



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월09일
(11) 등록번호 10-1040482
(24) 등록일자 2011년06월02일

(51) Int. Cl.
H01M 2/16 (2006.01) C08J 9/22 (2006.01)
H01M 10/36 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0016443
(22) 출원일자 2009년02월26일
심사청구일자 2009년02월26일
(65) 공개번호 10-2009-0095478
(43) 공개일자 2009년09월09일
(30) 우선권주장
1020080020206 2008년03월04일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR100727247 B1
US20020110732 A1
KR1020040005908 A

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20
(72) 발명자
배윤정
대전광역시 서구 둔산동 936번지 태산시그마빌
1004호
박필규
대전광역시 중구 삼성동 135-11
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 이창희

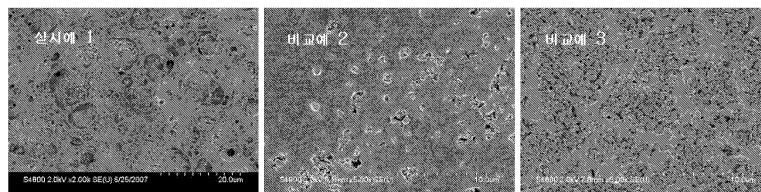
(54) 다공성 코팅층이 코팅된 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자

(57) 요약

본 발명의 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자는 35℃에서 아세톤에 대하여 25 중량% 이상의 용해도를 갖는 제1 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체; 35℃에서 아세톤에 대하여 10 중량% 이하의 용해도를 갖는 제2 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체; 및 시아노기를 갖는 고분자를 포함한다.

본 발명의 세퍼레이터는 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층 도입에 따라 전기화학소자의 수명특성이 저하될 수 있는 문제점을 개선할 뿐만 아니라, 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기재에 코팅된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자가 탈리될 수 있는 문제점을 더욱 개선하여 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

김중환

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학사원아파트 7동 303호

한동훈

대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 105동 1207호

이한호

대전광역시 유성구 도룡동 431-6 현대APT 103-204

이상영

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 904호

유지상

대전광역시 유성구 관평동 666번지 대덕테크노밸리 4단지 410동 804호

장현민

대전광역시 유성구 도룡동 LG화학 사원아파트 구연립 4호

특허청구의 범위

청구항 1

다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 크기가 0.001 내지 10 μm 인 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성되고, 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 70:30 내지 99:1이며, 두께가 0.01 내지 20 μm 인 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서,

상기 바인더 고분자는

35℃에서 아세톤에 대하여 25 중량% 이상의 용해도를 갖는 제1 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체인 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene);

35℃에서 아세톤에 대하여 10 중량% 이하의 용해도를 갖는 제2 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체인 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene); 및

시아노기를 갖는 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체, 제2 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체 및 시아노기를 갖는 고분자의 함량은 다공성 코팅층 총 중량을 기준으로 각각 5 내지 30중량%, 1 내지 10중량% 및 0.1 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 시아노기를 갖는 고분자는 시아노에틸풀룰란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose) 및 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로

하는 세퍼레이터.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), (LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 계열glass($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xNy , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Sz}$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 glass 및 P_2S_5 (Li_xPySz , $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 glass로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 기재인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 13

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,

상기 분리막이 제1항, 제4항 내지 제5항, 제7항 내지 제9항 및 제11항 내지 12항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자의 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 기재 표면에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위

하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬이온 전지는 유기전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는이러한 리튬 이온전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.

[0004] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

[0005] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 대한민국 특허등록공보 제10-0727248호, 제10-0727247호 등에는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재(1)의 적어도 일면에, 무기물 입자(3)와 바인더 고분자(5)의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터(10)가 제안되었다(도 1 참조). 세퍼레이터에 있어서, 다공성 기재(1)에 형성된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자들(3)은 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로서 전기화학소자 과열시 다공성 기재가 열 수축되는 것을 억제하게 된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공을 형성한다.

[0006] 이와 같이, 세퍼레이터에 형성된 다공성 코팅층은 전기화학소자의 열적 안전성을 향상시키나, 무기물 입자의 도입으로 인하여 전기화학소자의 수명특성, 특히 고온사이클 또는 저장수명이 저하되는 현상이 발생할 수 있다. 전술한 등록특허에는 다양한 종류의 바인더 고분자와 그 조합들이 예시되어 있으나, 전술한 현상을 개선시킬 수 있는 구체적인 바인더 고분자의 조합은 개시되어 있지 않다.

[0007] 한편, 권취 등 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력에의하여 다공성 코팅층의 무기물 입자들이 탈리될 수있다. 탈리된 무기물 입자들은 전기화학소자의 국부적인 결점으로 작용하여 전기화학소자의 안전성에 악영향을 미치게 되므로, 이러한 현상을 방지하려는 노력이 더욱 요구되고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0008] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층이 도입된 세퍼레이터를 구비한 전기화학소자의 수명특성을 개선할 수 있는 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

[0009] 본 발명이 이루고자 하는 다른 과제는 전술한 목적 외에, 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기재에 코팅된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자가 탈리될 수 있는 문제점을 더욱 개선하여 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0010] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자는 35℃에서 아세톤에 대하여 25 중량% 이상의 용해도를 갖는 제1 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체; 35℃에서 아세톤에 대하여 10 중량% 이하의 용해도를 갖는 제2 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체; 및 시아노기를 갖는 고분자를 포함한다.

[0011] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 제1 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)을 들 수 있고, 제2 폴리비닐리덴 플루오라디드계 공중합체로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-

chlorotrifluoroethylene)을 들 수 있다. 또한, 시아노기를 갖는 고분자로써 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose) 등을 들 수 있다.

[0012] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체, 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 시아노기를 갖는 고분자의 함량은 다공성 코팅층 총 중량을 기준으로 각각 5 내지 30중량%, 1 내지 10중량% 및 0.1 내지 5중량%인 것이 바람직하다.

[0013] 이와 같은 본 발명의 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에개재되어 리튬 이차전지나 수퍼 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있다.

효 과

[0014] 본 발명의 세퍼레이터는 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층 도입에 따라 전기화학소자의 수명특성이 저하될 수 있는 문제점을 개선할 뿐만 아니라, 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기재에 코팅된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자가 탈리될 수 있는 문제점을 더욱 개선하여 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0015] 이에 따라, 본 발명의 세퍼레이터는 리튬 이차전지나 수퍼 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자, 특히 전기 자동차 또는 하이브리드 전기 자동차 등의 중대형 전지에 유용하게 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0017] 본 발명의 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터로서, 상기 바인더 고분자는 35℃에서 아세톤에 대하여 25 중량% 이상의 용해도를 갖는 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체; 35℃에서 아세톤에 대하여 10 중량% 이하의 용해도를 갖는 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체; 및 시아노기를 갖는 고분자를 포함한다.

[0018] 전술한 바와 같이, 다공성 기재에 형성된 다공성 코팅층은 무기물 입자의 도입으로 인하여 전기화학소자의 수명 특성이 저하되는 현상이 발생할 수 있다. 본 발명자들은 전술한 3성분의 고분자를 동시에 사용하여 다공성 코팅층을 형성시, 고분자들이 상분리되어 무기물 입자들이 세퍼레이터 표면에 노출되는 것이 최소화된 다공성 코팅층이 형성되고, 이에 따라 전기화학소자의 수명특성을 개선할 수 있으며, 무기물 입자가 탈리되는 현상도더욱 개선할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0019] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 비닐리덴 플루오라이드 성분을 필수적으로 포함하는 공중합체로서, 각각 35℃에서 아세톤에 대하여 25 중량% 이상의 용해도 및 10 중량% 이하의 용해도를 갖는다. 이와 같이 다공성 코팅층 형성시 사용되는 용매에 대해 서로 상이한 용해도를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드계공중합체를 혼용하면, 고분자들이 상분리되어 무기물 입자들이 세퍼레이터 표면에 노출되는 것이 최소화된 다공성 코팅층이 형성된다. 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 아세톤에 대한 용해도가 낮으므로 다공성 코팅층을 형성과정에서 먼저 고형화되어 다공성 코팅층의 아래 부분에 주로 위치한다. 반대로, 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체는 아세톤에 대한 용해도가 높으므로 늦게 고형화되어 다공성 코팅층의 위 부분에 주로 위치한다. 35℃에서 아세톤에 대한 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 용해도가 25 중량% 미만이거나, 35℃에서 아세톤에 대한 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체의 용해도가 10 중량%를 초과하면 전술한 고분자 상분리에 따른 본 발명의 효과를 구현하기 어렵다. 이러한 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체로는 각각 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌을 들 수 있는데, 공중합체 내의 헥사플루오로프로필렌 및 클로로트리플루오로에틸렌의 몰비는 각각 10 내지 30몰% 및 5 내지 30몰%일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0020] 또한, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 시아노기를 갖는 고분자는 다공성 코팅층을 구성하는 무기물 입자들이 서로 응집하지 않도록 하는 기능을 수행한다. 이러한 시아노기를 갖는 고분자로는 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 제1 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체, 제2 폴리비닐리덴 플루오라이드계 공중합체 및 시아노기를 갖는 고분자의 함량은 다공성 코팅층 총 중량을 기준으로 각각 5 내지 30중량%, 1 내지 10중량% 및 0.1 내지 5중량%인 것이 바람직하며, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 다른 고분자를 더 혼합할 수 있음은 당업자에게 당연하다 할 것이다.
- [0022] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층 형성에 사용되는 무기물 입자들은 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로서 전기화학소자 과열시 다공성 기재가 열 수축되는 것을 억제하게 된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공을 형성한다. 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li^+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다.
- [0023] 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0024] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0025] 특히, 전술한 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 및 하프니아(HfO_2)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양(兩) 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [0026] 본 발명에서 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마니움티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0027] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층의 무기물 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하되어 세퍼레이터의 물성을 조절하기가 용이하지 않고, 10 μm 를 초과하는 경우 다공성 코팅층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일

어날 확률이 높아진다.

- [0028] 본 발명에 따라 세퍼레이터에 형성된 다공성 코팅층의 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 세퍼레이터의 열적 안전성 개선이 저하될 수 있다. 또한, 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 바인더 고분자 함량이 너무 적기 때문에 다공성 코팅층의 내필링성이 약화될 수 있다. 상기 무기물 입자와 바인더 고분자로 구성되는 다공성 코팅층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 20 μm 범위가 바람직하다. 또한, 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 0.001 내지 10 μm 범위가 바람직하며, 기공도는 10 내지 90% 범위가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 대략 1 μm 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주입되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.001 μm 및 10% 미만일 경우 저항층으로 작용할 수 있으며, 기공 크기 및 기공도가 10 μm 및 90%를 각각 초과할 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- [0029] 본 발명의 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재로는 폴리올레핀계 다공성 기재와 같이 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 폴리올레핀계 다공성 기재는 전기화학소자 특히, 리튬 이차전지의 분리막으로 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)이나 부직포를 들 수 있다. 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50 μm 가 바람직하고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 따라 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터의 바람직한 제조방법을 아래에 예시하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 먼저, 전술한 3성분의 고분자를 용매에 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조한다.
- [0033] 이어서, 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가하여 분산시킨다. 용매로는 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있으나, 특히 아세톤이 바람직하다. 바인더 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가한 후, 무기물 입자의 파쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상기에 언급된 바와같이 0.001 내지 10 μm 가 바람직하다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 바람직하다.
- [0034] 그런 다음, 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 10 내지 80%의 습도 조건 하에서 다공성 기재에 코팅하고 건조시킨다.
- [0035] 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 다공성 기재상에 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 다공성 코팅층은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다.
- [0036] 이와 같이 제조된 본 발명의 세퍼레이터는 전기화학소자의 분리막(separator)으로 사용될 수 있다. 즉, 양극과 음극 사이에 개재시킨 분리막으로서 본 발명의 세퍼레이터가 유용하게 사용될 수 있다. 이때, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 분리막을 이용하여 전지를 조립한 후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겔화됨으로써, 겔형 유기/무기 복합 전해질을 형성할 수 있다.
- [0037] 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전

지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

[0038] 전기화학소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양극과 음극 사이에 전술한 세퍼레이터를 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.

[0039] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0040] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤(-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0042] 본 발명의 세퍼레이터를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 본 발명의 세퍼레이터는 내필링성이 우수하므로, 전술한 전지 조립 공정에서 무기물 입자들이 잘 탈리되지 않는다.

[0043] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[0044] 실시예 1

[0045] 35℃에서 아세톤에 대하여 40 중량%의 용해도를 갖는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(헥사플루오로프로필렌 18몰% 함유), 35℃에서 아세톤에 대하여 5 중량%의 용해도를 갖는 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌(클로로트리플루오로에틸렌 20몰% 함유) 및 시아노에틸플루란을 각각 8 : 2 : 2의 중량비로 아세톤에 첨가하여 50℃에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 제조한 바인더 고분자 용액에 중량비가 9 : 1로 혼합한 Al_2O_3 및 $BaTiO_3$ 분말을 바인더 고분자/ 무기물 입자 = 20/80 중량비가 되도록 첨가하고 12시간 이상 볼밀법(ball mill)을 이용하여 무기물 분말 파쇄 및 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법으로 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌의 다공성 막에 코팅 및 건조하였으며, 코팅 두께는 단면 약 5 μm 정도로 조절하였다.

[0046] 비교예 1

[0047] 무기물 입자를 첨가하지 않고, 바인더 고분자로서 실시예 1에서 사용된 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 바인더만을 사용하여 단면 약 1~2 mm로 코팅한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 바인더로만 코팅된 분리막은 셀에서 우수한 고온 특성을 나타내므로 비교예로 유용하다.

[0048] 비교예 2

[0049] 바인더 고분자로서 실시예 1에서 사용된 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 및 시아노에틸플루란만을 각각 10 : 2의 중량비로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0050] **비교예 3**

[0051] 바인더 고분자로서 실시예 1에서 사용된 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오르에틸렌 및 시아노에틸플루란만을 각각 10 : 2의 중량비로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0052] 전술한 실시예 1과 비교예 2 및 3에 따라 제조한 세퍼레이터의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영하여 도 2에 나타냈다.

[0053] 또한, 실시예 및 비교예의 따른 세퍼레이터에 코팅된 다공성 코팅층의 내필링성을 평가하기 위하여 다음과 같은 평가를 실시하였다. 본 명세서에 기재된 '다공성 코팅층의 박리력(Peeling Force)'이란 용어는 하기 테스트에 따라 측정된 박리력을 의미한다. 박리력 테스트는 양면 테이프를 이용하여 세퍼레이터를 유리판 위에 고정시킨 후, 노출된 다공성 코팅층에 테이프(3M 투명 테이프)를 견고히 부착시켰다. 이어서, 인장강도 측정장비를 이용하여 테이프를 떼어내는데 필요한 힘을 측정하여 다공성 코팅층의 박리력을 평가하였다.

[0054] 한편, 표면 접착강도는 다음과 같은 방법으로 평가하였다. 표면 접착강도 측정은 두 장의 분리막을 PET 필름 사이에 넣고 라미네이션 한 후, 인장강도 측정장비를 이용하여 라미네이션 된 두 장의 분리막을 떼어내는데 필요한 힘을 측정하여 다공성 코팅층의 표면 접착강도를 평가하였다. 실시예 1과 비교예 2, 3의 다공성 코팅층의 박리력 및 표면 접착강도의 결과를 표 1에 나타냈다.

표 1

[0055]

	다공성 코팅층 박리력 (gf)	표면 접착강도 (gf)
실시예1	100	100
비교예2	12	10*
비교예3	25	~0

[0056] 한편, 비교예 2는 표면 접착강도 측정시 다공성 기재와 다공성 코팅층 사이의 박리 현상이 발생하여 10을 약간 상회하는 정도로 표면 접착강도가 나타났으나, 실제 표면 접착 강도는 10gf를 크게 상회할 것으로 예상된다.

[0057] 음극의 제조

[0058] 음극 활물질로 탄소 분말, 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙 (carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μ m인 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 음극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[0059] 양극의 제조

[0060] 양극 활물질로 리튬 망간 복합산화물 90 중량%, 도전제로 카본 블랙 (carbon black) 6 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[0061] 이상 제조된 전극 및 세퍼레이터를 이용하여 전지를 제조한 다음, 다음 방법에 따라, 고온(45도) 싸이클 수명 및 고온(60도) 저장 수명을 측정하였다.

[0062] 60 °C 고온 저장 수명 특성

[0063] 전술한 방법으로 제조한 실시예 1과 비교예 1 및 2의 전지들을 초기 충방전 후, SOC 50% 상태의 셀들을 60 °C 챔버에 저장하고, 2주 단위로 셀을 꺼내어 25 °C, SOC 50%에서의 파워 변화를 도 3에 나타내었다.

[0064] 고온 싸이클 수명 특성

[0065] 전술한 방법으로 제조한 실시예 1과 비교예 1 및 2의 전지들(각 3개)을 초기 충방전 후, 고온(45°C)에서 기본 충방전을 1C, 1000회 실시하였으며, 200회 단위로 25°C, SOC 50%에서의 파워 변화를 도 4에 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0066] 명세서 내에 통합되어 있고 명세서의 일부를 구성하는 첨부도면은 발명의 현재의 바람직한 실시예를 예시하며, 다음의 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 할 것이다.

[0067] 도 1은 세퍼레이터를 개략적으로 도시한 단면도이다.

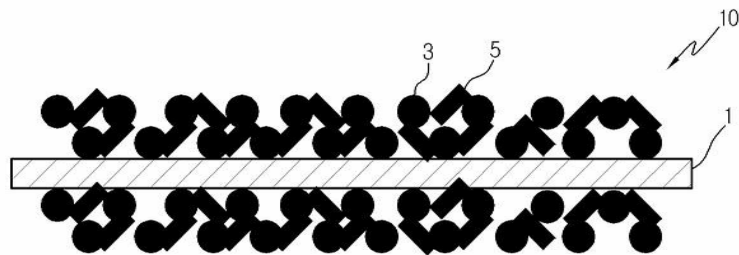
[0068] 도 2는 실시예 및 비교예에 따른 세퍼레이터의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이다.

[0069] 도 3은 실시예 및 비교예에 따른 전지의 고온 저장 수명 특성을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

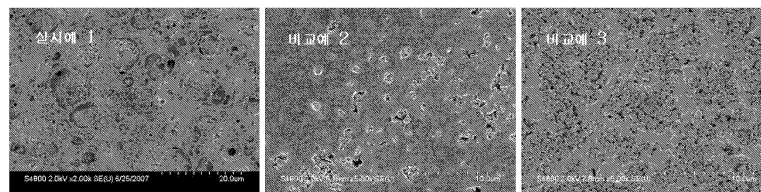
[0070] 도 4는 실시예 및 비교예에 따른 전지의 고온 싸이클 수명 특성을 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도면

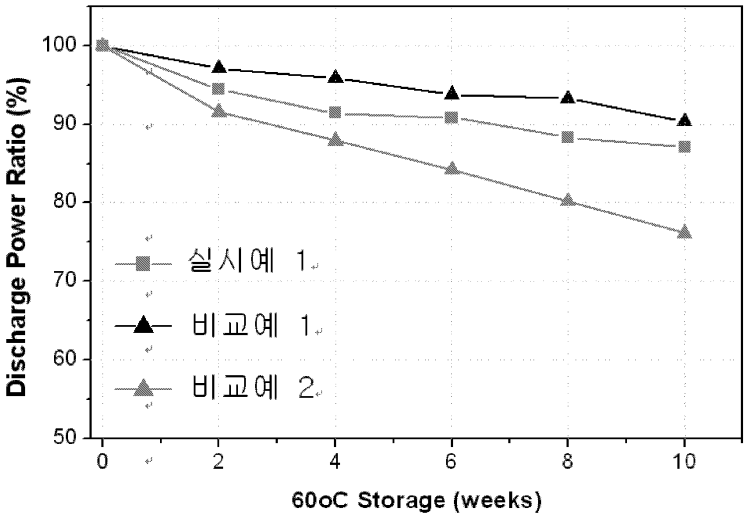
도면1



도면2



도면3



도면4

