 트리스(2-메르캅토아세테이트) 중에서 선택된 하나 이상이다.
- [0079] 다른 일구현예에 따르면, 복합막은 리튬 황 이차 전지, 수계 리튬 이온 이차 전지와 같은 리튬이차전지의 음극 보호막으로 사용될 수 있다. 이 밖에도 복합막은 양극 및 음극 전해질을 분리하여 리튬 이온 전지의 성능을 향상시키고 신규 소재의 채용 가능성을 높이는 데 활용 가능하다.
- [0080] 복합막이 리튬 황 이차 전지 또는 수계 리튬 이온 이차 전지 보호막으로 사용될 때 고분자는 비이온 전도성 영역을 형성한다.
- [0081] 복합막에서 고분자의 함량은 복합막 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 80 중량부, 예를 들어 50 내지 80 중량부이다. 고분자의 함량이 상기 범위일 때 복합막의 성막성이 저하됨이 없이 리튬 이온 전도도, 유연성 및 기체차단성이 우수한 복합막을 얻을 수 있다.
- [0082] 상기 고분자는 중량평균분자량이 1만 내지 30만이다. 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)를 이용하여 측정된 것이다. 고분자의 중량평균분자량이 상기 범위일 때 성막성이 저하됨이 없이 이온전도도와 수분 및 기체차단 특성이 우수한 복합막을 제조할 수 있다.
- [0083] 상기 복합막은 이온 전도성 무기물 입자가 고밀도로 함유되어 있어 복합막의 저항은 50 내지 $9 \times 10^4 \Omega$ 로 매우 작다.
- [0084] 일구현예에 따른 복합막은 중량이 5 내지 20 mg/cm^2 , 예를 들어 11 내지 16 mg/cm^2 범위를 갖는다. 이러한 복합막을 이용하면 막박화 및 경량화된 전지를 제작할 수 있다.
- [0085] 상기 복합막의 두께는 10 내지 $200 \mu\text{m}$, 예를 들어 70 내지 $100 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 두께 범위를 갖는 경우 복합막의 이온 전도도 및 수분과 기체차단 특성이 우수하다.
- [0086] 상기 복합막은 다공성 기재를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 다공성 기재는 기계적 특성 및 내열성이 우수하고 내부에 기공을 갖고 있는 것이라면 모두 다 사용가능하다.
- [0088] 다공성 기재의 예로는 내화학성이 우수하고 소수성을 갖는 올레핀계 고분자; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.
- [0089] 상기 올레핀계 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 또는 그 조합물이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 선펴레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 선펴레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 선펴레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0090] 다공성 기재는 구체적으로 폴리에틸렌막, 폴리프로필렌막 또는 그 조합물이 사용될 수 있다. 다공성 기재의 기공 직경은 예를 들어 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께는 예를 들어 $5 \sim 35 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 다공성 기재는 리튬염과 유기

용매를 함유하는 전해액을 함유할 수 있다.

- [0091] 상기 리튬염의 함량은 0.01 내지 5M, 예를 들어 0.2 내지 2M 농도가 되도록 사용한다. 리튬염의 함량이 상기 범위인 경우, 복합막이 우수한 전도도를 갖는다.
- [0092] 리튬염은 용매에 용해하여 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로서 작용할 수 있다. 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiF , LiBr , LiCl , LiOH , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0093] 상기 리튬염 이외에 다른 금속염을 추가로 포함할 수 있으며, 예를 들면 AlCl_3 , MgCl_2 , NaCl , KCl , NaBr , KBr , CaCl_2 등이 있다.
- [0094] 이하, 일구현예에 따른 복합막의 제조방법을 살펴 보기로 한다.
- [0095] 먼저 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물(non-aqueous floating compound) 및 용매를 포함하는 혼합물과 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 물에 띄우는 제1단계를 실시한다.
- [0096] 이온 전도성 무기물 입자는 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성되어 소수화된 입자이다.
- [0097] 상기 용매로는 중합 가능한 비수용성 플로팅 화합물을 용해 및/또는 분산(spread)할 수 있는 것이라면 사용할 수 있다. 이러한 용매로는 메탄올, 에탄올, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 메틸에틸케톤, 아세토니트릴, 아세톤, 포름아미드, 디메틸 포름아미드, 테트라히드로퓨란, N-메틸-2-피롤리디논, 디메틸술폰사이드, 1,3-디옥산, 설포란, 디메틸 설포란, 디클로로메탄, 아세틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔, 1,2-디클로로에탄 및 헥산으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0098] 상기 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물의 함량은 이온 전도성 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 하여 10 내지 1000 중량부, 예를 들어 150 내지 900 중량부이다. 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물의 함량이 상기 범위일 때 수분 및 기체 차단 특성 저하 없이 이온 전도도가 우수한 복합막을 제조할 수 있다.
- [0099] 상기 결과물을 교반하는 제2단계를 거친 다음, 얻어진 결과물로부터 용매를 제거하는 제3단계를 실시한다. 이어서 제3단계에 따라 얻어진 결과물에 열 또는 광을 가하여 중합반응을 실시하는 제4단계를 실시한다.
- [0100] 제1단계에서 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물과 이온 전도성 무기물 입자를 물에 플로팅시키는 순서를 다양하게 변화시킬 수 있다. 예를 들어 제1단계는 i)중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물을 물에 띄우는 플로팅 캐스팅(floating casting) 단계; 상기 결과물에 적어도 일면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 제공하여 물에 이온 전도성 무기물 입자를 띄우는 플로팅 캐스팅 단계;를 포함하거나 ii)중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 모노머 혼합물과 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 동시에 물에 띄우는 플로팅 캐스팅(floating casting) 단계를 포함하거나 또는 iii) 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 물에 띄우는 플로팅 단계;상기 결과물에 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 모노머 혼합물을 물에 띄우는 플로팅 캐스팅 단계;를 포함할 수 있다.
- [0101] 일구현예에 의하면, 제1단계는 a-1)중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물 중 일부를 물에 띄우는 플로팅 캐스팅 단계; a-2)상기 결과물에 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 제공하여 물에 이온 전도성 무기물 입자를 띄우는 플로팅 캐스팅 단계; a-3)상기 결과물에 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물의 나머지를 물에 띄우는 플로팅 단계를 포함한다. 이와 같이 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물의 일부를 물 표면에 제1플로팅 캐스팅하고 나서 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 제공한다. 그 후 나머지의 중합 가능한 비수용성 플로팅 화합물을 물 표면에 제2 플로팅 캐스팅을 실시한다. 이러한 단계를 거치면 중합 가능한 비수용성 플로팅 화합물과 이온 전도성 무기물 입자가 골고루 분산될 수 있고 중합 가능한 비수용성 플로팅 화합물이 모세관력(capillary force)에 의하여 이온 전도성 무기물 입자 사이의 공간을 모두 채우게 된다. 그 결과 고분자막내의 복수개의 관통홀에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자가 충전된 구조를 갖는 복합막을 얻을 수 있게 된다. 제1플로팅 캐스팅 단계에서 중합 가능한 비수용성 플로팅 화합물의 공급량은 총공급량을 기준으로 하여 30 내지 60% 범위이고 제2 플로팅 캐스팅 단계에서 중합 가능한 비수용성 화합물의 공급량은 총공급량을 기준으로 하여 40 내지 70% 범위이다.

[0102] 상술한 결과물을 교반하는 제2단계는 에어 블로잉(air blowing)을 실시하는 단계이다. 에어 블로잉 단계는 공기 또는 질소, 아르곤 가스와 같은 불활성 가스를 공급하는 공정을 말한다. 이와 같이 제1단계에 따라 얻어진 결과물에 에어를 가하는 과정을 거치게 되면, 물 표면에 플로팅 캐스팅된 비수용성 플로팅 화합물과 이온 전도성 무기물 입자가 교반하여 복수개의 관통홀을 갖는 고분자 및 상기 관통홀안에 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 포함하고 상기 이온 전도성 무기물 입자가 표면에 노출된 구조를 갖게 되어 이온 전도도 및 수분과 기체에 대한 차단 특성이 우수한 복합막을 얻을 수 있다.

[0103] 상기 결과물로부터 용매를 제거하는 제3단계는 예를 들어 상온(25℃) 내지 60℃ 범위에서 실시될 수 있다. 용매가 제거되면 중합가능한 플로팅 화합물의 박막이 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자를 매립(embedded)하게 된다.

[0104] 용매를 제거한 후 열 또는 광을 가하여 중합반응을 실시하는 제4단계를 실시한다. 제4단계를 거치면 중합 가능한 플로팅성 화합물의 중합 반응이 진행된다.

[0105] 중합가능한 비수용성 플로팅 화합물 및 용매를 포함하는 혼합물에는 중합개시제를 추가할 수 있다. 이러한 중합 개시제로는 광중합 개시제 또는 열중합개시제가 사용될 수 있다.

[0106] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 2-하이드록시2-메틸-1-페닐-프로판-1-온 (HMPP), 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜론(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α-aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다.

[0107] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; Na₂S₂O₈), 과황산칼륨(Potassium persulfate; K₂S₂O₈), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;(NH₄)₂S₂O₈) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미노디프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-aminopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라미딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 상기 중합 개시제는 중합 가능한 플로팅성 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 0.005 내지 10.0 중량부로 포함될 수 있다. 중합개시제의 함량이 상기 범위일 때 중합 가능한 플로팅성 화합물의 중합 반응의 반응성이 우수하다.

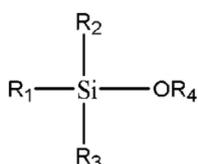
[0108] 광은 자외선(UV)일 수 있다. 이와 같이 광을 이용하여 중합반응을 실시하면 전해질이 형성된 리튬 금속 박막의 상부에 복합막을 형성하는 경우 리튬 금속 박막이 열에 의하여 변형되는 것을 미연에 방지할 수 있다.

[0109] 광 또는 열을 가하여 중합(가교) 반응을 실시하는 시간은 가변적이지만 예를 들어 1분 내지 30분일 수 있다.

[0110] 열을 가하는 경우 열처리하는 중합 가능한 플로팅성 화합물의 종류 등에 따라 달라지며 예를 들어 60 내지 200℃에서 실시될 수 있다. 다른 예를 들면 열처리가 60 내지 100℃에서 실시될 수 있다.

[0111] 상기 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자는 b-1) 이온 전도성 무기물 입자 및 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응하는 단계와 b-2) 상기 반응 결과물을 세정 및 건조하는 단계를 거쳐 제조된다.

[0112] [화학식 1]



[0113]

- [0114] 상기 화학식 1 중, R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알콕시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알케닐기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 알키닐기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기, 치환된 또는 비치환된 C7-C20 아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로아릴옥시기, 치환된 또는 비치환된 C3-C20 헤테로아릴알킬기, 치환된 또는 비치환된 C2-C20 헤테로고리기 또는 할로젠 원자이고,
- [0115] R₄는 수소, 치환된 또는 비치환된 C1-C20 알킬기 또는 치환된 또는 비치환된 C6-C20 아릴기이다.
- [0116] 상기 b-1) 단계에서 사용된 이온 전도성 무기물 입자는 분쇄(grinding) 및 체질(sieving) 과정을 거쳐 평균 입경이 1 내지 300 μ m, 예를 들어 1 내지 200 μ m, 구체적으로 1 내지 100 μ m 범위를 갖는다.
- [0117] 이온 전도성 무기물 입자의 크기는 복합막의 이온 전도성에 매우 중요한 인자이다. 따라서 이온 전도성 무기물 입자의 크기를 적절하게 제어하여 균일한 입자 상태를 갖도록 제어한다. 이를 위해서 이온 전도성 무기물 입자를 체질(sieving)을 통하여 원하는 평균 입경을 갖는 이온 전도성 무기물 입자만을 모아 사용한다.
- [0118] 상기 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경은 1 내지 300 μ m, 예를 들어 1 내지 200 μ m, 구체적으로 1 내지 100 μ m이다. 일구현예에 의하면, 상기 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경은 90 내지 200 μ m, 예를 들어 90 내지 100 μ m이다.
- [0119] 일구현예에 따르면, 상기 이온 전도성 무기물 입자는 화학식 1의 화합물과 반응하기 이전에 이온 전도성 무기물 입자의 평균 입경을 1 내지 300 μ m 범위가 되도록 분쇄하고 이를 분급하는 과정을 더 거칠 수 있다.
- [0120] 분쇄시에는 비즈밀 등을 이용한다. 분쇄 공정에서 비즈(bead)를 사용하는 데, 비즈의 입경은 예를 들어 0.5 내지 2mm이고, 분쇄기의 분당 회전수는 예를 들어 1000 내지 2000 rpm이다. 비즈의 입경 및 분쇄기의 분당 회전수가 상기 범위일 때 LTAP의 미분화를 억제할 수 있다.
- [0121] 상기 비즈의 재질은 비제한적인 예로서, 지르코니아 비즈 또는 알루미늄 비즈를 들 수 있다.
- [0122] 이온 전도성 무기물 입자 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 반응시 함침법, 스프레이법, 불밀법 등을 이용하여 수행할 수 있다.
- [0123] 일구현예에 따르면, 상기 이온 전도성 무기물 입자 및 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 반응하는 단계는 이온 전도성 무기물 입자, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 용매를 포함하는 조성물을 상온(25 $^{\circ}$ C) 내지 60 $^{\circ}$ C에서 혼합하고 이로부터 용매를 제거하는 함침법을 사용할 수 있다.
- [0124] 다른 일구현예에 의하면, 상기 이온 전도성 무기물 입자와 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 반응은 이온 전도성 무기물 입자 표면에 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 용매를 포함하는 조성물을 스프레이법을 이용하여 분사한 후 혼합하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0125] 상기 함침법 및 스프레이법을 실시할 때, 용매로는 이온 전도성 무기물 입자 및 화학식 1로 표시되는 화합물을 골고루 혼합 또는 분산할 수 있는 것으로서 예를 들어 톨루엔, 메틸렌클로라이드, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 에틸아세테이트, 디에틸에테르 중에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0126] 상기 반응 결과물을 세정하는 단계는 아세톤 등의 용매를 이용하여 이루어질 수 있다. 그리고 건조하는 단계는 상온(25 $^{\circ}$ C) 내지 85 $^{\circ}$ C에서 이루어질 수 있다.
- [0127] 상기 과정에 따라 적어도 일 면에 소수성 코팅막이 형성된 이온 전도성 무기물 입자가 얻어진다. 이러한 이온 전도성 무기물 입자는 소수성을 갖게 되며, 소수성 코팅막은 연속적이거나 또는 불연속적인 코팅막 상태를 갖고 있고 코팅막 두께는 예를 들어 1 내지 100nm이다. 이와 같이 소수성 코팅막의 두께가 복합막의 총두께에 비하여 상대적으로 매우 얇아 소수성 코팅막이 이온 전도성 무기물 입자 표면에 형성된다고 하더라도 소수성 코팅막의 형성으로 인한 이온 전도도가 저하가 일어나지 않는다.
- [0128] 소수성 코팅막의 두께는 1 내지 80nm, 예를 들어 1 내지 50nm, 구체적으로 1 내지 15nm이다. 일구현예에 의하면, 소수성 코팅막의 두께는 1 내지 10nm이다.
- [0129] 복합막의 두께는 10 내지 200 μ m, 예를 들어 70 내지 100 μ m이다.
- [0130] 복합막은 리튬 이온 전도성막으로서 리튬 이온의 흡장 방출이 가능한 음극을 보호하며, 리튬 이온만 선택적으로 투과시켜 다른 물질들이 음극과 반응하는 것을 막는 보호막 역할을 수행할 수 있다. 또한 상기 보호막

은 박막화에 의하여 저항이 감소되고 이온 전도도가 향상된다.

- [0131] 상기 복합막은 리튬 공기 전지의 보호막 또는 산소 투과 방지막, 리튬 황 전지의 보호막, 수계 리튬 이온 전지의 보호막 및 설퍼레이터, 연료전지의 설퍼레이터 등으로 사용 가능하다.
- [0132] 또 다른 측면에 따라 음극 및 상술한 복합막을 포함하는 음극 구조체가 제공된다.
- [0133] 상기 음극 구조체는 음극과 복합막 사이에 전해질을 더 함유할 수 있다.
- [0134] 도 3a는 일구현예에 따른 음극 구조체의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- [0135] 이를 참조하면, 음극 구조체(300)는 음극 (310)과 복합막 (330) 사이에 전해질 (320)이 배치된 구조를 갖는다. 여기에서 전해질 (320)은 생략될 수 있다.
- [0136] 음극(310)으로는 예를 들어 리튬 금속 박막을 사용할 수 있고 복합막은 리튬 금속 보호막 역할을 수행할 수 있다. 따라서 일구현예에 따른 복합막을 이용하면 유연성 및 경량성이 우수하고 산소 차단성이 우수하여 금속 공기 전지를 제조할 수 있다.
- [0137] 상기 전해질로는 수계 전해질 또는 비수계 전해질을 사용할 수 있다. 이러한 전해질은 후술하는 리튬 공기전지 제조시 사용되는 전해질과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0138] 또 다른 측면에 따라 상술한 복합막을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.
- [0139] 상기 리튬이차전지는 예를 들어 리튬공기전지를 들 수 있다. 리튬 공기 전지는 음극, 복합막 및 산소를 양극 활물질로 하는 양극;을 구비한다.
- [0140] 상기 리튬 공기 전지는 양극과 음극 사이에 존재하는 전해질로서 수계 전해질 또는 비수계 전해질을 사용할 수 있다.
- [0141] 전해질로서 비수계 전해질을 사용하는 경우 하기 반응식 1과 같은 반응 메커니즘을 나타낼 수 있다.
- [0142] <반응식 1>
- [0143] $4\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Li}_2\text{O} \quad E^\circ=2.91\text{V}$
- [0144] $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 \quad E^\circ=3.10\text{V}$
- [0145] 방전시 음극으로부터 유래되는 리튬이 양극으로부터 도입되는 산소와 만나 리튬산화물이 생성되며 산소는 환원된다. 또한, 반대로 충전시 리튬 산화물이 환원되고, 산소가 산화되어 발생한다.
- [0146] 상기 리튬공기전지의 형상은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 버튼형, 시트형, 적층형, 원통형, 편평형, 별형 등을 예시할 수 있다. 또한 전기자동차 등에 이용하는 대형 전지에도 적용할 수 있다.
- [0147] 도 3b에는 일구현예에 따른 리튬공기전지를 모식적으로 도시한 것이다.
- [0148] 리튬 공기 전지 (30)는 산소를 활물질로 하는 양극 (37)과 기재(22) 상부에 형성된 음극 (33) 사이에 일구현예에 따른 복합막 (35)이 배치된 구조를 갖는다. 상기 음극 (33)과 복합막 (35) 사이에는 전해질 (34)이 배치될 수 있다. 상기 음극 (33), 전해질 (34) 및 복합막 (35)은 보호음극을 구성한다.
- [0149] 상기 전해질 (34)은 리튬 이온의 전도성이 우수하면서 음극과 조합시 면적당 저항이 작다.
- [0150] 음극 (33)과 전해질 (34) 사이 또는 전해질 (34)과 복합막 (35)에는 리튬 이온 전도성 고체 전해질막 또는 설퍼레이터가 더 포함될 수 있다.
- [0151] 상기 양극 (37)은 집전체를 포함하며, 이 집전체 상에는 공기가 양극 (37)에 전달될 수 있는 누름부재 (39)가 배치된다. 도 3b에 나타난 바와 같이 상기 양극 (37)과 음극 (33)을 내장하는 절연수지 재질의 케이스 (31)가 개재된다. 그리고 공기는 공기 주입구 (38a)로 공급되어 공기 배출구 (38b)로 배출된다.
- [0152] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "공기(air)"는 대기 공기로 제한되는 것은 아니며, 산소를 포함하는 가스의 조합, 또는 순수 산소 가스를 포함할 수 있다.
- [0153] 상기 복합막 (35)와 양극 (37) 사이에는 전해질 (36)이 배치된다.

- [0154] 양극 (37)과 전해질 (36) 사이 또는 전해질 (36)과 복합막 (35)에는 리튬 이온 전도성 고체 전해질막 또는 세퍼레이터가 더 포함될 수 있다.
- [0155] 복합막 (35)은 음극 (33)의 리튬을 전해질로부터 보호하는 보호막 역할을 수행하도록 음극(34)의 표면에 형성된다.
- [0156] 상기 복합막 (35)은 단층 또는 다층막으로 사용될 수 있다.
- [0157] 전해질 (34) 및 (36)으로서 고분자 고체 전해질을 사용할 수 있다. 이와 같은 고분자 고체 전해질은 리튬염이 도핑된 폴리 에틸렌옥사이드로서, 상기 리튬염으로서는 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$, LiBF_4 , LiPF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlCl_4 등을 예시할 수 있다.
- [0158] 다른 일구현예에 의하면, 전해질 (34) 및 (36)은 용매 및 리튬염을 포함하는 액체 전해질일 수 있다.
- [0159] 상기 용매로는 비양자성 용매 및 물 중에서 선택된 하나 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0160] 상기 비양자성 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 아민계 또는 포스핀계 용매를 사용할 수 있다.
- [0161] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다.
- [0162] 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, tert부틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다.
- [0163] 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이미, 디글라이미, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있고, 케톤계 용매로는 시클로헥산은 등이 사용될 수 있다.
- [0164] 또한 아민계 용매로는 트리에틸아민, 트리페닐아민 등이 사용될 수 있다. 포스핀계 용매로는 트리에틸포스핀 등이 사용될 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 비양성자성 용매라면 모두 가능하다.
- [0165] 또한, 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 30의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등도 사용될 수 있다.
- [0166] 상기 비양성자성 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 전기 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당업자에게 자명하다.
- [0167] 또한, 상기 전해질 (34) 및 (36)은 이온성 액체를 포함할 수 있다.
- [0168] 이온성 액체로는 직쇄상, 분지상 치환된 암모늄, 이미다졸륨, 피롤리디늄, 피페리디늄 양이온과 PF_6^- , BF_4^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{CN})_2\text{N}^-$ 등의 음이온으로 구성된 화합물을 사용할 수 있다.
- [0169] 상기 전해질 (34) 및 (36)은 일부 또는 모두가 양극 또는 음극에 함침될 수 있다.
- [0170] 또 다른 일구현예에 의하면, 전해질 (34) 및 (36)로서 리튬 이온 전도성 고체 전해질막을 사용할 수 있다.
- [0171] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 리튬 이온 전도성 글래스, 리튬 이온 전도성 결정(세라믹 또는 글래스-세라믹) 또는 이들의 혼합물을 함유하는 무기 물질을 예시할 수 있다. 화학적 안정성을 고려할 때, 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질막은 산화물을 포함한다.
- [0172] 상기 리튬 이온 전도성 고체 전해질막이 리튬 이온 전도성 결정을 다량 포함하는 경우 높은 이온 전도도가 얻어지므로, 예를 들어 리튬 이온 전도성 결정을 고체 전해질막 전체 중량에 대하여 예를 들어, 50중량% 이상, 55중량% 이상, 또는 55중량% 이상의 양으로 포함할 수 있다.
- [0173] 상기 리튬 이온 전도성 결정으로서, Li_3N , LISICON류, $\text{La}_{0.55}\text{Li}_{0.35}\text{TiO}_3$ 등의 리튬 이온 전도성을 가지는 페로브

스카이트(perovskite) 구조를 가지는 결정, NASICON형 구조를 가지는 $\text{LiTi}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$, 또는 이들 결정을 석출시키는 글래스-세라믹을 사용할 수 있다.

- [0174] 상기 리튬 이온 전도성 결정으로서 예를 들어, $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ (단, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$ 이며, 예를 들어 $0 \leq x \leq 0.4$, $0 < y \leq 0.6$ 이고, 또는 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 < y \leq 0.4$ 임)를 들 수 있다. 상기 리튬 이온 전도성 결정이, 높은 이온 전도도를 갖기 위해서는 리튬 이온 전도성 결정은 이온 전도를 방해하지 않은 결정립계(grain boundary)를 갖지 않아야 한다. 예를 들어, 글래스-세라믹은 이온 전도를 방해하는 기공이나 결정립계를 거의 가지고 있지 않기 때문에, 이온 전도성이 높고, 아울러, 우수한 화학적 안정성을 가질 수 있다.
- [0175] 상기 리튬 이온 전도성 글래스-세라믹을 예시하면, 리튬-알루미늄-게르마늄-인산염(LAGP), 리튬-알루미늄-티타늄-인산염(LATP), 리튬-알루미늄-티타늄-실리콘-인산염(LATSP) 등을 예로 들 수 있다.
- [0176] 예를 들어, 모글래스가 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ 계 조성을 가지며, 상기 모글래스를 열처리하여 결정화하는 경우, 이 때의 주결정상은 $\text{Li}_{1+x+y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 3$)이 되며, 이때, x 및 y로서는 예를 들어 $0 \leq x \leq 0.4$, 또는 $0 < y \leq 0.6$, 또는 $0.1 \leq x \leq 0.3$, $0.1 < y \leq 0.4$ 이다.
- [0177] 여기서, 이온 전도를 방해하는 구멍이나 결정립계란, 리튬 이온 전도성 결정을 포함하는 무기 물질 전체의 전도도를, 상기 무기 물질 중의 리튬 이온 전도성 결정 그 자체의 전도도에 대해 1/10 이하의 값으로 감소시키는 구멍이나 결정립계 등의 이온 전도성 저해 물질을 칭한다.
- [0178] 한편, 산소를 양극 활물질로 사용하는 양극으로서 도전성 재료가 사용될 수 있다. 상기 도전성 재료는 다공성일 수 있다. 따라서, 양극 활물질로서 상기 다공성 및 도전성을 갖는 것이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 다공성을 갖는 탄소계 재료를 사용할 수 있다. 이와 같은 탄소계 재료로서는 카본 블랙류, 그래파이트류, 그라펜류, 활성탄류, 탄소섬유류 등을 사용할 수 있다.
- [0179] 또한, 상기 양극 활물질로서 금속 섬유, 금속 메쉬 등의 금속성 도전성 재료를 사용할 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질로서 구리, 은, 니켈, 알루미늄 등의 금속성 분말을 사용할 수 있다. 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료를 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0180] 상기 양극에는 산소의 산화/환원을 위한 촉매가 첨가될 수 있으며, 이와 같은 촉매로서는 백금, 금, 은, 팔라듐, 루테튬, 로듐, 오스뮴과 같은 귀금속계 촉매, 망간산화물, 철산화물, 코발트산화물, 니켈산화물 등과 같은 산화물계 촉매, 또는 코발트 프탈로시아닌과 같은 유기 금속계 촉매를 사용할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 산소의 산화/환원 촉매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0181] 또한, 상기 촉매는 담체에 담지될 수 있다. 상기 담체는 산화물, 제올라이트, 점토계 광물, 카본 등일 수 있다. 상기 산화물은 알루미늄, 실리카, 산화지르코늄, 이산화티탄 등의 산화물을 하나 이상 포함할 수 있다. Ce, Pr, Sm, Eu, Tb, Tm, Yb, Sb, Bi, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Nb, Mo 및 W로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 산화물일 수 있다. 상기 카본은 케첸블랙, 아세틸렌 블랙, 태널 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙류, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연 등의 흑연류, 활성탄류, 탄소 섬유류 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 담체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0182] 상기 양극은 바인더를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 바인더는 열가소성 수지 또는 열경화성 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로 에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 스티렌-부타디엔 고무, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-펜타플루오로 프로필렌 공중합체, 프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 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.
- [0183] 상기 양극은 예를 들어 상기 산소 산화/환원 촉매, 도전성 재료 및 바인더를 혼합한 후 적당한 용매를 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후 집전체 표면에 도포 및 건조하거나, 선택적으로 전극밀도의 향상을 위하여 집전체에 압축성형하여 제조할 수 있다. 또한, 상기 양극은 선택적으로 리튬산화물을 포함할 수 있다. 또한, 선택적으

로 상기 산소 산화/환원 촉매는 생략될 수 있다.

- [0184] 집전체로서는 산소의 확산을 신속하게 하기 위하여 망상 또는 메시모양 등의 다공체를 이용할 수 있으며, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄 등의 다공성 금속판을 사용할 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 집전체로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 집전체는 산화를 방지하기 위하여 내산화성의 금속 또는 합금 피막으로 피복될 수 있다.
- [0185] 상기 리튬 공기 전지에서 음극으로서 리튬을 포함하는 음극은 Li 금속, Li 금속 기반의 합금 또는 Li을 흡장, 방출할 수 있는 물질 함유 전극이 가능하나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 음극으로 사용될 수 있는 것으로서 리튬을 포함하거나 리튬을 흡장 방출할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 음극이 리튬 공기 전지의 용량을 결정한다.
- [0186] 음극은 예를 들어 리튬 금속 박막일 수 있다. 상기 리튬 금속 기반의 합금으로서의 예를 들어 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 티타늄, 바나듐 등과 리튬의 합금을 들 수 있다.
- [0187] 또한 상기 양극과 음극 사이에는 세퍼레이터를 배치하는 것도 가능하다. 이와 같은 세퍼레이터로서 리튬 공기 전지의 사용 범위에 견딜 수 있는 조성이라면 한정되지 않으며, 예를 들어 폴리프로필렌 소재의 부직포나 폴리페닐렌 설퍼이드 소재의 부직포 등의 고분자 부직포, 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등의 올레핀계 수지의 다공성 필름을 예시할 수 있으며, 이들을 2종 이상 병용하는 것도 가능하다.
- [0188] 일구현예에 따른 리튬 공기전지는 상술한 복합막을 채용하여 비용량 및 수명 특성이 개선된다.
- [0189] 일구현예에 따른 리튬이차 전지는 예를 들어 리튬 황 이차 전지, 또는 리튬 이온 이차 전지를 들 수 있다.
- [0190] 일구현예에 따른 복합막을 리튬 금속 보호막으로 채용한 리튬 이차 전지는 도 3b에 도시한 바와 같다.
- [0191] 이를 참조하면, 상기 리튬이차전지 (61)는 양극 (63), 음극 (62) 및 세퍼레이터 (64)를 포함한다. 상술한 양극 (63), 음극 (62) 및 세퍼레이터 (64)가 와인딩되거나 접혀서 전지 케이스 (65)에 수용된다. 이어서, 상기 전지 케이스 (65)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리 (66)로 밀봉되어 리튬 이차 전지 (61)가 완성된다.
- [0192] 상기 전지 케이스는 도 3c에 나타난 바와 같이 원통형일 수 있고, 또는 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차 전지는 박막형 전지일 수 있다.
- [0193] 상기 양극 (63) 및 음극 (62) 사이에 세퍼레이터 (64)가 배치되어 전지 구조체가 형성되고, 이 전지 구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬 이온 폴리머 전지가 완성된다.
- [0194] 상기 복합막안에 함유된 고분자로는 리튬 음극을 보호할 수 있는 고분자라면 모두 다 사용 가능하다.
- [0195] 리튬 황 이차전지에서 음극의 음극 활물질로서 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질을 사용한다.
- [0196] 탄소 물질은 리튬 황 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있다. 탄소 물질의 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질의 대표적인 예로는 산화 주석(SnO₂), 티타늄 나이트레이트, 실리콘(Si) 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0197] 리튬 황 이차 전지에서는 양극의 양극 활물질로는 황 원소(elemental sulfur, S₈), 황 원소 함유 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용하며, 황 원소 함유 화합물로는 Li₂S_n(n≥1), 캐슬라이트(catholyte)에 용해된 Li₂S_n(n≥1), 유기 황 화합물, 및 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n: x= 2.5 내지 50, n≥2) 중에서 선택된 하나 이상을 사용한다.
- [0198] 리튬 이온 이차전지에서 양극의 양극 활물질로서 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용될 수 있다.
- [0199] 상기 양극 활물질은 LiCoO₂의 리튬 코발트 산화물; 화학식LiNiO₂의 리튬 니켈 산화물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기

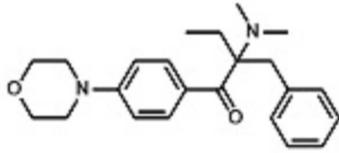
서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , 또는 LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 화학식 Li_2CuO_2 의 리튬동 산화물; 화학식 LiFe_3O_4 의 리튬 철 산화물; 화학식 LiV_3O_8 의 리튬 바나듐 산화물; 화학식 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 의 동 바나듐 산화물; 화학식 V_2O_5 의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)의 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M= Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식 LiMn_2O_4 의 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 리튬 망간 산화물; 디설파이드 화합물; 화학식 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 철 몰리브덴 산화물 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.

- [0200] 양극 활물질로서 탄소계 재료, 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘계 합금, 실리콘-탄소계 재료 복합체, 주석, 주석계 합금, 주석-탄소 복합체, 금속 산화물 또는 그 조합을 사용할 수도 있다.
- [0201] 상기 탄소계 재료는 탄소, 흑연 또는 카본나노튜브를 포함한다.
- [0202] 리튬 이온 이차전지의 음극에서 음극 활물질로는 Si, SiO_x ($0 < x < 2$, 예를 들어 0.5 내지 1.5), Sn, SnO_2 , 또는 실리콘 함유 금속 합금 및 이들이 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 함유 금속 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb 및 Ti 중에서 하나 이상 선택하여 사용할 수 있다.
- [0203] 상기 음극 활물질은 리튬과 합금 가능한 금속/준금속, 이들의 합금 또는 이의 산화물을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금 가능한 금속/준금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, SbSi-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님), MnO_x ($0 < x \leq 2$) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속/준금속의 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물, SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등일 수 있다.
- [0204] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 원소 주기율표의 13족 원소, 14족 원소 및 15족 원소로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0205] 예를 들어, 상기 음극 활물질은 Si, Ge 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다.
- [0206] 상기 음극 활물질은 상술한 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 함유 금속 합금 중에서 선택된 하나와 탄소계 재료의 혼합물 또는 상술한 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘 함유 금속 합금 중에서 선택된 하나와 탄소계 재료의 복합체일 수 있다.
- [0207] 예를 들어, 상기 음극 활물질의 형태는 단순한 입자 형태일 수 있으며, 나노크기의 형태를 가지는 나노구조체일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극 활물질은 나노입자, 나노와이어, 나노로드, 나노튜브, 나노벨트 등의 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [0208] 양극과 음극에 존재하는 세퍼레이터로는 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있다.
- [0209] 리튬 이차 전지에서 사용되는 전해액은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0210] 상기 유기 용매로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 디메틸포름아마이드, 디메틸아세테이트, 트리플루오로톨루엔, 크실렌, 사이클로헥산, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 에탄올, 이소프로필알콜, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸렌 아세테이트, 에틸렌 아세테이트, 프로필렌 아세테이트, 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란, 디글라임, 테트라글라임, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, γ -부티로락톤 및 설포란으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 용매를 사용할 수 있다.

- [0211] 상기 리튬염으로는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆), 리튬 테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 헥사플루오로아제네이트(LiAsF₆), 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(LiSO₃CF₃), 리튬 비스(트리플루오로메틸)술폰이미드(LiN(SO₂CF₃)₂), 리튬 비스(퍼플루오로에틸술폰)이미드(LiN(SO₂C₂F₅)₂)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 리튬염을 사용할 수 있다.
- [0212] 상기 전해액에서, 상기 리튬염의 농도는 예를 들어 0.01 내지 5M, 예를 들어 0.1 내지 2.0M로 사용한다.
- [0213] 상술한 리튬 황 이차전지, 리튬 이온 이차 전지와 같은 리튬 이차전지는 리튬 음극을 보호하여 리튬 음극과 전해액의 부반응이 억제될 뿐만 아니라 리튬 이온 전도성이 개선됨으로써 전도도 및 수명 특성이 개선된다.
- [0214] 본 명세서에 기재된 화학식들에서 사용되는 치환기의 정의에 대하여 살펴 보면 다음과 같다.
- [0215] 화학식에서 사용되는 용어 “알킬”은 완전 포화된 분지형 또는 비분지형 (또는 직쇄 또는 선형) 탄화수소를 말한다.
- [0216] 상기 “알킬”의 비제한적인 예로는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, sec-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, iso-아밀, n-헥실, 3-메틸헥실, 2,2-디메틸펜틸, 2,3-디메틸펜틸, n-헵틸 등을 들 수 있다.
- [0217] 상기 “알킬” 중 하나 이상의 수소 원자는 할로젠 원자, 할로젠 원자로 치환된 C1-C20의 알킬기(예: CF₃, CHF₂, CHF, CCl₃ 등), C1-C20의 알콕시, C2-C20의 알콕시알킬, 히드록시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아미디노기, 히드라진, 히드라존, 카르복실기나 그의 염, 술폰닐기, 설파모일(sulfamoyl)기, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, 또는 C1-C20의 알킬기, C2-C20 알케닐기, C2-C20 알키닐기, C1-C20의 헤테로알킬기, C6-C20의 아릴기, C6-C20의 아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴기, C7-C20의 헤테로아릴알킬기, C6-C20의 헤테로아릴옥시기, C6-C20의 헤테로아릴옥시알킬기 또는 C6-C20의 헤테로아릴알킬기로 치환될 수 있다.
- [0218] 용어 “할로젠 원자”는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다.
- [0219] 용어 “할로젠 원자로 치환된 C1-C20 알킬기”는 하나 이상의 할로 그룹(halo group)이 치환된 C1-C20 알킬기를 말하며, 비제한적인 예로서, 모노할로알킬, 디할로알킬 또는 퍼할로알킬을 함유한 폴리할로알킬을 들 수 있다.
- [0220] 모노할로알킬은 알킬기내에 하나의 요오드, 브롬, 염소 또는 불소를 갖는 경우이고, 디할로알킬 및 폴리할로알킬은 두개 이상의 동일하거나 또는 상이한 할로 원자를 갖는 알킬기를 나타낸다.
- [0221] 화학식에서 사용되는 용어 “알콕시”는 알킬-O-를 나타내며, 상기 알킬은 상술한 바와 같다. 상기 알콕시의 비제한적인 예로서 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 2-프로폭시, 부톡시, tert-부톡시, 펜틸옥시, 헥실옥시 등이 있다. 상기 알콕시기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환가능하다.
- [0222] 화학식에서 사용되는 용어 “알케닐”기는 적어도 하나의 탄소-탄소 이중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 알케닐기의 비제한적인 예로는 비닐, 알릴, 부테닐, 이소프로페닐, 이소부테닐 등을 들 수 있고, 상기 알케닐중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0223] 화학식에서 사용되는 용어 “알키닐”기는 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중결합을 갖는 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 말한다. 상기 “알키닐”의 비제한적인 예로는 에티닐, 부티닐, 이소부티닐, 이소프로피닐 등을 들 수 있다.
- [0224] 상기 “알키닐” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 동일한 치환기로 치환될 수 있다.
- [0225] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴”기는 단독 또는 조합하여 사용되어, 하나 이상의 고리를 포함하는 방향족 탄화수소를 의미한다.
- [0226] 상기 용어 “아릴”은 방향족 고리가 하나 이상의 사이클로알킬고리에 융합된 그룹도 포함한다.
- [0227] 상기 “아릴”의 비제한적인 예로서, 페닐, 나프틸, 테트라히드로나프틸 등이 있다.
- [0228] 또한 상기 “아릴”기중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0229] 용어 “아릴알킬”은 아릴로 치환된 알킬을 의미한다. 아릴알킬의 예로서 벤질 또는 페닐-CH₂CH₂-을 들 수 있다.
- [0230] 화학식에서 사용되는 용어 “아릴옥시”는 -O-아릴을 의미하며, 아릴옥시기의 예로서 페녹시 등이 있다. 상기

“아릴옥시” 기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.

- [0231] 화학식에서 사용되는 용어 “�테로아릴” 기는 N, O, P 또는 S 중에서 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하고, 나머지 고리원자가 탄소인 모노사이클릭(monocyclic) 또는 바이사이클릭(bicyclic) 유기 화합물을 의미한다. 상기 헤테로아릴기는 예를 들어 1-5개의 헤테로원자를 포함할 수 있고, 5-10 고리 멤버(ring member)를 포함할 수 있다. 상기 S 또는 N은 산화되어 여러가지 산화 상태를 가질 수 있다.
- [0232] 상기 “헤테로아릴” 중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0233] 용어 “헤테로아릴알킬” 은 헤테로아릴로 치환된 알킬을 의미한다.
- [0234] 용어 “헤테로아릴옥시” 는 -O-헤테로아릴 모이어티를 의미한다. 상기 헤테로아릴옥시중 하나 이상의 수소원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0235] 화학식에서 사용되는 “탄소고리” 기는 포화 또는 부분적으로 불포화된 비방향족(non-aromatic) 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 트리사이클릭 탄화수소를 말한다.
- [0236] 상기 모노사이클릭 탄화수소의 예로서, 사이클로펜틸, 사이클로헥세닐, 사이클로헥실, 사이클로헥세닐 등이 있고, 바이사이클릭 탄화수소의 예로서, bornyl, decahydronaphthyl, bicyclo[2.1.1]hexyl, bicyclo[2.2.1]heptyl, bicyclo[2.2.1]heptenyl, 또는 bicyclo[2.2.2]octyl이 있다.
- [0237] 상기 트리사이클릭 탄화수소의 예로서, 아다만틸(adamantly) 등이 있다.
- [0238] 상기 “탄소고리” 중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환기로 치환가능하다.
- [0239] 화학식에서 사용되는 “헤테로고리” 기는 질소, 황, 인, 산소 등과 같은 헤테로원자를 함유하고 있는 5 내지 10 원자로 이루어진 고리기를 지칭하며, 구체적인 예로서 피리딜 등이 있고, 이러한 헤테로고리기중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0240] 용어 “술포닐” 은 R’ -SO₂-를 의미하며, R’ 은 수소, 알킬, 아릴, 헤테로아릴, 아릴-알킬, 헤테로아릴-알킬, 알콕시, 아릴옥시, 사이클로알킬기 또는 헤테로고리기이다.
- [0241] 용어 “설파모일” 기는 H₂NS(O₂)-, 알킬-NHS(O₂)-, (알킬)₂NS(O₂)-, 아릴- NHS(O₂)-, 알킬-(아릴)-NS(O₂)-, (아릴)₂NS(O₂), 헤테로아릴-NHS(O₂)-, (아릴-알킬)- NHS(O₂)-, 또는 (헤테로아릴-알킬)-NHS(O₂)-를 포함한다.
- [0242] 상기 설파모일중 하나 이상의 수소 원자는 상술한 알킬기의 경우와 마찬가지로 치환가능하다.
- [0243] 상기 용어 “아미노기” 는 질소원자가 적어도 하나의 탄소 또는 헤테로원자에 공유결합된 경우를 나타낸다. 아미노기는 예를 들어 -NH₂ 및 치환된 모이어티(substituted moieties)를 포함한다. 그리고 질소 원자가 적어도 하나의 부가적인 알킬기에 결합된 “알킬아미노”, 질소가 적어도 하나 또는 둘 이상이 독립적으로 선택된 아릴기에 결합된 “아릴아미노” 및 “디아릴아미노” 를 포함한다.
- [0244] 이하, 하기 실시예를 들어 보다 상세히 설명하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0245] 실시예 1: 복합막의 제조
- [0246] 리튬-티타늄-알루미늄-인산염(LTAP: Li_{1.4}Ti_{1.6}Al_{0.4}P₃O₁₂)막(Ohara glass) (Ohara corporation)를 분쇄하고 이를 100 μ m 및 90 μ m 크기의 체거름(sieving)을 실시하여 약 95 μ m의 크기(평균입경)를 갖는 LTAP 입자를 얻었다.
- [0247] 바이알에 상기 LTAP 입자 300mg, 톨루엔 20ml 및 이소부틸(트리에톡시)실란(IB) 50mg을 부가하였고 이를 약 7시간 동안 교반하였다.
- [0248] 상기 결과물을 아세톤으로 세정하고 60℃에서 2시간동안 진공 건조하여 IB의 축합 반응 생성물로 된 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자를 얻었다.
- [0249] 이와 별도로, 디우레탄 다메타크릴레이트(DU) 500mg을 에탄올과 클로로포름의 혼합용매(1:1 혼합부피비) 4ml에 용해하여 혼합물을 얻었다. 이 혼합물에 광개시제인 하기 화학식으로 표시되는 Irgacure 369(BASF) 30mg을 부가하고 교반을 실시하여 고분자막 형성용 조성물을 얻었다.



- [0250]
- [0251] Irgacure 369(BASF)
- [0252] 상기 과정에 따라 얻은 고분자막 형성용 조성물 400꺾 중 200꺾를 물이 채워진 페트리 디쉬(petri dish)의 물 표면에 적가하였다. 이어서, 상기 결과물에 상기 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자 10 mg을 스프레드(spread)하고 표면에 질소를 퍼지하여 물 표면에 와류를 형성하여 반응 혼합물을 교반하였다.
- [0253] 그 후 상기 과정에 따라 얻은 고분자막 형성용 조성물 중 나머지 200꺾을 다시 스프레드(spread)한 다음, 약 1 시간 동안 건조하여 용매를 제거하였다.
- [0254] 물 표면에 저압 수은 램프(0.01 W/cm^2)을 이용하여 UV를 약 15분 동안 조사하여 디우레탄 다메타크릴레이트(DU)의 광중합을 실시하여 복합막을 얻었다. 핀셋을 이용하여 물 표면으로부터 복합막을 분리해냈다. 여기에서 복합막은 복수개의 관통홀을 갖는 고분자막 및 상기 관통홀에 형성된 LTAP 입자를 포함하되 상기 LTAP 입자 표면에 IB의 축합 반응 생성물로 된 소수성 코팅막이 형성된 구조를 갖는다. 여기에서 소수성 코팅막의 두께는 약 10nm 이하이었고, IB의 축합 반응 생성물의 함량은 LTAP 입자 100 중량부를 기준으로 하여 약 1 중량부였고, 상기 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자의 함량은 복합막 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 43 중량부였다. 상기 복합막의 평균두께는 90-95 μm 이었다.
- [0255] 실시예 2: 복합막의 제조
- [0256] 모노머 혼합물 제조시 디우레탄 다메타크릴레이트(Diurethane dimethacrylate(DU), mixture of isomers (Aldrich) 500mg 대신 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Trimethylolpropane triacrylate (Aldrich)(TA) 500mg을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 얻었다. 여기에서 소수성 코팅막의 두께는 약 10nm 이하이었고, IB의 축합 반응 생성물의 함량은 LTAP 입자 100 중량부를 기준으로 하여 약 1 중량부였고, 상기 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자의 함량은 복합막 총중량 100 중량부를 기준으로 하여 43 중량부였다. 상기 복합막의 평균두께는90-95 μm 이었다.
- [0257] 실시예 3: 복합막의 제조
- [0258] 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 제조시 이소부틸(트리에톡시)실란(IB) 대신 옥틸(트리메톡시)실란(Octyl)을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 제조하였다.
- [0259] 실시예 4-5: 복합막의 제조
- [0260] 복합막의 소수성 코팅막을 구성하는 IB의 축합 반응 생성물의 함량이 LTAP 입자 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.1 중량부 및 30 중량부로 각각 변화되도록 공정 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 제조하였다.
- [0261] 실시예 6-7: 복합막의 제조
- [0262] 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자의 함량이 10 중량부 및 90 중량부로 변화되도록 공정 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 제조하였다.
- [0263] 실시예 8-9: 복합막의 제조
- [0264] 복합막의 소수성 코팅막을 구성하는 IB의 축합 반응 생성물의 함량이 LTAP 입자 100 중량부를 기준으로 하여 약 0.1 중량부 및 30 중량부로 각각 변화되도록 공정 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 제조하였다.
- [0265] 실시예 10-11: 복합막의 제조
- [0266] 소수성 코팅막이 형성된 LTAP 입자의 함량이 10 중량부 및 90 중량부로 변화되도록 공정 조건이 변화된 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법에 따라 실시하여 복합막을 제조하였다.
- [0267] 비교예 1: 복합막의 제조

- [0268] 리튬-티타늄-알루미늄-인산염(LTAP: $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}\text{P}_3\text{O}_{12}$)막(Ohara glass) (Ohara corporation)를 분쇄하고 이를 100 μm 및 90 μm 크기의 체거름(sieving)을 실시하여 90 내지 100 μm 의 크기를 갖는 LTAP 입자를 얻었다.
- [0269] 이와 별도로 디우레탄 디메타크릴레이트 500mg을 에탄올과 클로로포름의 혼합용매(1:1 혼합부피비) 4ml에 용해하여 모노머 혼합물을 얻었다. 모노머 혼합물에 광개시제인 ignacure369 (BASF) 30mg을 부가하고 교반을 실시하여 고분자막 형성용 조성물을 얻었다.
- [0270] 상기 과정에 따라 얻은 고분자막 형성용 조성물 200 μL 을 물이 채워진 페트리 디쉬(petri dish)의 물 표면에 적가하였다. 이어서, 상기 결과물에 상기 LTAP 입자 10mg을 스프레드(spread)하고 표면에 질소를 퍼지하였다.
- [0271] 그 후, 상기 고분자막 형성용 조성물 200 μL 을 다시 스프레드(spread)한 다음, 약 1시간 동안 건조하여 용매를 제거하였다. 물 표면에 저압 수은 램프(0.01 W/cm²)을 이용하여 UV를 약 15분 동안 조사하여 디우레탄 디메타크릴레이트의 광중합을 실시하여 복합막을 얻었다.
- [0272] 비교예 2: 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 고분자 전해질의 제조
- [0273] 폴리에틸렌옥사이드 분말(중량평균분자량 약 100,000, 제조회사 Aldrich) 1.38g을 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI, Wako) 0.9g을 아세토니트릴(AN) 100ml에 분산시키고, 24시간 동안 교반하여 전해질 형성용 조성물을 제조하였다.
- [0274] 상기 교반된 전해질 형성용 조성물을 테프론 접시(dish) 상에 캐스트한 다음 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조시켜 아세토니트릴 용매를 제거한 후 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 12 시간 건조시켜 $\text{PEO}_{10}\text{LiTFSI}$ 고분자 전해질(이하, PEO 고분자 전해질)을 얻었다. 상기 고분자 전해질에서 에틸렌옥사이드(EO)와 리튬의 몰비는 약 20:1이었다.
- [0275] 비교예 3: LTAP막의 제조
- [0276] 두께가 약 260 μm 인 LTAP막(Ohara glass)을 이용하였다.
- [0277] 비교예 4: 다공성 폴리프로필렌(PP)막의 제조
- [0278] 두께가 약 25 μm 인 다공성 폴리프로필렌막(Celgard사)을 이용하였다.
- [0279] 제작예 1: 리튬대칭셀의 제조
- [0280] 폴리에틸렌옥사이드 분말(중량평균분자량 약 100,000, 제조회사 Aldrich) 1.38g을 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (LiTFSI, Wako) 0.9g을 용매인 아세토니트릴(AN) 100ml 에서 분산시키고, 24시간 동안 교반하여 전해질 형성용 조성물을 제조하였다.
- [0281] 상기 교반된 전해질 형성용 조성물을 테프론 접시(dish) 상에 캐스트한 다음 20 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 건조시켜 아세토니트릴 용매를 제거한 후, 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 진공에서 12 시간 건조시켜 $\text{PEO}_{10}\text{LiTFSI}$ 고분자 전해질(이하, PEO 고분자 전해질)을 얻었다. 상기 고분자 전해질의 평균 두께는 60 μm 이었다.
- [0282] PEO 고분자 전해질(중량평균분자량: 1×10^5)의 일 측면에 리튬 금속을 배치하고, 상기 PEO 고분자 전해질의 다른 면에 실시예 1의 복합막을 적층하고 상기 실시예 1의 복합막 상부에 PEO 고분자 전해질을 적층함으로써 전지구조체(리튬금속/ PEO 고분자 전해질/ PVA-LTAP 복합막/ PEO 고분자 전해질/ 리튬금속)를 형성하였다.
- [0283] 제작예 2-11: 리튬대칭셀의 제조
- [0284] 실시예 1의 복합막 대신 실시예 2-11의 복합막을 각각 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬대칭셀을 제조하였다.
- [0285] 제작예 12: 리튬공기전지의 제조
- [0286] PEO 고분자 전해질(중량평균분자량: 1×10^5)의 일 측면에 리튬 금속을 배치하고, 상기 PEO 고분자 전해질의 다른 면에 폴리에틸렌 세퍼레이터(PE 세퍼레이터)(Celgard 2400(Hoechst Celanese Corp))를 적층하였다.
- [0287] 상기 PE 세퍼레이터 상부에 실시예 1의 복합막(DU-IBLTAP)을 적층하고 상기 실시예 1의 복합막 상부에 PEO 고분자 전해질을 적층하였다.
- [0288] 그 PEO 고분자 전해질의 다른 면에 캐소드를 배치하였다. 캐소드는 탄소 에어로겔(carbon aero gel)(ENEN) 1 중량부에 PEO 고분자 전해질 6중량부를 혼합하여 제조하였다. 그리고 캐소드의 다른 면에 기체확산층(GDL)를 배치

시켜 전지 구조체를 얻었다.

- [0289] 상기 과정에 따라 얻은 전지 구조체 상에 니켈 전극을 형성하여 리튬-공기 전지를 제조하였다.
- [0290] 비교제작예 1: 리튬대칭셀의 제조
- [0291] 실시예 1의 복합막 대신 비교예 1의 막을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬대칭셀을 제조하였다.
- [0292] 비교제작예 2-4: 리튬대칭셀의 제조
- [0293] 실시예 1의 복합막 대신 비교예 2-4의 막을 사용한 것을 제외하고는, 제작예 1과 동일한 방법에 따라 실시하여 리튬대칭셀을 제조하였다.
- [0294] 평가예 1: 전자주사현미경
- [0295] 1) 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1
- [0296] 실시예 1, 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 복합막을 전자주사현미경을 이용하여 분석하였다. 여기에서 전자주사현미경으로는 SNE-4500M/MCM-100(SEC사)을 이용하였다.
- [0297] 삭제
- [0298] 상기 실시예 1에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진은 도 4a 및 도 4b에 나타내었고 실시예 3에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진은 도 5a 및 도 5b에 나타내었다. 그리고 비교예 1에 따라 제조된 복합막의 상부 표면 및 하부 표면에 대한 전자주사현미경 사진은 도 6a 및 도 6b에 나타내었다.
- [0299] 도 4a, 4b, 5a, 5b에 나타난 바와 같이 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제조된 복합막은 상부 및 하부 표면에서 모두 LTAP 입자가 관찰되었다. 이로부터 복합막은 LTAP 입자가 복합막의 양 표면에 노출되어 있는 구조를 갖고 있다는 것을 확실하게 확인할 수 있었다.
- [0300] 이에 반하여 도 6a 및 도 6b에 나타난 비교예 1에 따라 제조된 복합막은 상부 및 하부 표면상에서 LTAP 입자를 관찰할 수 없었다. 따라서 비교예 1의 복합막은 실시예 1 및 실시예 3에 따라 제조된 복합막과 달리 LTAP 입자가 표면에 노출된 구조가 아님을 알 수 있었다. 이는 LTAP 입자가 표면 개질된 상태가 아니라서 복합막 제조과정에서 LTAP 입자 상부에 DU로부터 형성된 고분자막이 형성되었기 때문이다.
- [0301] 평가예 2: 광학 현미경 분석
- [0302] 실시예 2에 따라 제조된 복합막을 광학 현미경을 이용하여 분석을 실시하였다. 광학 현미경으로는 Nikon사의 Eclipse LV100D를 이용하였다.
- [0303] 실시예 2에 따라 제조된 복합막의 광학 현미경 분석 사진을 도 7a 및 도 7b에 나타내었다. 이를 참조하면, 실시예 2에 따라 제조된 복합막은 고분자와 LTAP 입자가 골고루 분산된 상태로 존재한다는 것을 알 수 있었다.
- [0304] 평가예 3: 저항 및 임피던스 측정
- [0305] 1) 실시예 1-2 및 비교예 2-3
- [0306] 실시예 1-2에 따라 제조된 복합막, 비교예 2에 따라 제조된 PEO₁₀LiTFSI 고분자 전해질 및 비교예 3에 따라 제조된 LTAP막의 양 면에 금(Au)층을 적층하여 구조체를 제조하였다. 이 구조체의 저항을 측정하였다.
- [0307] 상기 구조체에 대하여 온도에 따른 저항 측정 결과를 도 8에 나타내었다. 그리고 60℃에서의 저항을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

구분	구성	저항 (Ωcm^2)
실시예 1	DU-IBLTAP	97
실시예 2	TA-IBLTAP	48
비교예 2	PEO ₁₀ LiTFSI	240

비교예 3	LTAP	73
-------	------	----

- [0309] 상기 표 1을 참조하여, 실시예 2에 따른 복합막은 비교예 2의 고분자 전해질 및 비교예 3의 LTAP막에 비하여 저항이 감소됨을 알 수 있었다. 그리고 실시예 1에 따라 제조된 복합막은 비교예 3의 LTAP막에 비해서는 저항이 다소 크지만 산소 차단 특성이 우수하여 실제적으로 사용하는데 별 어려움이 없다.
- [0310] 2)제작예 1-2
- [0311] 상기 제작예 1-2에 따라 제조된 리튬대칭셀의 임피던스 특성을 평가하였다.
- [0312] 임피던스 측정기기는 Materials mates사의 Materials mates 7260을 사용하였다. 또한 셀의 작동온도는 60℃로 유지하였고, 축적시간(storage time) 경과에 따른 임피던스 분석 결과를 도 9a 및 도 9b에 나타내었다.
- [0313] 상기 임피던스는 1000000Hz에서 0.1Hz까지 개방회로전압(open circuit voltage)에서 약 5mV의 교류 전압을 인가하는 조건에서 평가하여 실수부와 허수부의 임피던스의 함수로서 프로파일을 나타낸 것이다.
- [0314] 이를 참조하여, 제작예 1-2의 리튬대칭셀은 임피던스 특성이 우수함을 알 수 있었다.
- [0315] 평가예 4: 산소 투과도(Transmission rate of O₂: OTR) 분석
- [0316] 실시예 1-2에 따라 제조된 복합막 및 비교예 2에 따라 제조된 PEO₁₀LiTFSI 고분자 전해질, 비교예 3에 따라 제조된 LTAP막 및 비교예 4에 따라 제조된 다공성 PP막의 산소 투과도(OTR)을 하기 방법에 따라 평가하였다.
- [0317] 산소 투과도 측정장치(Oxygen Transmission Rate Tester)로서 MOCON사의 OX-TRAN 2/21 ML을 이용하였고, 시료 디스크를 면적이 약 1 cm²로 하여 산소 투과 실험을 실시하였다.
- [0318] 상기 산소 투과도 평가 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

구분	구성	OTR (cm ³ /m ² day)
실시예 1	DU-IBLTAP	93
실시예 2	TA-IBLTAP	1070
비교예 2	PEO ₁₀ LiTFSI	1×10 ⁴ 이상 (over flow)
비교예 3	LTAP	8
비교예 4	다공성 PP 막	1×10 ⁴ 이상 (over flow)

- [0320] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1-2에 따라 제조된 복합막은 비교예 2에 따라 제조된 PEO₁₀LiTFSI 고분자 전해질 및 비교예 4에 따라 제조된 다공성 PP막에 비하여 OTR이 감소되어 산소 차단 특성이 우수함을 알 수 있었다. 참고로 비교예 3에 따라 제조된 LTAP막은 무기물 막으로서 산소를 차단하는 특성이 매우 우수한 것으로 나타났다.
- [0321] 평가예 5: 리튬공기전지의 충방전 특성 및 사이클 특성
- [0322] 상기 제작예 12에 따른 리튬공기전지를 챔버내 에서 산소 1기압으로 0.48mA/cm²의 CC 모드 (constant current mode)로 방전, 0.48mAh/cm² 로 CC 모드 (constant current mode) 4.0V CV 모드 (constant voltage mode)로 충전시켰다.
- [0323] 상기 전지는 캐소드 탄소당 250mAh/g 이상 의 방전 용량을 나타냈다.
- [0324] 충방전 사이클을 반복한 후 용량에 따른 전압 변화를 조사하여 도 10에 나타내었다.
- [0325] 도 10을 참조하여, 제작예 12의 리튬공기전지는 안정적인 충방전 특성 및 사이클 특성을 나타냄을 알 수 있었다.

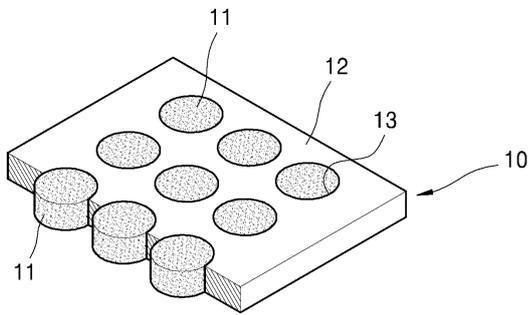
[0326] 상기에서 일구현예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허청구범위에 기재된 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

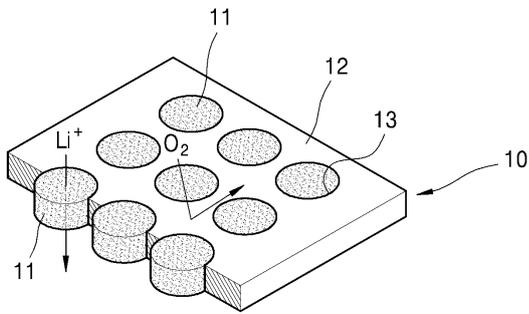
- | | | |
|--------|---------------------|--------------|
| [0327] | 50: 리튬 공기 전지 | 61: 리튬 이차 전지 |
| | 53, 62: 음극 | 54, 56: 전해질 |
| | 10, 20, 30, 55: 복합막 | 57, 63: 양극 |
| | 62: 세퍼레이터 | 65: 전지 케이스 |

도면

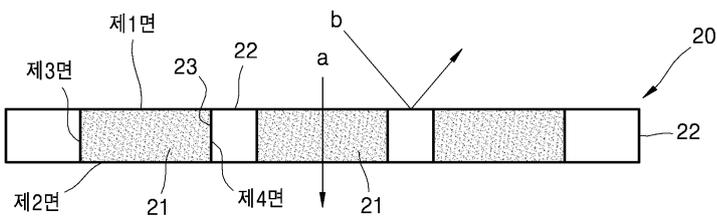
도면1a



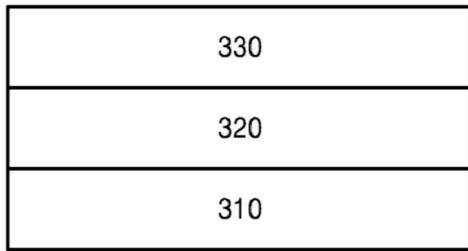
도면1b



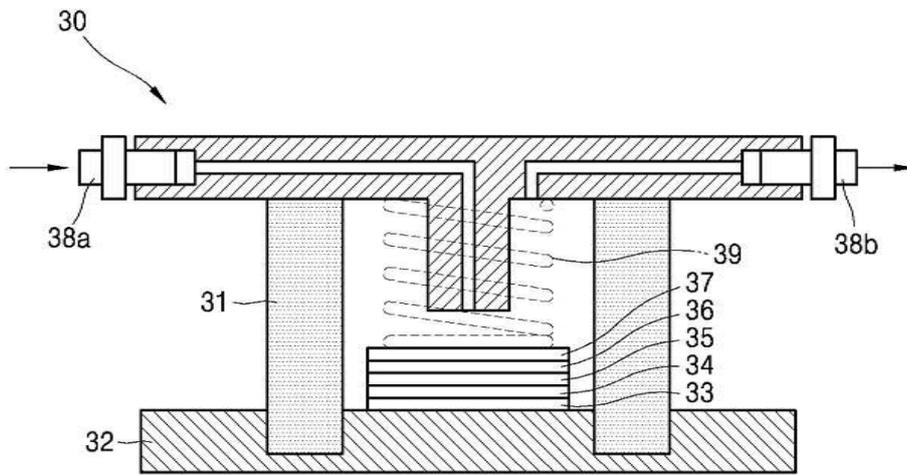
도면2



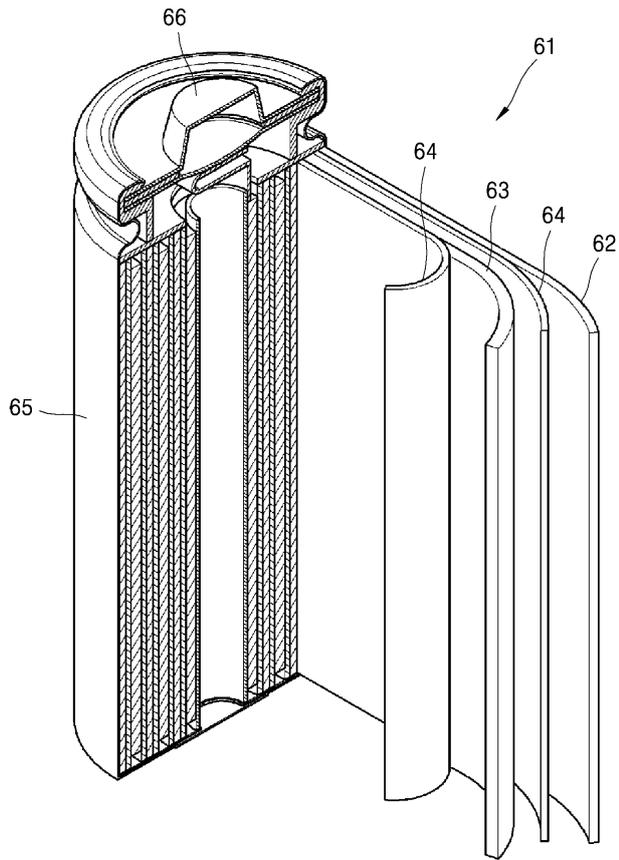
도면3a



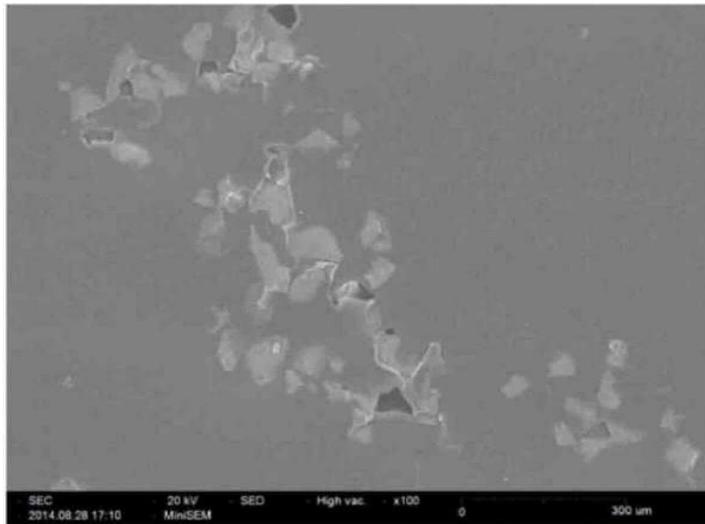
도면3b



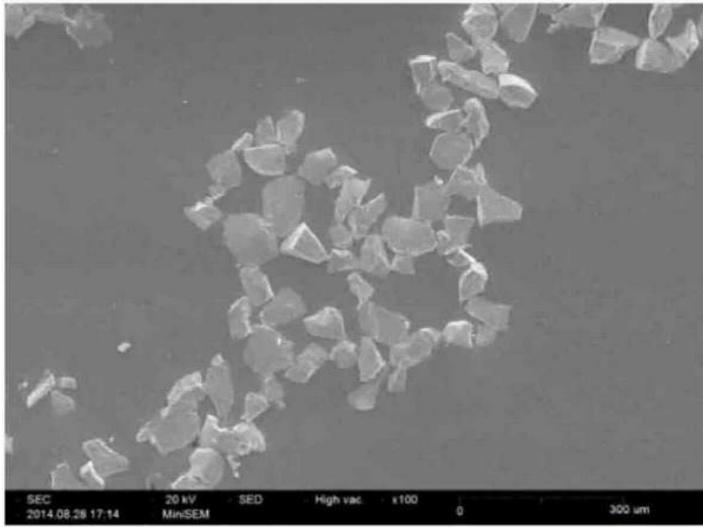
도면3c



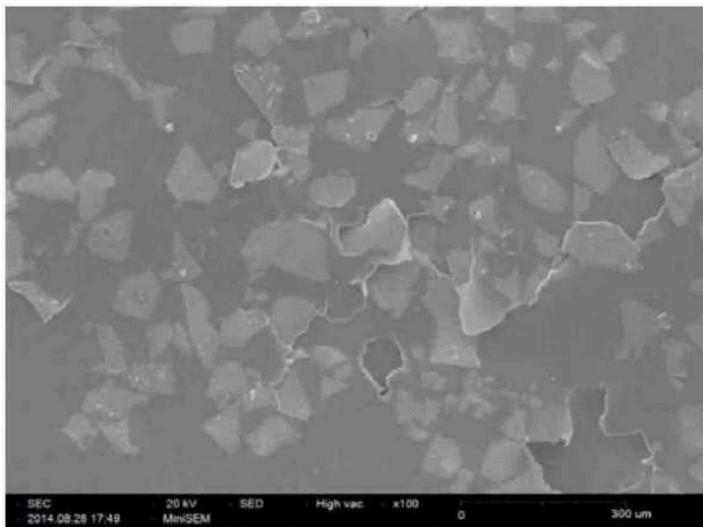
도면4a



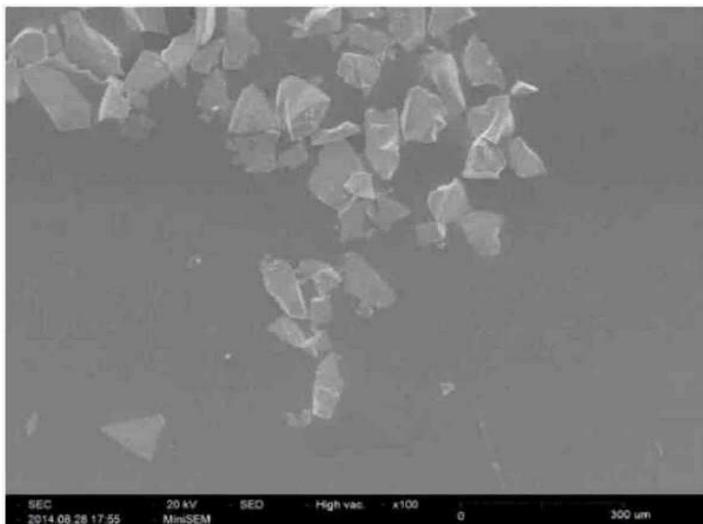
도면4b



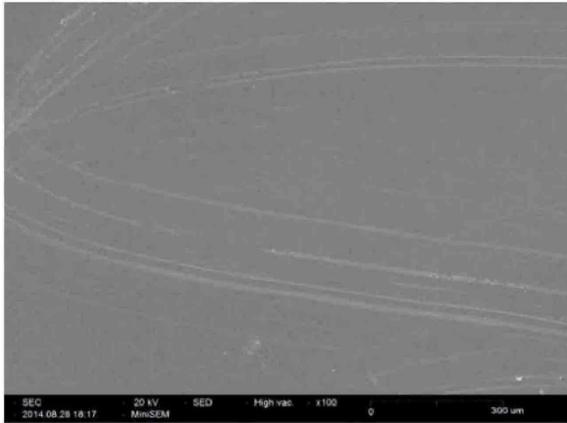
도면5a



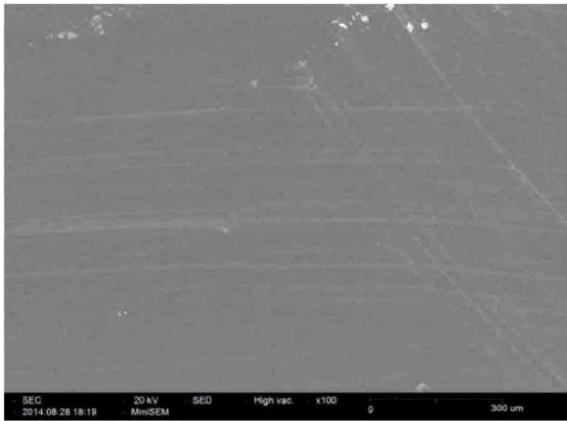
도면5b



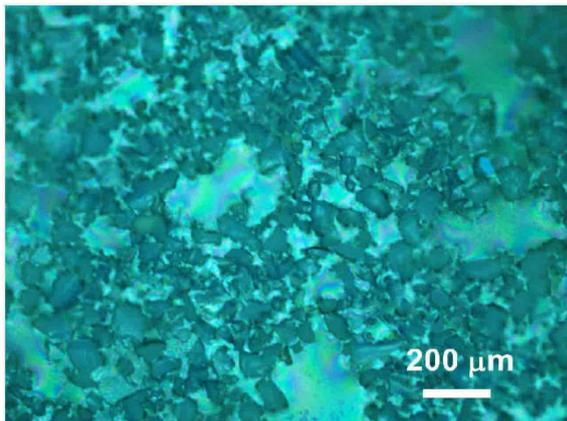
도면6a



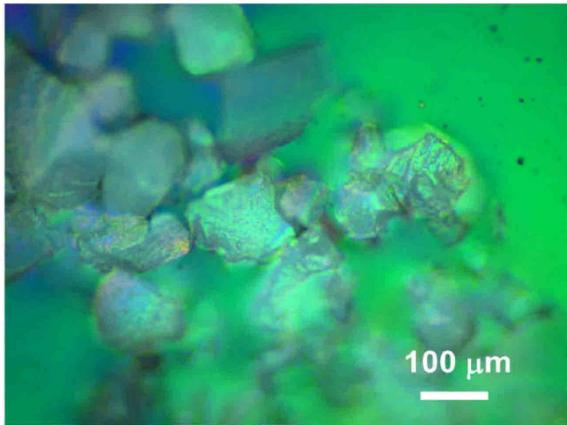
도면6b



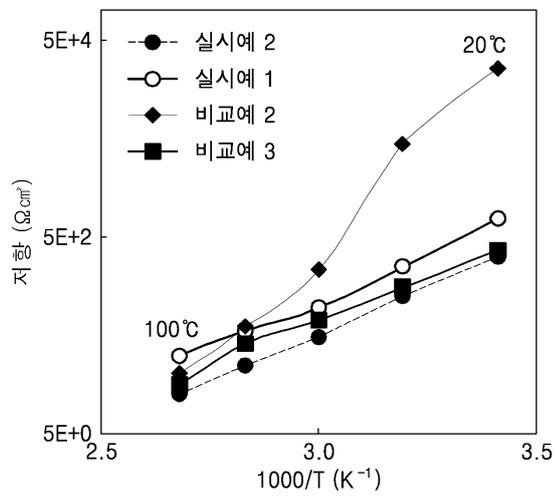
도면7a



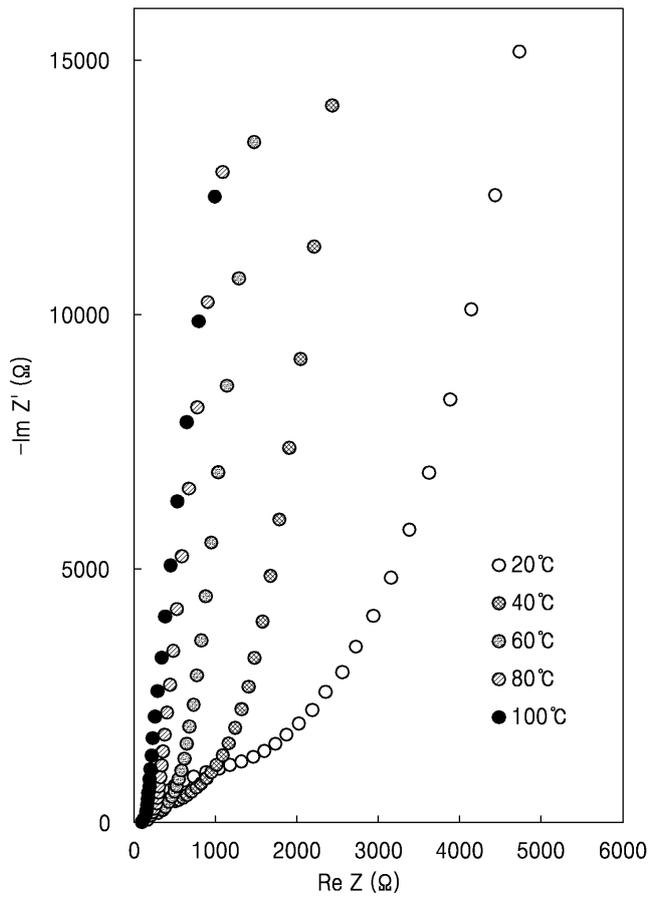
도면7b



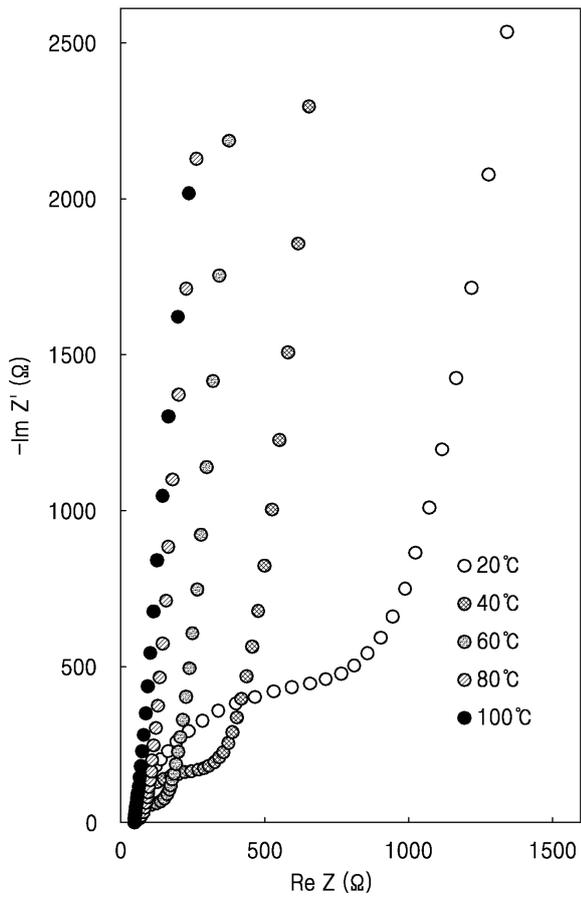
도면8



도면9a



도면9b



도면10

