



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0006815
(43) 공개일자 2018년01월19일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0087717</p> <p>(22) 출원일자 2016년07월11일
심사청구일자 2016년07월11일</p> | <p>(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오연수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김정환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
유미특허법인</p> |
|---|--|

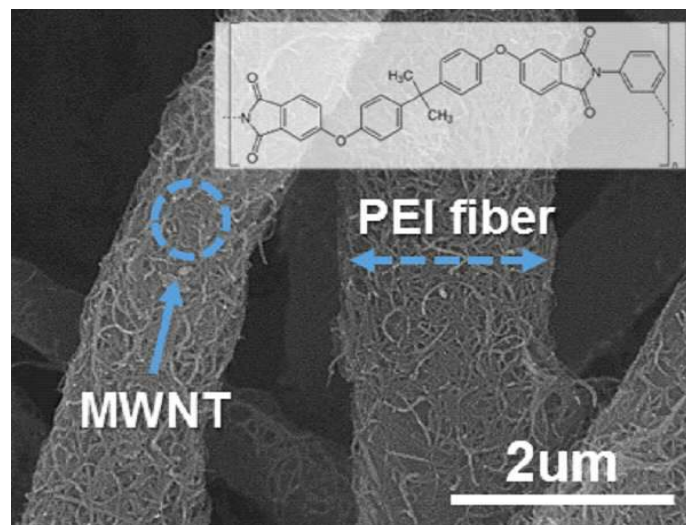
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트, 및 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/162 (2013.01)

H01M 2/1633 (2013.01)

B01D 2323/39 (2013.01)

B01D 2325/26 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A01003474

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 교육과학기술부

연구사업명 도약연구지원사업

연구과제명 사물일체형 형상순응 프린터블 전원 시스템

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트, 및
상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 포함하는,
전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제 1항에서,
상기 제2 시트는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포를 더 포함하고,
상기 전도성 물질이 상기 다공성 부직포 내 기공에 충전된 형태인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제 2항에서,
상기 전도성 물질은, 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유의 표면에 위치하는 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제 3항에서,
상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유의 표면에 위치하는 전도성 물질은,
상기 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제 4항에서,
상기 제1 시트의 두께는,
1 μ m 이상 100 μ m 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제 4항에서,
상기 제2 시트의 두께는,
1 μ m 이상 10 μ m 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제 4항에서,
상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은,

0.001um 이상 10um 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제 4항에서,
상기 제2 시트 내 기공도는,
상기 제2 시트 전체 부피 100부피%에 대하여,
5부피% 이상 95부피% 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 9

제 4항에서,
상기 고분자 섬유의 평균 직경은,
0.01um 이상 100um 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 10

제 4항에서,
상기 다공성 고분자 막은, 폴리에틸렌 (polyethylene, PE) 막인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 11

제 4항에서,
상기 고분자 섬유는,
폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI)인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 12

제 1항에서,
상기 전도성 물질은,
카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxithiophene)), 폴리아닐린(polyaniline), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 13

제 1항에서,
상기 전도성 물질의 평균 입경은,
0.001um 이상 10um 이하인 것인,
전기화학소자용 분리막.

청구항 14

다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 방사하는 방사 단계; 및
 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하
 는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 15

제 14항에서,
 상기 방사 단계는,
 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제
 2 용액을 동시에 방사하는 것이고,
 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는
 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를
 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 간 기공에 충전된 전도성 물질을 포함
 하는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 16

제 15항에서,
 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는
 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를
 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 표면에 위치하는 전도성 물질을 포함하
 는 제2 시트를 형성시키는 것인,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 17

제 16항에서,
 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;에서,
 상기 전도성 물질이, 상기 복수의 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것인,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 18

제 17항에서,
 상기 방사 단계는,
 이중 전기 방사(electrospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통
 해 수행되는 것인,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 19

제 17항에서,
 상기 제1 용액 내 고분자의 함량은,
 상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것인,
 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 20

제 17항에서,

상기 제1 용액 내 용매는,

디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 21

제 17항에서,

상기 제2 용액 내 전도성 물질의 함량은,

상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여,

0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 22

제 17항에서,

상기 제2 용액 용매는,

증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 23

제 17항에서,

상기 방사 단계에서,

상기 제1 용액의 방사 속도는,

1 μ l/min 이상 10 μ l/min 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 24

제 17항에서,

상기 방사 단계에서,

상기 제2 용액의 방사 속도는,

30 μ l/min 이상 80 μ l/min 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 25

제 1항 내지 제 13항의 전기화학소자용 분리막을 포함하는,

전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전기차(electric vehicles), 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS) 등 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 다양한 종류의 전지에 대한 관심이 크게 증대하고 있다. 그 중에서도 리튬 이차 전지가 크게 주목받고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지에서 전지의 특성을 좌우하는 중요한 구성요소 중 하나는 전해질이 함침되어 리튬 이온의 통로 기능을 하는 분리막(separator)이다.

[0004] 이러한 분리막에 요구되는 성질은 전지의 충방전 영역에서 전해액과 전극 계면에서의 화학적 안정성 및 열화가 일어나지 않아야 하며, 전해액 내에서 리튬 이온들의 이동을 원활하게 보장할 수 있는 크기의 기공도 및 기공의 크기가 요구된다. 또한, 분리막은 전해액의 젖음성(wettability)이 좋아야 하며, 전해액 함유성이 지속되어야 한다. 젖음성은 전해액 주입 공정에서 생산성을 향상시키는데 매우 중요하며, 지속적인 전해액 함유성은 전지 수명에 영향을 미치게 된다.

[0005] 또한, 분리막은 열적 안정성을 구비해야 한다. 분리막은 전지 내부의 온도 상승으로 인하여 분리막의 연화온도(softening temperature)를 지나게 되면 수축이 되며 고온에서의 열수축이 적게 일어나는 것이 바람직하다.

[0006] 여기서 더 나아가, 분리막의 자체적인 구성을 통해 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시키기 위한 연구 또한 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 구현예는, 전기화학소자의 기본이 되는 금속이온의 이동이 원활하면서, 우수한 전자전도성이 부여되어, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막을 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명의 다른 일 구현예는, 간단한 공정을 통해 상기와 같은 우수한 특성의 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 구현예는, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트, 및 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0011] 상기 제2 시트는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포를 더 포함하고, 상기 전도성 물질이 상기 다공성 부직포 내 기공에 충전된 형태인 것일 수 있다.

[0012] 상기 전도성 물질은, 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유의 표면에 위치하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유의 표면에 위치하는 전도성 물질은, 상기 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것일 수 있다.

[0014] 상기 제1 시트의 두께는, 1 μ m 이상 100 μ m 이하인 것일 수 있다.

[0015] 상기 제2 시트의 두께는, 1 μ m 이상 10 μ m 이하인 것일 수 있다.

[0016] 상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은, 0.001 μ m 이상 10 μ m 이하인 것일 수 있다.

[0017] 상기 제2 시트 내 기공도는, 상기 제2 시트 전체 부피 100부피%에 대하여, 5부피% 이상 95부피% 이하인 것일 수 있다.

[0018] 상기 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.01 μ m 이상 100 μ m 이하인 것일 수 있다.

[0019] 상기 다공성 고분자 막은, 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 막인 것일 수 있다.

- [0020] 상기 고분자 섬유는, 폴리에테리미드 (polyetherimide, PEI)인 것일 수 있다.
- [0021] 상기 전도성 물질은, 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxithiophene)), 폴리아닐린(polyaniline), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 전도성 물질의 평균 입경은, 0.001 μ m 이상 10 μ m 이하인 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예는, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 방사하는 방사 단계; 및 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0025] 상기 방사 단계는, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 것이고, 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 간 기공에 충전된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0026] 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 표면에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.
- [0027] 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;에서, 상기 전도성 물질이, 상기 복수의 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것일 수 있다.
- [0028] 상기 방사 단계는, 이중 전기 방사(electrospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0029] 상기 제1 용액 내 고분자의 함량은, 상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있다.
- [0030] 상기 제1 용액 내 용매는, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0031] 상기 제2 용액 내 전도성 물질의 함량은, 상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있다.
- [0032] 상기 제2 용액 용매는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.
- [0033] 상기 방사 단계에서, 상기 제1 용액의 방사 속도는, 1 μ l/min 이상 10 μ l/min 이하인 것일 수 있다.
- [0034] 상기 방사 단계에서, 상기 제2 용액의 방사 속도는, 30 μ l/min 이상 80 μ l/min 이하인 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.
- 발명의 효과**
- [0037] 본 발명의 일 구현예는, 전기화학소자의 기본이 되는 금속이온의 이동이 원활하면서, 우수한 전자전도성이 부여되어, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [0038] 본 발명의 다른 일 구현예는, 간단한 공정을 통해 상기와 같은 우수한 특성의 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0039] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예의 전기화학소자용 분리막의 제2 시트의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예의 전기화학소자용 분리막의 단면에 대한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예의 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 방전 용량 측정 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0042] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0044] 본 발명의 일 구현예는, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트, 및 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0045] 상기 전도성 물질은 전자 전도성 물질인 것일 수 있으며, 상기 제1 시트 상에, 우수한 전자전도도를 갖는 제2 시트를 포함함으로써, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 제2 시트 내 전도성 물질 간에 전자 전도 네트워크가 구축되어, 제2 시트와 접하는 전극의 두께방향으로의 전자 전도성을 부여함으로써, 전극의 출력특성을 향상시킬 수 있고, 전기화학소자의 방전 특성, 수명 특성 등 전기적 특성이 향상될 수 있다.

[0046] 보다 구체적으로, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막은, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유의 간 기공에 충전된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 이는, 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루는 복수의 고분자 섬유 간 기공에, 전도성 물질이 충전되어, 3차원 충전 구조(super lattice)를 이루는 것이다. 이에, 전도성 물질 간의 전자 전도 네트워크가 더욱 균일하게 형성될 수 있어, 전술한 전기적 특성 향상이 더욱 극대화될 수 있다.

[0048] 상기 제2 시트는 보다 구체적으로, 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 표면에 전도성 물질이 위치할 수 있다. 보다 구체적으로, 전도성 물질이 상기 고분자 섬유 표면을 감싸는 형태로 위치할 수 있다. 이에, 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유들 사이의 기공 구조가 유지될 수 있어, 이온 전도도가 확보될 수 있다. 나아가, 고분자 섬유 표면의 균일한 전도성 물질간에 전자 전도 네트워크가 구축되어, 제2 시트와 접하는 전극의 두께방향으로의 전자 전도성을 부여함으로써, 전극의 출력특성을 향상시킬 수 있고, 전기화학소자의 방전 특성, 수명 특성 등 전기적 특성이 향상될 수 있다.

[0049] 상기 제1 시트의 두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하, 구체적으로는 5 μ m 이상 30 μ m 이하일 수 있고, 상기 제2 시트의 두께는 1 μ m 이상 10 μ m 이하, 구체적으로는 1 μ m 이상 5 μ m 이하일 수 있다. 이와 같이, 상기 제2 시트는 제1 시트에 비해 상대적으로 얇은 두께로 형성될 수 있으며, 그 결과 이온전도도의 감소 없이, 상술한 두께방향 전자전도도를 전극에 부여할 수 있게 된다.

[0050] 상기 제2 시트 내 기공도는 제2 시트 전체 부피 100부피%에 대하여, 5부피% 이상 95부피% 이하인 것일 수 있다. 기공도가 상기 범위 내인 경우, 전해질을 용이하게 흡수할 수 있는 동시에 이온의 이동도를 적절하게 조절할 수 있어, 전기 화학 소자의 성능 개선에 기여할 수 있다.

[0051] 다만, 95 부피%를 초과하는 경우, 상기 전도성 물질 간의 거리가 멀어져 전자 전도 네트워크가 잘 형성되지 않을 수 있다. 이와 달리, 5 부피% 미만인 경우에는 기공도가 너무 작아 삼차원 구조 집전체의 이온 전도성이 저

하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은 0.01um 이상 10um 이하일 수 있다. 제2 시트 내 기공이 너무 작은 경우 이온 전도도가 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 제2 시트 내 기공이 너무 큰 경우 충분히 전자전도도가 부여되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0052] 상기 제2 시트 내 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.01um 이상 100um 이하인 것일 수 있다. 이에, 상기 제2 시트가 균일한 기공 구조를 가질 수 있어 전극 내 전해질의 흡수 및 이온의 이동이 원활할 수 있다. 다만, 100 um를 초과하는 경우 얇은 두께를 형성하면서 적절한 기공 사이즈 및 기공도를 형성하기 어렵다. 반면, 0.01um 미만일 경우도 마찬가지로 적절한 두께를 형성하면서 원하는 기공사이즈 및 기공도를 얻기 어려운 문제가 발생할 수 있다 이 경우 상기의 효과가 극대화될 수 있다.

[0053] 상기 전도성 물질의 평균 입경은, 0.001um 이상 10um 이하일 수 있다. 이러한 범위의 평균 직경을 갖는 전도성 물질은, 제2 시트 내 기공도를 전술한 범위로 제어하는 데 기여할 수 있다. 또한, 후술할 제조방법에 있어서, 상기 전도성 물질을 포함하는 콜로이드 용액의 분산성을 향상시키고, 이중 전기 방사 방법에서의 문제 발생을 최소화함으로써, 최종적으로 수득된 제2 시트의 기공을 균일하게 할 수 있다.

[0054] 다만, 10 um를 초과하는 경우에는 상기 콜로이드 용액의 분산성이 적절히 유지되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 0.001um 미만인 경우에는 입자의 크기가 지나치게 작아 취급하기 힘든 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 전도성 물질의 평균 직경을 한정하는 바이다.

[0056] 다른 한편, 상기 전기화학소자용 분리막에 포함된 각 물질에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

[0057] 상기 복수의 고분자 섬유는 불균일하게 집합되어 상기 다공성 부직포를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자가 내열성 고분자일 경우 분리막의 열 안정성 확보에 유리하다.

[0058] 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드 (poly imide), 폴리아미드 (poly amide), 폴리술폰 (poly sulfonate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리프로필렌 (poly propylene, PP), 폴리에테리미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 아가로스 (agarose), 나일론 6 (nylon 6), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxithiophene)), 폴리아닐린 (polyaniline), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[0060] 보다 구체적으로는 방향성 기능기 (aromatic functional group)를 포함한 고분자 섬유일 수 있다. 그 예시적인 물질로, 폴리에테리미드 (polyetherimide, PEI)가 가능하다. 이 경우, 고분자 섬유 내 방향성 기능기와 전도성 물질 간의 부가적인 π - π 상호작용(π - π interaction)을 통해 전도성 물질이 섬유 표면에 균일하게 위치할 수 있게 된다. 이에, 고분자 섬유 간 균일한 기공구조가 유지될 수 있어, 이온전도도가 유지될 수 있다. 또한, 상기 제 1 고분자 섬유의 중량평균분자량(M_w)는 100000g/mol 이상 2000000g/mol 이하인 것일 수 있다.

[0061] 상기 전도성 물질은, 전자 전도 네트워크를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0062] 예를 들면, 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜(poly(3,4-ethylenedioxithiophene)), 폴리아닐린(polyaniline), 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있고, 보다 구체적으로는 카본 나노 튜브인 것일 수 있다.

[0063] 상기 다공성 고분자 막은, 전기화학소자의 분리막으로 통상적으로 사용되고 있거나, 사용될 수 있는 것이면 모두 가능하며, 특별히 한정하지는 않는다.

[0064] 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리아미드 (poly imide), 폴리아미드 (poly amide), 폴리술폰 (poly sulfonate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리프로필렌 (poly propylene, PP), 폴리이소프렌 (polyisoprene), 폴리에테리미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl

pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스틸렌 (polystyrene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (poly(methylmetacrylate)), 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

- [0066] 본 발명의 다른 일 구현예는, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 방사하는 방사 단계; 및 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0067] 상기 전도성 물질은 전자 전도성 물질인 것일 수 있으며, 상기 제1 시트 상에, 우수한 전자전도도를 갖는 제2 시트를 포함함으로써, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 제2 시트 내 전도성 물질 간에 전자 전도 네트워크가 구축되어, 제2 시트와 접하는 전극의 두께방향으로의 전자 전도성을 부여함으로써, 전극의 출력특성을 향상시킬 수 있고, 전기화학소자의 방전 특성, 수명 특성 등 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0068] 구체적으로, 상기 방사 단계는, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 것이고, 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 간 기공에 충전된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 이는, 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루는 복수의 고분자 섬유 간 기공에, 전도성 물질이 충전되어, 3차원 충전 구조(super lattice)를 이루도록 하는 것이다. 이에, 전도성 물질 간의 전자 전도 네트워크가 더욱 균일하게 형성될 수 있어, 전술한 전기적 특성 향상이 더욱 극대화될 수 있다.
- [0070] 보다 구체적으로, 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;는 상기 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유 표면에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.
- [0071] 보다 더 구체적으로는, 상기 제2 시트를 형성시키는 단계;에서, 상기 전도성 물질이, 상기 복수의 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하게 형성되는 것일 수 있다.
- [0072] 이에, 상기 다공성 부직포 내 복수의 고분자 섬유들 사이의 기공 구조가 유지될 수 있어, 이온 전도도가 확보될 수 있다. 나아가, 고분자 섬유 표면의 균일한 전도성 물질간에 전자 전도 네트워크가 구축되어, 제2 시트와 접하는 전극의 두께방향으로의 전자 전도성을 부여함으로써, 전극의 출력특성을 향상시킬 수 있고, 전기화학소자의 방전 특성, 수명 특성 등 전기적 특성이 향상될 수 있다.
- [0073] 또한 이러한 제조방법은, 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 고분자를 포함하는 제1 용액 및 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 동시에 분사하는 단순한 공정에 의하여, 전술한 바와 같이 우수한 특성의 분리막을 제조하는 방법에 해당된다. 상기 제2 용액은 전도성 물질이 용매 상에 분산되어 있는 콜로이드 용액의 형태를 보인다.
- [0074] 구체적으로, 다공성 고분자 막 위에, 상기 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 상기 고분자를 포함하는 제1 용액과 동시에 방사함으로써, 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)를 형성함과 동시에, 상기 전도성 물질이 상기 고분자 섬유 표면을 감싸는 구조의 분리막을 제조할 수 있다.
- [0075] 상기 다공성 고분자 막을 포함하는 제1 시트 상에, 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 방사 단계;는, 이중 전기 방사(electrospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.
- [0076] 상기 제1 용액 내 고분자의 함량은, 상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있으며, 제1 용액의 용매는, 메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 다만, 채용된 고분자를 용해시킬 수 있는 용매이면 되고, 용매의 종류를 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0077] 제1 용액 내 고분자의 함량이 30 중량%를 초과하는 경우 상기 제1 용액의 방사가 원활하지 않은 문제, 구체적으로, 상기 제1 용액이 방사되는 노즐의 끝에서 굳어져 방사가 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 5 중량

% 미만인 경우에는 상기 제1 용액이 고르게 방사되지 못하고 비드(Bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.

- [0078] 상기 제2 용액 내 전도성 물질의 함량은, 상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있으며, 제2 용액의 용매는 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acatone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 다만, 전도성 물질의 분산이 가능한 용매이면 되고, 용매의 종류를 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0079] 제2 용액 내 전도성 물질의 함량이 30 중량%를 초과하는 경우 상기 제2 용액 내 전도성 물질이 고르게 분산되기 어렵고, 0.01 중량% 미만인 경우에는 상기 전도성 물질의 함량이 지나치게 적어 전자 전도 네트워크의 형성이 어려운 문제가 발생할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 방사 단계;에서, 상기 제1 용액의 방사 속도는 1 μ l/min 이상 10 μ l/min 이하인 것일 수 있고, 상기 제2 용액의 방사 속도는 30 μ l/min 이상 80 μ l/min 이하인 것일 수 있다. 상기 제1 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 제1 용액이 고르게 방사되지 못하여 비드(bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 제2 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 제2 용액이 균일하게 방사되지 못하고 커다란 방울 상태로 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.
- [0081] 고분자, 및 전도성 물질의 구체적인 종류는 전술한 바와 같으므로 생략한다.
- [0082] 상기 방사 단계의 결과물을 압착하는 단계에서, 압착은 분리막을 제조하기에 적합한 압착 방식이면 되고, 특정 방식에 한정되는 것은 아니다. 예시적으로, 롤 프레싱(Roll pressing)에 의해 수행되는 것일 수 있다.
- [0084] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.
- [0085] 상기 전기 화학 소자는, 리튬이차전지, 슈퍼커패시터(Super Capacitor), 리튬 - 황 전지, 나트륨 이온 전지, 리튬 - 공기전지, 징크 - 공기전지, 알루미늄 - 공기전지, 및 마그네슘 이온 전지를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0087] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0089] **제조예 : 원료 용액의 제조**
- [0090] **제1 용액의 제조** 폴리에테리미드 (polyetherimide, PEI, 중량평균분자량 : 54,000, 제품명 : Ultem 1000)를 디메틸아세트아마이드(N, N-dimethylactamide, DMA) 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)가 1:1 중량비로 혼합된 용매에 용해시켜 제1 용액을 제조하였다.
- [0091] 상기 제1 용액 내 폴리에테리미드(PEI)의 함량은, 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 25중량%가 되도록 하였다.
- [0092] **제2 용액의 제조** 균일한 분사 상태를 유지할 수 있는 전도성 물질인 카본나노튜브(carbon nanotube, Nanocyl)를 증류수(deionized water) 및 이소프로필알코올(iso-propylalcohol)이 9:1 중량비로 혼합된 용매에 용해시켜, 콜로이드 형태의 제2 용액을 제조하였다.
- [0093] 상기 제2 용액 내 카본나노튜브의 함량은, 제2 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.5중량%가 되도록 하였다.
- [0095] **실시예 1 : 전기화학소자용 분리막의 제조**
- [0096] 다공성 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분리막(구입처 : Toray)과 상기 제1 용액 및 제2 용액을 전기 방사 장치(구입처: 나노엔씨)에 투입한 후, 상기 제1 용액의 분사 속도는 5 μ l/min으로, 상기 제2 용액의 분사 속도는 65 μ l/min으로 하여, 50분 동안 동시에 방사(이중 전기 방사)한 뒤, 롤 프레싱(구입처 : 쥐기배이앤티)하여 분리막을 제조하였다.

[0098] **실시예 2 : 리튬 이차 전지의 제작**

[0099] 상기 실시예 1에서 얻어진 분리막을 이용한 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0100] 양극으로는, 알루미늄(Al) 집전체 표면에 양극 혼합물 슬러리를 도포한 뒤, 물 프레싱하여 활물질의 로딩이 약 $7\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 양극을 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리는, 양극 활물질로 Li-rich 층상계 양극활물질인 $4.9\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.51\text{LiNi}_{0.37}\text{Co}_{0.24}\text{Mn}_{0.39}\text{O}_2$ 92중량%, 도전재로 카본 블랙 4중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF) 4중량%를 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 첨가하여 슬러리 형태로 제조한 것이다.

[0101] 음극으로는 Li 금속을 사용하였다.

[0102] 전해질로는 유기용매(EC:DMC = 약 1:1(v:v))에 LiPF_6 의 농도가 약 1 M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0103] 상기 양극 및 음극 사이에, 상기 실시예 1에서 얻어진 분리막을 배치하고, 상기 전해액을 주입하여 파우치형 이차 전지를 제조하였다.

[0105] **비교예 1**

[0106] 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분리막을 이용하여, 상기 실시예 2와 같은 방법으로 파우치형 이차전지를 제조하였다.

[0108] **실험예 1 : 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 관찰**

[0109] 상기 실시예 1에서 제조된 분리막에 대하여, SEM 사진(장치명 : S-4800, 제조사 : Hitachi) 관찰을 하였으며, 그 결과는 하기 도 2에 나타내었다.

[0110] 단면 SEM 사진 관찰 결과, 제1 시트는 약 20 μm , 제2 시트는 약 3 μm 의 두께를 갖는 것을 알 수 있다.

[0111] 실시예 1의 분리막은, 폴리에틸렌 막 상에 위치하는, PEI 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포의 PEI 고분자 섬유 상에, 카본나노튜브가 섬유를 감싸는 형태의 전자전도성 층을 포함하고 있다.

[0112] 구체적으로, 평균 직경이 약 1 μm 인 PEI 고분자 섬유를 따라 카본나노튜브가 균일하게 감싼 형상을 볼 수 있다. 이것은 PEI와 CNT 사이의 상호작용에 의한 것으로, 상기 전자전도성 층의 PEI 고분자 섬유 사이의 평균 직경 0.001 μm 이상 10 μm 이하 수준의 크기의 균일한 기공 구조가 유지됨을 알 수 있다. 또한 상기 전자전도성 층 내 기공도는 약 75 %이었다.

[0114] **실험예 2 : 전지 특성 평가**

[0115] 상기 비교예 1, 및 실시예 2의 파우치형 이차 전지에 대하여 충전 전류 속도는 0.2C로 유지하고, 방전 전류 속도를 0.2C에서 5.0C까지 증가시키며 방전 용량을 관찰한 결과를 도 3에 나타내었다.

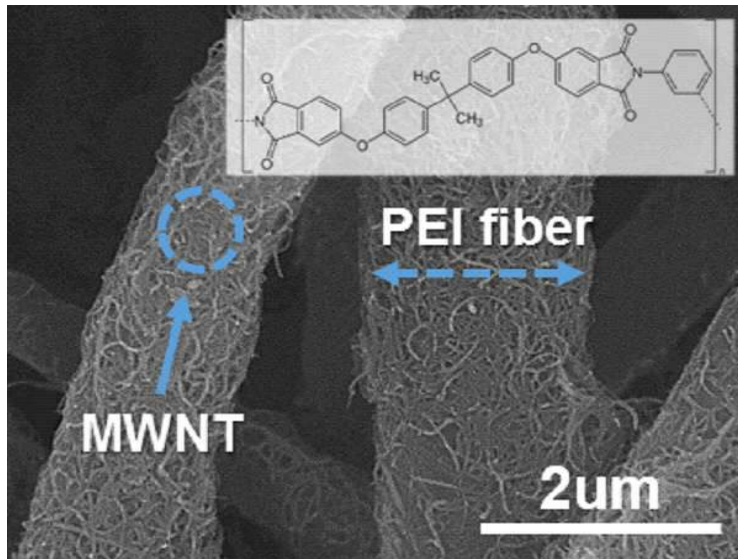
[0116] 방전 전류 속도가 증가할수록 실시예 2의 파우치형 이차 전지는 비교예 1의 이차 전지에 비해 높은 방전 용량을 보인다. 높은 방전 전류 속도 일수록 방전 용량의 차이가 커짐을 확인할 수 있다. 이와 같은 이유는 실시예 2에 포함되는 실시예 1의 분리막에 전자 전도성 물질인 카본나노튜브가 포함된 층이 도입되었기 때문이다. 보다 구체적으로는 카본나노튜브가 다공성 부직포 내 고분자 섬유를 감싼 층의 도입되었기 때문이다. 이는 다공성 구조로 인하여 이온의 이동을 방해하지 않으며 전자전도도의 향상을 통해 전극에서의 전자 흐름을 원활하게 한다.

[0118] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면

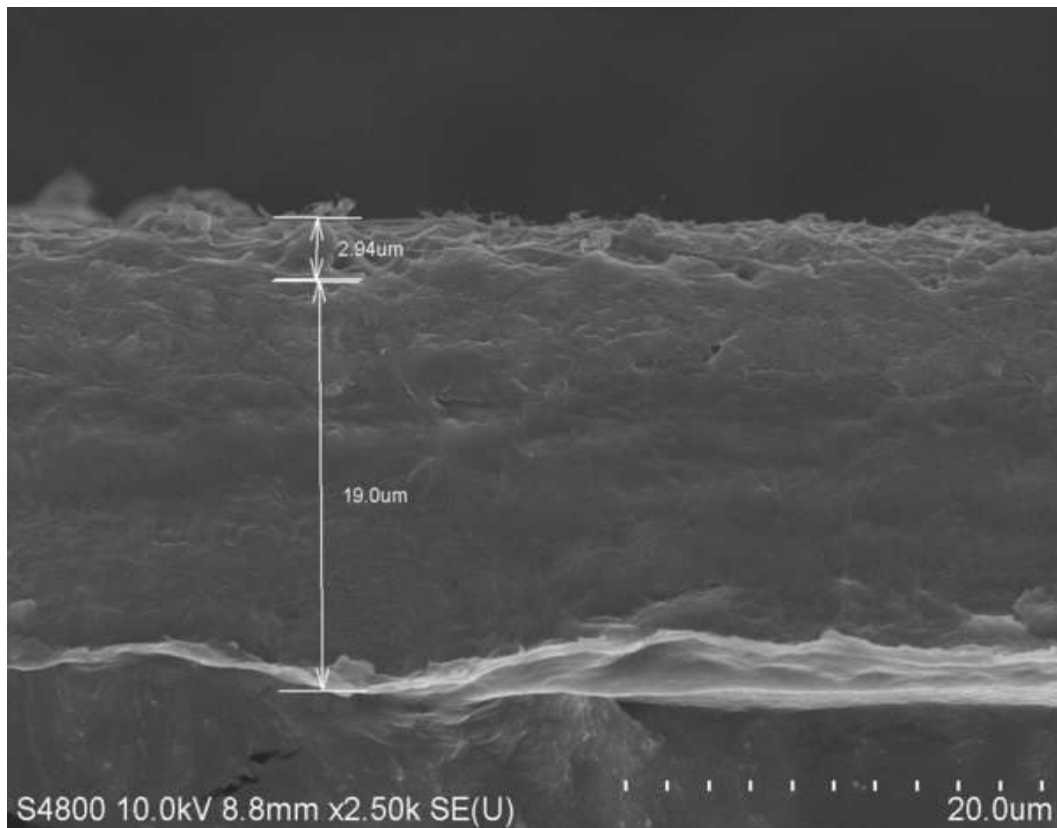
에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

