



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0127201
 (43) 공개일자 2013년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 2/16* (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0050949
 (22) 출원일자 2012년05월14일
 심사청구일자 2013년05월14일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
이준영
 대전광역시 서구 청사로 148, 1801호(둔산동, 매
 그놀리아오피스텔)
김장배
 대전광역시 유성구 반석로 46, 408동 503호(반석
 동, 반석마을4단지아파트)
 (74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요약

본 발명은 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자를 개시한다. 본 발명에 따른 세퍼레이터는, 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 폴리도파민 코팅층; 및 상기 폴리도파민 코팅층의 표면에 무기물 입자들 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을 포함한다.

본 발명에 따르면, 다공성 기재와 다공성 코팅층 간의 결합력을 개선하여 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력에 의하여 탈리될 수 있는 무기물 입자들을 제어하여 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 수 있고, 세퍼레이터와 전해액과의 친화성을 향상시켜 전해액의 젖음성을 향상시킴으로써, 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 기재;

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 폴리도파민 코팅층; 및

상기 폴리도파민 코팅층의 표면에 무기물 입자들 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을 포함하는 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리도파민 코팅층의 두께는, 20 nm 내지 200 nm인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자들의 평균 입경은, 0.001 μm 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

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

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x, \text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, 여기서, $0 < x < 1$ 임), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, 여기서, $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_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 6

제4항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는, 리튬 포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 티타늄 포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 글래스($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬 란탄 티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬 게르마늄 티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬 나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $\text{SiS}_2(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$)계열 글래스 및 $\text{P}_2\text{S}_5(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 바인더 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸

렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 바인더 고분자의 함량은, 상기 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 2 내지 30 중량부인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는, 0.01 μm 내지 50 μm인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는, 폴리올레핀(polyolefine), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

청구항 11

캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서,

상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 전기화학소자.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 전기화학소자는, 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자에 사용되는 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 다공성 코팅층을 포함하는 안전성이 향상된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키

기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

- [0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 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.
- [0004] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동 시 사용자에게 상해를 입혀서는 아니 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기체는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100 ℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로써, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.
- [0005] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 기체의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 이러한 세퍼레이터에 있어서, 다공성 기체에 형성된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자들은 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로써, 전기화학소자의 과열 시 다공성 기체가 열 수축되는 것을 억제하며, 다공성 기체가 손상되는 경우에도 캐소드와 애노드가 직접 접촉하는 것을 방지한다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세기공을 형성한다.
- [0006] 이와 같이, 다공성 코팅층은 세퍼레이터의 안전성 향상에 크게 기여하고 있지만, 다공성 코팅층이 다공성 기체의 열 수축을 억제하기 위해서는 무기물 입자들이 소정 함량 이상으로 충분히 함유되어야 할 필요가 있다. 그러나, 무기물 입자들의 함량이 높아짐에 따라 바인더 고분자의 함량이 상대적으로 낮아지게 되므로, 전극과의 결합력 저하로 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력에 의해 무기물 입자들이 탈리될 가능성이 있다. 이러한 이유로 탈리된 무기물 입자들은 전기화학소자의 국부적인 결점으로 작용하여 전기화학소자의 안전성에 악영향을 미치게 된다. 또한, 양(兩)전극과 세퍼레이터가 서로 충분히 밀착되지 아니하는 경우 전기화학소자의 성능 저하가 발생할 수 있다.
- [0007] 또한, 전기화학소자에 있어서 세퍼레이터의 다공성 코팅층 내에서 전해액의 젖음성이 낮아질 수 있고, 이에 따라 제조과정에서 시간과 비용이 많이 들게 되는 문제점이 발생할 수 있다. 특히 대용량 배터리를 제조함에 있어서 전해질 주입에 시간이 많이 들게 되므로 이에 대한 해결책이 역시 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 다공성 기체와 다공성 코팅층 간의 결합력을 개선하여 전기화학소자의 안전성이 향상되며, 전해액과의 친화성을 향상시켜 전해액의 젖음성이 개선된 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 다공성 기체; 상기 다공성 기체의 적어도 일면에 형성된 폴리도파민 코팅층; 및 상기 폴리도파민 코팅층의 표면에 무기물 입자들 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을 포함하는 세퍼레이터가 제공된다.
- [0010] 여기서, 상기 폴리도파민 코팅층의 두께는, 20 nm 내지 200 nm일 수 있다.
- [0011] 그리고, 상기 무기물 입자들의 평균 입경은, 0.001 μm 내지 10 μm일 수 있다.
- [0012] 그리고, 상기 무기물 입자는, 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 무기물 입자일 수 있다.
- [0013] 여기서, 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는, BaTiO₃, Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃(PZT, 여기서, 0<x<1임), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃(PMN-PT, 여기서, 0 < x <

1), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0014] 그리고, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는, 리튬 포스페이트(Li₃PO₄), 리튬 티타늄 포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), (LiAlTiP)_xO_y계열 글래스(0<x<4, 0<y<13), 리튬 란탄 티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), 리튬 게르마늄 티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), 리튬 나이트라이드(Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), SiS₂(Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4)계열 글래스 및 P₂S₅(Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7)계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 바인더 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0016] 그리고, 상기 바인더 고분자의 함량은, 상기 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 2 내지 30 중량부일 수 있다.

[0017] 그리고, 상기 다공성 코팅층의 두께는, 0.01 μm 내지 50 μm일 수 있다.

[0018] 그리고, 상기 다공성 기재는, 폴리올레핀(polyolefine), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포늄(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 본 발명의 세퍼레이터인 전기화학소자가 제공된다.

[0020] 여기서, 상기 전기화학소자는, 리튬 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 기재와 다공성 코팅층 간의 결합력을 개선하여 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력에 의하여 탈리될 수 있는 무기물 입자들을 제어하여 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0022] 또한, 세퍼레이터와 전해액과의 친화성을 향상시켜 전해액의 젖음성을 향상시킴으로써, 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

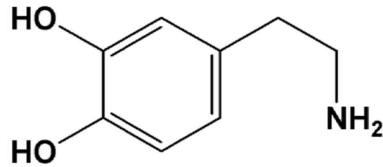
[0023] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개

념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0024] 본 발명에 따른 세퍼레이터는, 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 폴리도파민 코팅층; 및 상기 폴리도파민 코팅층의 표면에 무기물 입자들 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층;을 포함한다.

[0025] 상기 폴리도파민은 하기 화학식 1로 표현되는 카테콜 아민인 DOPA(3,4-dihydroxy-L-phenylalanine)가 중합반응을 거쳐서 생성된 고분자이다. 다만, 본 발명에서 폴리도파민은 DOPA의 중합체뿐만 아니라 본 발명의 목적을 저해하지 않는 범위 내에서 폴리도파민의 작용기를 변형시켜, 요구 특성에 부합된 폴리도파민을 모두 포함한다.

화학식 1



[0026]

[0027] 다공성 기재의 적어도 일면에 형성된 폴리도파민 코팅층은, 다공성 코팅층과 다공성 기재와의 접착력을 향상시킨다. 그리고, 본 발명에 따른 폴리도파민 코팅층은 접착력을 보유하고 있기 때문에 다공성 코팅층 내의 무기물 입자들의 탈리현상을 방지한다.

[0028] 또한, 다공성 코팅층과 다공성 기재와의 접착력을 향상시킴으로써, 리튬 이온의 전달이 효과적으로 이루어지고 또한 내부저항이 감소하게 된다.

[0029] 그리고, 폴리도파민 코팅층은 전해액과의 친화성이 높아 전해액의 세퍼레이터에 대한 젖음성을 향상시킨다. 본 발명에서, 전해액과의 친화성은 전해액이 세퍼레이터에 빠른 속도로 함침되거나 또는 많은 용량이 함침되는 영향을 의미한다.

[0030] 그리고, 폴리도파민 코팅층의 구비로 세퍼레이터를 통한 이온이동능력을 향상시키게 된다. 즉, 다공성 코팅층을 포함함으로써 전기화학소자의 안전성을 향상시킬 뿐만 아니라, 폴리도파민 코팅층을 포함함으로써 세퍼레이터와 전극과의 계면 접착력 향상과 전해액과의 높은 친화성으로 전기화학소자의 출력을 향상시킬 수 있다. 또한, 비가역 용량이 줄어들고 이로 인해 C-rate가 향상되며, 이는 충/방전 수명(cycle life)이 향상됨을 의미한다.

[0031] 상기 폴리도파민 코팅층의 두께는, 20 nm 내지 200 nm 또는 20 nm 내지 100 nm일 수 있다. 상기 범위를 만족하게 되면, 전기화학소자의 과도한 내부저항증가를 억제함과 동시에, 세퍼레이터와 전극간의 접착력을 적절하게 유지시켜 준다.

[0032] 그리고, 상기 무기물 입자들의 평균 입경은, 특별히 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 μm 내지 10 μm일 수 있으나 이에만 한정하는 것은 아니다.

[0033] 그리고, 본 발명에서 사용될 수 있는 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, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0034] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함할 수 있다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O₃(PZT, 여기서, 0<x<1임), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 여기서, 0<x<1, 0<y<1임), (1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-xPbTiO₃(PMN-PT, 여기서, 0<x<1임), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0035] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아

니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬 포스페이트(Li_3PO_4), 리튬 티타늄 포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬 알루미늄 티타늄 포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 글래스($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬 란탄 티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬 게르마늄 티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬 나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $\text{Li}_3\text{PO}_4-\text{Li}_2\text{S}-\text{SiS}_2$ 등과 같은 SiS_2 계열 글래스($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), $\text{LiI}-\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5$ 등과 같은 P_2S_5 계열 글래스($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[0036] 그리고, 상기 바인더 고분자는, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에만 한정하는 것은 아니다.

[0037] 그리고, 상기 바인더 고분자의 함량은, 상기 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 2 내지 30 중량부, 또는 5 내지 15 중량부일 수 있다. 바인더 고분자의 함량이 상기 범위를 만족하게 되면, 무기물 입자의 탈리를 적절히 방지함과 동시에, 전기화학소자의 내부저항의 증가를 방지하며, 다공성 코팅층의 적절한 다공도를 유지시키게 된다.

[0038] 다공성 코팅층에 있어서 바인더 고분자는, 상기 무기물 입자들 표면의 일부 또는 전체에 코팅되며, 상기 무기물 입자들은 밀착된 상태로 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되며, 상기 무기물 입자들 사이에 존재하는 빈 공간으로 인해 기공들이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 서로 밀착된 상태로 존재하며, 무기물 입자들이 밀착된 상태에서 생기는 빈 공간이 다공성 코팅층의 기공이 된다. 무기물 입자들 사이에 존재하는 빈 공간의 크기는 무기물 입자들의 평균 입경과 같거나 그보다 작은 것이 바람직하다.

[0039] 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 전기화학소자의 내부저항 증가 방지 및 안전성의 확보를 위해 0.01 μm 내지 50 μm , 또는 0.5 μm 내지 10 μm 일 수 있다.

[0040] 그리고, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 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)을 들 수 있다.

[0042] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

- [0043] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μ m 내지 100 μ m, 또는 5 μ m 내지 50 μ m이다.
- [0044] 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 μ m 내지 50 μ m 및 10% 내지 95%일 수 있다.
- [0045] 한편, 본 발명에 따른 전기화학소자는, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하며, 상기 세퍼레이터는, 전술한 본 발명의 세퍼레이터인 것을 특징으로 한다.
- [0046] 본 발명의 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [0047] 본 발명에 따른 전기화학소자에 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 캐소드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간 산화물, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬철 산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합 산화물을 사용할 수 있다. 애노드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 캐소드 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0048] 본 발명에서 사용될 수 있는 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, BF₄⁻, ClO₄⁻, PF₆⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0049] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0050] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0053] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을

사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0055] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 전기화학소자는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 그리고, 전기화학소자의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0058] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0059] **실시예**
- [0060] (1) 세퍼레이터의 제조
- [0061] 폴리도파민 코팅층 형성
- [0062] 도파민을 2 mg/ml 농도로 염기성의 완충 용액(pH 8.5, 20 mM Tris-HCl buffer)에 녹인 후, 두께 12 μm 의 폴리 에틸렌 다공성 기재(기공도 45%)를 넣어 상온에서 24 시간 동안, 평온한 와류(gentle swirling)의 조건으로 도 파민을 중합시킴과 동시에 딥 코팅을 진행하였다. 상기 코팅된 다공성 기재를 꺼내어 다량의 물로 충분히 세척한 후, 공기 중에서 건조하였다. 다공성 기재의 표면이 초기 흰색에서 갈색으로 변한 것으로 비추어볼 때, 폴리 도파민 코팅층이 형성되었음을 알 수 있었다.
- [0063] 다공성 코팅층(PVdF-CTFE / Al_2O_3) 형성
- [0064] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (PVdF-HFP) 고분자를 5 중량%로 아세톤에 첨가하여 50°C에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 제조한 바인더 고분자 용액에 Al_2O_3 분말을, 바인더 고분자 : Al_2O_3 = 10 : 90 중량비가 되도록 첨가하여 12시간 이상 볼밀법(ball mill)을 이용하여 Al_2O_3 분말을 파쇄 및 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를, 상기 폴리 도파민 코팅층이 형성된 다공성 기재에 딥 코팅의 방식으로 코팅하고 건조시킴으로써 다공성 코팅층을 형성하였다.
- [0065] (2) 리튬 이차전지의 제조
- [0066] 애노드의 제조
- [0067] 애노드 활물질로 탄소 분말, 결합제로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 도전재로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 애노드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 혼합물 슬러리를 두께가 10 μm 인 애노드 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 애노드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0068] 캐소드의 제조
- [0069] 캐소드 활물질로 리튬 코발트 복합산화물 92 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVdF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 캐소드 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 캐소드 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 인 캐소드 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 캐소드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0070] 전지의 제조
- [0071] 상기 제조된 캐소드와 애노드 사이에 세퍼레이터를 개재하여, 코인셀 타입의 전지를 제조하였다. 비수 전해액으

로는, 1M의 리튬 헥사플루오로 포스페이트(LiPF_6)이 용해된 에틸렌 카보네이트(EC) : 에틸메틸 카보네이트(EMC)=1:2(부피비)를 사용하였다.