

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0032002 (43) 공개일자 2017년03월22일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/14 (2006.01)	(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)	
(52) CPC특허분류 H01M 2/1646 (2013.01) H01M 10/052 (2013.01)	(72) 발명자 송명훈 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기 술연구원) 장민철 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기 술연구원) (뒷면에 계속)	
(21) 출원번호 10-2015-0129703	(74) 대리인 김성호, 김병필, 박형달	
(22) 출원일자 2015년09월14일 심사청구일자 없음		

전체 청구항 수 : 총 12 항

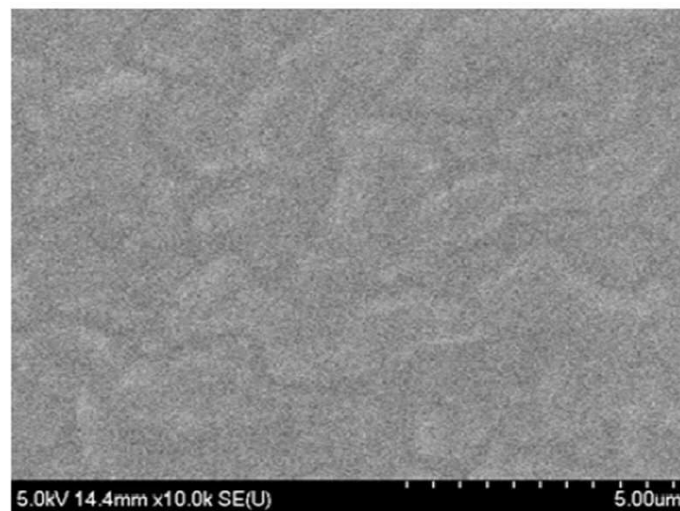
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 상기 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터는 복수의 기공을 포함하는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재 내 기공의 일부 또는 전부에 충전된 리튬 이온 전도체를 포함하며, 10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 갖는다.

상기 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터는 전해액의 세퍼레이터 통과는 차단되고 리튬 이온만이 통과할 수 있어, 리튬 금속 전극을 사용하는 이차전지에서 리튬 덴드라이트의 성장이 차단되고, 그 결과 리튬 금속 전극의 사이클 효율이 증가될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

양두경

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

손병국

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

박창훈

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

김택경

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 기공을 포함하는 다공성 고분자 기재, 및
상기 다공성 고분자 기재 내 기공의 일부 또는 전부에 충전된 리튬 이온 전도체를 포함하며,
10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 갖는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는 140℃ 이상의 용점을 갖는 고분자를 포함하는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자를 포함하는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 리튬 이온 전도체는 리튬 보론 옥시니트라이드(lithium boron oxynitride), 리튬 포스포러스 옥시니트라이드(lithium phosphorus oxynitride), 리튬 설퍼 옥시니트라이드(lithium sulfur oxynitride), 리튬 포스포러스 옥시설파이드(lithium phosphorus oxysulfide), 리튬-보레이트-설페이트(lithium-borate-sulfate) 및 리튬 실리콘 포스포러스 옥시니트라이드(lithium silicone phosphorus oxynitride)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 리튬 이온 전도체는 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

[화학식 1]



(상기 A는 B 또는 P이고, x는 2 내지 3.5, y는 1.5 내지 4.0, z는 0.1 내지 1.5이다)

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 리튬이온 전도체를 포함하는 리튬 이온 전도층을 더 포함하는 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 리튬 이온 전도층의 두께가 0.1 내지 10 μm 인 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 8

제1항에 있어서,

0.7 이상의 리튬이온 전달율을 갖는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터.

청구항 9

반응성 RF 스퍼터링법에 의해 다공성 고분자 기재 내 기공에 대해 리튬이온 전도체를 증진시키는 단계를 포함하며,

상기 다공성 고분자 기재는 복수의 기공을 포함하며, 140℃ 이상의 용점을 갖는 것인, 제1항에 따른 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기는 0.05 내지 0.2 μ m이고, 기공율은 35 내지 45%인 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 11

음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하고,

상기 세퍼레이터는 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터인 것인 리튬 이차전지.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 음극은 리튬 금속판을 포함하는 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전해액의 침투를 차단하는 동시에 우수한 리튬 이온 전도성을 갖는 유무기 복합 세퍼레이터 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이동 전화기부터 시작하여, 무선 가전 기기, 전기 자동차에 이르기까지 전지를 필요로 하는 다양한 기기들이 개발되고 있다. 이러한 기기들의 개발에 따라 이차 전지에 대한 수요 역시 증가하고 있다. 특히, 전자 제품의 소형화 경향과 더불어 이차 전지도 경량화 및 소형화되고 있는 추세이다.

[0003] 이러한 추세에 부합하여, 최근 리튬 금속 이차 전지(Lithium Metal Battery, LMB)가 각광을 받고 있다. 리튬 금속 이차 전지는 음극으로서 리튬을 사용하고 있다. 리튬은 밀도가 낮고 표준 환원 전위가 -3.04 V로 낮기 때문에 가벼우면서도 이차 전지 제조시 고에너지 밀도를 낼 수 있다는 장점이 있다.

[0004] 그러나, 리튬 금속은 공기 중의 수분과 반응하여 LiOH, Li₂O, Li₂CO₃ 등의 부산물을 만든다. 또한, 전극으로 사용된 리튬 금속이 전해액에 노출되는 경우 저항 물질이 생성되며, 이는 제조된 전지의 성능을 현저하게 떨어뜨리게 되며, 내부 단락까지 초래할 수 있다. 또한, 리튬은 강도가 매우 약한 금속이기 때문에 핸들링이 어렵고 전극으로 활용하기가 어려운 문제가 있다.

[0005] 이에, 리튬 금속을 사용하여 에너지 밀도를 높이면서도 리튬의 반응성 문제를 해결할 수 있고 공정을 보다 더 간단하게 할 수 있는 리튬 금속 전극의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌1: 한국 공개특허 제2013-0043117호 (공개일: 2013.04.29)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 다공성 고분자 세퍼레이터의 기재 내 존재하는 기공의 일부 또는 전부를 리튬 단일이온 전도체로 충전시켜 전해액의 세퍼레이터 통과는 차단하고 리튬 이온만을 통과하도록 함으로써, 리튬 금속 전극을 사용하는 이차전지에서 리튬 덴드라이트의 성장을 막고 그 결과 리튬 금속 전극의 사이클 효율을 증가시킬 수 있는, 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터를 포함하여 개선된 전지 특성을 나타낼 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 복수의 기공을 포함하는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재 내 기공의 일부 또는 전부에 충전된 리튬 이온 전도체를 포함하며, 10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 갖는 것인 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터를 제공한다.

[0010] 상기 다공성 고분자 기재는 140℃ 이상의 용점을 갖는 고분자를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리이미드, 폴리에틸렌 테레프탈레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 고분자를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 리튬 이온 전도체는 리튬 보론 옥시니트라이드(lithium boron oxynitride), 리튬 포스포러스 옥시니트라이드(lithium phosphorus oxynitride), 리튬 설퍼 옥시니트라이드(lithium sulfur oxynitride), 리튬 포스포러스 옥시설파이드(lithium phosphorus oxysulfide), 리튬-보레이트-설페이트(lithium-borate-sulfate) 및 리튬 실리콘 포스포러스 옥시니트라이드(lithium silicone phosphorus oxynitride)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 리튬 이온 전도체는 하기 화학식 1의 화합물을 포함할 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] $\text{Li}_x\text{AQ}_y\text{N}_z$

[0016] (상기 A는 B 또는 P이고, x는 2 내지 3.5, y는 1.5 내지 4.0, z는 0.1 내지 1.5이다)

[0017] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 리튬이온 전도체를 포함하는 리튬 이온 전도층을 더 포함할 수 있다.

[0018] 상기 리튬 이온 전도층의 두께가 0.1 내지 10 μm 일 수 있다.

[0019] 상기 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터는 0.7 이상의 리튬이온 전달율을 가질 수 있다.

[0020] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 반응성 RF 스퍼터링법에 의해 다공성 고분자 기재 내 기공에 대해 리튬이온 전도체를 충전시키는 단계를 포함하며, 상기 다공성 고분자 기재는 복수의 기공을 포함하며, 140℃ 이상의 용점을 갖는 것인, 제1항에 따른 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터의 제조방법을 제공한다.

[0021] 상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기는 0.05 내지 0.2 μm 이고, 기공율은 35 내지 45%일 수 있다.

[0022] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 음극, 양극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하고, 상기 세퍼레이터는 복수의 기공을 포함하는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재 내 기공의 일부 또는 전부에 충전된 리튬 이온 전도체를 포함하며, 10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 가지는 것인 리튬 이차전지를 제공한다.

[0023] 상기 음극은 리튬 금속판을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터는 전해액의 세퍼레이터 통과는 차단하고 리튬 이온만을 통과하도록 함으로써, 리튬 금속 전극을 사용하는 이차전지에서 리튬 덴드라이트의 성장을 막고 그 결과 리튬 금속 전극의 사이클 효율을 증가시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 실시예 1에서 제조한 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터의 표면을 전자 현미경으로 관찰한 사진이다.

도 2는 비교예 1에서 제조한 세퍼레이터의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 3은 비교예 2에서 제조한 세퍼레이터의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

도 4는 비교예 3에서 제조한 세퍼레이터의 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0027] 일반적으로 리튬 금속을 전지 음극으로 이용하는 경우 다음과 같은 문제가 존재한다. 첫째, 리튬은 알칼리금속으로서 물과 폭발적으로 반응하므로 일반적인 환경에서 제조 및 이용이 어렵다. 둘째, 리튬을 음극으로 사용할 경우 전해질이나 물, 전지 내의 불순물, 리튬염 등과 반응하여 부동태층(passivation layer)을 만들게 되고, 이 층은 국부적인 전류밀도 차이를 초래하여 수지상의 리튬 덴드라이트를 형성시킨다. 또한, 이렇게 형성된 덴드라이트는 성장하여 세퍼레이터의 공극 사이를 넘어 양극과 직접적인 내부 단락을 일으킬 수 있으므로 전지가 폭발하는 현상을 초래하게 된다. 이에, 본 발명에서는 다공성 고분자 내 기공을 리튬 단일 이온에 대해서만 전도성을 나타내는 리튬 이온 전도체로 충전하여 세퍼레이터 기공을 통한 전해질의 이동은 차단하고, 리튬 이온만을 통과하도록 함으로써, 리튬 금속 전극을 사용하는 이차전지에서 리튬 금속 전극과 전해액의 반응에 의한 SEI(solid electrolyte interphase)의 형성 및 수지상의 리튬 덴드라이트의 성장을 막고, 그 결과 리튬 금속 전극의 사이클 효율을 증가시킬 수 있다.

[0028] 즉, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이온 전도성 유무기 복합 세퍼레이터(이하 간단히 '복합 세퍼레이터'라 함)는, 복수의 기공을 포함하는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재 내 기공의 일부 또는 전부에 충전된 리튬 이온 전도체를 포함하며, 10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 갖는 것이다.

[0029] 상기 복합 세퍼레이터는 전자빔 증착법, 화학 기상 증착법, 반응성 RF 스퍼터링법 등 다양한 증착법, 이중에서도 특히 반응성 RF 스퍼터링 방법을 이용하여 다공성 고분자 기재의 기공 내를 리튬 이온 전도체로 충전함으로써 제조될 수 있다. 이에 따라, 상기 복합 세퍼레이터에 사용가능한 다공성 고분자 기재는 증착 공정 중의 열에 대해 우수한 내열성을 갖는 것이어야 한다. 구체적으로는 140℃ 이상의 용점을 갖는 것일 수 있으며, 보다 구체적으로는 상기한 용점 조건을 충족하는 폴리 프로필렌(PP), 폴리 이미드(PI), 폴리 에틸렌 테레프탈레이트(PET) 등일 수 있다.

[0030] 또, 상기 다공성 고분자 기재는 크기가 0.05 내지 0.2 μ m인 미세 기공들을 35 내지 45%의 기공율로 포함할 수 있다. 상기 기공의 크기가 0.2 μ m 보다 큰 경우 상기 리튬 이온 전도체로 기공을 채우기가 매우 어려워 질 수 있다.

[0031] 또, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별한 제한이 없으며, 복합 세퍼레이터의 기계적 강도, 및 리튬이온 전도체의 충전에 따른 리튬이온 전달율을 고려하여 적절히 결정될 수 있다. 구체적으로 상기 다공성 고분자의 두께는 1 내지 20 μ m 일 수 있다.

[0032] 한편, 상기 복합 세퍼레이터에 있어서, 리튬 이온 전도체는 무기의 리튬 이온 전도체로서, 구체적으로 $\text{Li}_{3.05}\text{BO}_{2.53}\text{N}_{0.52}$, $\text{Li}_{0.90}\text{BO}_{0.66}\text{N}_{0.98}$ 또는 $\text{Li}_{3.51}\text{BO}_{3.03}\text{N}_{0.52}$ 등의 LiBON(lithium boron oxynitride); $\text{Li}_{2.88}\text{PO}_{3.73}\text{N}_{0.14}$, $\text{Li}_{3.0}\text{PO}_{2.0}\text{N}_{1.2}$ 등의 LiPON(lithium phosphorus oxynitride); $\text{Li}_{0.29}\text{S}_{0.28}\text{O}_{0.35}\text{N}_{0.09}$ 등의 LiSON(lithium sulfur oxynitride); $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$ 등의 LiPOS(lithium phosphorus oxysulfide); 0.3LiBO₂-0.7Li₂SO₄와 같은 LiBSO(lithium-borate-sulfate); 또는 $\text{Li}_{2.9}\text{Si}_{0.45}\text{PO}_{1.6}\text{N}_{1.34}$ 등과 같은 LiSIPON(lithium silicone phosphorus

oxynitride) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0033] 이중에서도, 보다 우수한 리튬 이온 전도도를 갖는 하기 화학식 1의 화합물이 보다 바람직할 수 있다.

[0034] [화학식 1]

[0035] $\text{Li}_x\text{AO}_y\text{N}_z$

[0036] (상기 A는 B 또는 P이고, x는 2 내지 3.5, y는 1.5 내지 4.0, z는 0.1 내지 1.5이다)

[0037] 또, 상기 복합 세퍼레이터는 다공성 고분자 기재의 일면 또는 양면, 바람직하게는 리튬 금속 전극과 대면하는 측의 다공성 고분자 기재의 표면 상에 상기한 리튬이온 전도체를 포함하는 리튬 이온 전도층을 더 포함할 수 있다.

[0038] 상기 리튬 이온 전도층은 그 두께가 너무 얇으면 리튬 이온 전도층 형성에 따른 수분이나 전지내 환경에의 보호 효과가 충분하지 않고, 또 두께가 너무 두꺼우면 불필요한 두께 증가로 상대적 저항 증가가 발생할 우려가 있으므로, 0.1 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되는 것이 바람직할 수 있다.

[0039] 상기와 같은 구성을 갖는 복합 세퍼레이터는, 전해액의 통과를 막기 위해서는 다공성 고분자 기재내 기공이 상기한 리튬 이온 전도체로 완전히 충전되거나, 또는 다공성 고분자 기재 표면에 선택적으로 형성되는 리튬 이온 전도층에 의해 전해액 투과가 차단되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 복합 세퍼레이터는 10,000sec/100cc 이상의 걸리 수(Gurley number)를 갖는 것이 바람직할 수 있으며, 보다 바람직하게는 50,000sec/100cc 이상일 수 있다. 걸리 수가 10,000 sec/100cc 미만이면, 전해액의 통과가 원활하게 되어 사이클 효율 저하의 우려가 있다.

[0040] 본 발명에 있어서, 걸리 수(Gurley number)는 복합 세퍼레이터의 통기도를 나타내는 지수로서, 100ml의 공기가 복합 세퍼레이터를 통과하는데 걸리는 시간에 의해 측정될 수 있다.

[0041] 또, 상기 복합 세퍼레이터는 다공성 고분자 기재의 기공을 막고 있는 리튬 이온 전도체에 의하여 리튬 이온이 전도되기 때문에 리튬이온 전달율(Li^+ transference number) 역시 전해액의 그것보다 높을 수 있다. 구체적으로 복합 세퍼레이터의 $20\pm 5^\circ\text{C}$ 에서의 리튬이온 전달율은 0.7 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 0.9 이상일 수 있다.

[0042] 본 발명에 있어서, 리튬이온 전달율(Li^+ transference number)은 전해질 내에 복수개의 이온종이 존재할 경우, 각 이온 종이 전체 전류에 기여하는 비율로서, 일반적인 리튬 이차전지용 액체 전해액의 경우, Li^+ 전달율은 0.5 미만이다.

[0043] 상기와 같은 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 복합 세퍼레이터는, 앞서 설명한 바와 같이 다양한 증착 방법에 의해 형성될 수 있으며, 그 중에서도 특히 반응성 RF 스퍼터링법에 의해 다공성 고분자 기재 내 기공에 대해 리튬이온 전도체를 충전시킴으로써 제조될 수 있다.

[0044] 이때, 상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기와 용접이 중요한 공정 변수이다. 상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기가 0.05 내지 $0.2\mu\text{m}$ 를 벗어나는 경우, 상기한 바와 같이 증착된 상기 리튬 이온 전도체로 상기 기공을 메우기가 어려울 수 있고, 상기 다공성 고분자 기재의 용접이 140°C 미만인 경우 상기 반응성 RF 스퍼터링법과 같은 증착 공정 중에 발생하는 열에 의하여 상기 다공성 고분자 기재에 변형이 생길 수 있고, 이에 따라 증착된 리튬 이온 전도체 층에 균열이 발생할 수 있다.

[0045] 여기서, 반응성 RF 스퍼터링법(RF 스퍼터링법)은 RF 전력을 이용한 방법으로서, 반응 챔버 내에 다공성 고분자 기재를 장착한 후 아르곤 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시키고, 리튬 이온 전도체 전구체 물질로 이루어진 타겟에 충돌시켜 증기화한 후, 주입되는 전구체 가스와 반응시켜서 리튬 이온 전도체를 기재 내 기공에 충전하는 방법이다. 일례로 상기 리튬 이온 전도체가 LiPON일 경우, 전구체 물질인 Li_3PO_4 를 타겟으로 하고, 전구체 가스로 질소 가스를 주입함으로써 수행될 수 있다. 이때 각각의 가스 라인에는 MFC(Mass Flow Controller)를 장착하여 가스를 제어함으로써, 리튬 이온 전도체의 화학양론비를 맞출 수 있다.

[0046] 또, 상기 복합 세퍼레이터가 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 리튬 이온 전도층을 더 포함하는 경우, 상기한 충전 공정에 연속하여 리튬 이온 전도층 형성 공정이 수행될 수 있다. 상기 리튬 이온 전도층 형성 공정은 리튬 이온 전도체가 충전된 다공성 고분자 기재 표면에 대해 별도의 공정으로 연속 수행될 수도 있고, 또는 상

기 충전 공정 시간의 연장을 통해 충전 공정의 결과로 다공성 고분자 기재의 일면에 리튬 이온 전도층이 형성되도록 할 수도 있다. 이에 따라 상기 리튬 이온 전도층 형성공정은 상기 충전 공정과 동일한 방법으로 수행될 수 있다.

- [0047] 또, 상기 증착 공정 및 리튬 이온 전도층 형성 공정 동안의 공정 수행 시간을 제어함으로써, 다공성 고분자 기재 내 리튬이온 전도체의 충전율, 및 복합 세퍼레이터의 통기도를 제어할 수 있다.
- [0048] 상기한 제조방법은 리튬 이온 전도체의 충전 및 리튬 이온 전도층 형성이 동일한 반응 챔버 내에서 순차적이고 연속적으로 수행될 수 있으며, 공정 시간 제어를 통해 복합 세퍼레이터의 통기도 제어가 가능함으로 공정성이 우수하다.
- [0049] 또, 상기 제조방법에 의해 제조된 복합 세퍼레이터는 다공성 고분자 기재 내 존재하는 기공의 일부 또는 전부가 리튬 단일이온 전도체로 충전됨으로써, 적절한 기계적 강도를 나타낼뿐더러, 전해액의 통과는 차단하고 리튬 이온만을 통과할 수 있다. 그 결과 리튬 금속 전극을 사용하는 이차전지에서 리튬 덴드라이트의 성장을 막아 리튬 금속 전극의 사이클 효율을 증가시킬 수 있다.
- [0050] 이에 따라, 본 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면 음극, 양극, 그리고 상기 양극과 음극 사이에 개재되는, 상기한 복합 세퍼레이터 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 리튬 이차전지는 상기한 복합 세퍼레이터를 포함하는 것을 제외하고는 통상의 리튬 이차전지의 제조방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 음극은 리튬 금속판을 포함할 수 있다. 이와 같이 상기 리튬 이차전지는 리튬 금속판의 음극을 포함함으로써, 통상의 이차 전지에 비해 보다 고용량 및 고에너지 밀도를 나타낼 수 있다. 상기 리튬 금속은 판형일 수 있으며, 전극 제조에 용이하도록 전극 형태에 따라 폭이 조절될 수 있다. 또, 상기 리튬 금속판의 두께는 30 내지 500 μ m일 수 있다.
- [0052] 또, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질이 양극 집전체 상에 도포되는 형태로 제조된 것일 수 있다.
- [0053] 상기 양극 집전체로는 알루미늄, 알루미늄 합금류의 조합에 의한 호일 등을 들 수 있다. 상기 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0054] 또, 상기 양극 활물질은 이차 전지의 양극 활물질로 사용되는 통상적인 물질이 제한없이 적용될 수 있으며, 구체적으로는 유황(S), LiCoO₂, LiNiO₂, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(a, b, c 는 각각 0부터 1까지의 수이고, a+b+c=1), LiFePO₄ 또는 이들의 하나 이상의 혼합물일 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 알루미늄, 니켈, 등과 이들의 하나 이상의 합금류의 조합에 의한 호일 등이 될 수 있다.
- [0055] 또, 상기 양극은 양극활물질과 함께 바인더 및 도전제를 선택적으로 더 포함할 수 있다.
- [0056] 상기 바인더는 양극활물질과 도전제의 결합 및 양극 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0057] 또 상기 도전제는 양극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0058] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 전해질은 비양성자성 용매 및 리튬염을 포함한다.
- [0059] 상기 비양성자성 용매로는, 예를 들어, 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 아민계 또는 포스핀계 용매가 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 에테르계 용매는 비환형 에테르(acyclic ethers) 또는 환형 에테르(cyclic ethers)를 포함하는 것이다. 구체적으로, 상기 비환형 에테르는 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 1,2-디에톡시에탄(1,2-

diethoxyethane), 1,2-디부톡시에탄(1,2-dibutoxyethane), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(diethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(triethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(triethylene glycol diethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(tetraethylene glycol dimethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디에틸 에테르(tetraethylene glycol diethyl ether) 디메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide) 및 디메틸 아세트아마이드(N,N-dimethyl acetamide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다. 또, 상기 환경 에테르는 구체적으로, 1,3-디옥소란(1,3-dioxolane), 4,5-디메틸-디옥소란(4,5-dimethyl-dioxolane), 4,5-디에틸-디옥소란(4,5-diethyl-dioxolane), 4-메틸-1,3-디옥소란(4-methyl-1,3-dioxolane), 4-에틸-1,3-디옥소란(4-ethyl-1,3-dioxolane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸 테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran), 2,5-디메틸 테트라하이드로퓨란(2,5-dimethyl tetrahydrofuran), 2,5-디메톡시 테트라하이드로퓨란(2,5-dimethoxy tetrahydrofuran), 2-에톡시 테트라하이드로퓨란(2-ethoxy tetrahydrofuran), 2-메틸-1,3-디옥소란(2-methoxy-1,3-dioxolane), 2-비닐-1,3-디옥소란(2-vinyl-1,3-dioxolane), 2,2-디메틸-1,3-디옥소란(2,2-dimethyl-1,3-dioxolane), 2-메톡시-1,3-디옥소란(2-methoxy-1,3-dioxolane), 2-에틸-2-메틸-1,3-디옥소란(2-ethyl-2-methyl-1,3-dioxolane), 테트라하이드로피란(tetrahydropyran), 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 1,2-디메톡시 벤젠(1,2-dimethoxy benzene), 1,3-디메톡시 벤젠(1,3-dimethoxy benzene), 1,4-디메톡시 벤젠(1,4-dimethoxy benzene), 및 아이소소바이드 디메틸 에테르(isosorbide dimethyl ether)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0061] 또, 상기 리튬염으로는 리튬 이차전지에 통상적으로 적용 가능한 것이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 리튬염은 LiSCN, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiClO₄, Li(Ph)₄, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SFO₂)₂, 및 LiN(CF₃CF₂SO₂)₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[0062] 그리고, 상기 리튬염의 농도는 이온 전도도 등을 고려하여 결정될 수 있으며, 바람직하게는 0.2 내지 2.0 M, 또는 0.5 내지 1.6 M 일 수 있다. 즉, 전지의 구동에 적합한 이온 전도도의 확보를 위하여, 상기 리튬염의 농도는 0.2 M 이상인 것이 바람직하다. 다만, 리튬염이 과량으로 첨가될 경우 전해질 용액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 떨어질 수 있고, 리튬염 자체의 분해 반응이 증가하여 전지의 성능이 저하될 수 있다. 따라서, 상기 리튬염의 농도는 2.0 M 이하인 것이 바람직하다.

[0063] 상기와 같은 구성을 갖는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 고용량 고에너지 밀도를 나타내는 리튬 금속의 음극과 함께, 상기한 리튬 이온 전도성 유기 복합 세퍼레이터를 포함함으로써, 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 이에 따라 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라, 캠코더 등의 휴대용 기기나, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 전기자동차 분야, 그리고 중대형 에너지 저장 시스템에 유용하다.

[0065] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0066] 실시예 1

[0067] N₂ 분위기에서 Li₃PO₄ 타겟을 이용하여 반응성 RF 스퍼터링법을 통해 폴리프로필렌 다공성 고분자 기재(LG화학 제품, 두께 20μm, 기공도 40%, 기공 크기 0.05 내지 0.2μm) 내로 LiPON 증진 공정을 수행하였다. 이때 N₂ 분압은 0.3Pa, 유량(flow rate)은 23sccm, Rf power는 0.25kW, 성막속도는 1.75nm/min 이었다. 상기 공정의 결과로, 기공내 리튬이온 전도체의 증진과 함께, 폴리프로필렌계 다공성 고분자 기재의 일면에 0.5μm 두께의 LiPON(Li_{2.9}PO_{3.5}N_{0.3}) 함유 리튬 이온 전도층이 형성되었다.

[0068] 비교예 1

[0069] 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재(LG화학 제품, 두께 20μm, 기공도 40%, 기공 크기 0.05 내지 0.2μm)를 세퍼레이터(bare polyethylene)로 사용하였다.

[0070] 비교예 2

[0071] 상기 실시예 1에서 반응성 RF 스퍼터링 공정의 수행없이, 폴리프로필렌 다공성 고분자 기재를 세퍼레이터로 사용하였다.

[0072] **비교예 3**

[0073] 상기 실시예 1에서 폴리프로필렌 다공성 고분자 기재 대신에 폴리에틸렌 다공성 기재를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 세퍼레이터를 제조하였다.

[0074] **실험예 1**

[0075] 상기 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 세퍼레이터의 표면을 전자 현미경을 이용하여 관찰하고, 그 결과를 도 1 내지 4에 각각 나타내었다

[0076] 도 2 및 3에 나타난 바와 같이, 별도의 리튬 이온 전도체 충전 공정 없이 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 다공성 고분자 기재를 세퍼레이터로 사용한 비교예 1 및 2의 경우 고분자 기재 내 기공이 확인되었다. 그러나, 도 1 및 4에 나타난 바와 같이 리튬 이온 전도체 충전 공정이 수행된 실시예 1 및 비교예 3에서는 다공성 고분자 기재 내 기공이 LiPON 리튬 이온 전도체에 의해 모두 막혀 있음을 확인할 수 있다. 다만, 내열성이 약한 폴리에틸렌을 다공성 고분자 기재로 사용한 비교예 3의 경우, 스퍼터링 공정 중의 고열에 의한 폴리에틸렌의 수축으로 세퍼레이터 표면에서 크랙(crack)이 발생함을 확인할 수 있다.

[0077] **실험예 2**

[0078] 상기 실시예 1 및 비교예 1~3에서 제조한 세퍼레이터에 대해 걸리 수(Gurley number) 및 각각의 세퍼레이터를 사용한 Li symmetric cell에서의 사이클 효율을 측정하였다.

[0079] 걸리 수는 100ml의 공기가 통과하는데 걸리는 시간을 측정하였다.

[0080] 또, Li symmetric cell은 지름 15mm 크기로 타공한 400 μ m 두께의 리튬 박(Li foil)을 상대전극(counter electrode)로, 지름 14mm 크기로 타공한 20 μ m 두께의 리튬 박을 작동 전극(working electrode)로 각각 사용하였으며, 두 전극 사이에 상기에서 제조한 각각의 세퍼레이터와 전해액을 샌드위치 하여 제조하였다. 이때 세퍼레이터 상의 LiPON 코팅층이 작동 전극과 계면을 형성하도록 위치시켰다. 또, 전해액은 TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether) /DME (dimethyl ether)/DOL(1,3-dioxolane) (1:1:1 혼합 부피비) 용매에 1M LiTFSi(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide) 염을 용해시켜 제조하였다. 사이클 효율은 1C 및 DOD(depth of discharge) 80%의 조건으로 충방전을 반복하여 사이클 효율을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0081]

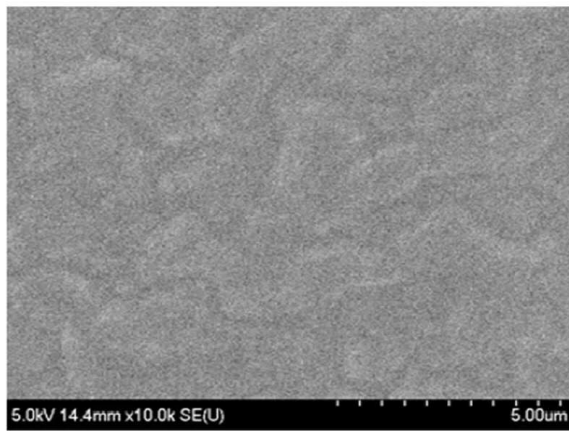
	실시예1	비교예1	비교예2	비교예3
걸리 수 (sec/10min)	75260	29	30	9870
사이클 효율(%)	95.5	88	88	90.2

[0082] 실험결과, 실시예 1의 세퍼레이터는 비교예 1 및 2와 비교하여 걸리 수가 현저히 높고, 사이클 효율도 우수하였으며, 특히 유사하게 다공성 고분자 기재에 대해 리튬 이온 전도체를 충전한 비교예 3과 비교해서도 높은 걸리 수 및 사이클 효율을 나타내었다.

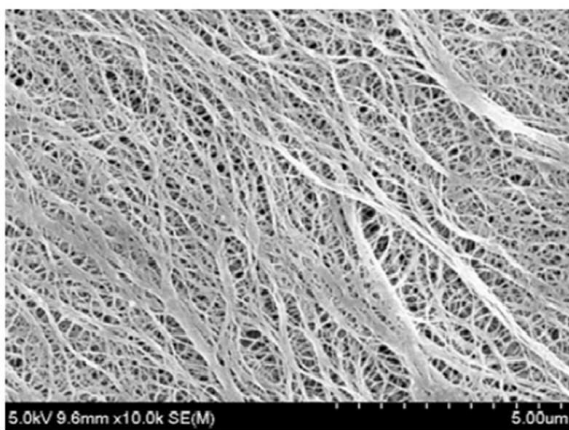
[0084] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

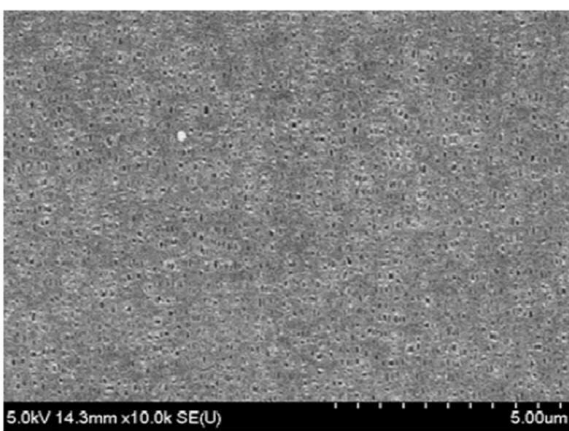
도면1



도면2



도면3



도면4

