



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0061165
(43) 공개일자 2016년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0163725
(22) 출원일자 2014년11월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
남중현
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
석훈
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
김가인
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(74) 대리인
서만규, 서경민

전체 청구항 수 : 총 15 항

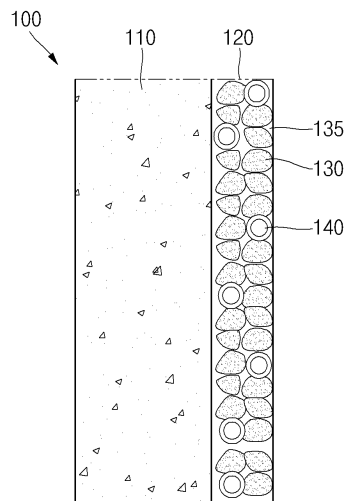
(54) 발명의 명칭 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 해결하고자 하는 기술적 과제는 세퍼레이터의 열적 안정성을 향상시켜 양극과 음극 간의 단락을 방지할 수 있게 하는데 있다.

이를 위해 본 발명의 일 실시예는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 포함하는 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 세퍼레이터의 일측면 또는 양측면에는 무기산화물 필러와 코어-셸 구조의 입자 형태의 바인더가 혼합된 무기물 코팅층이 코팅되는 이차 전지용 세퍼레이터를 개시한다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 포함하는 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서,

상기 세퍼레이터의 일측면 또는 양측면에는 무기산화물 필러와 코어-셀 구조의 입자 형태의 바인더가 혼합된 무기물 코팅층이 코팅되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바인더는 무기물 입자의 코어; 및 유기물과 무기물의 복합막으로 구성되어 상기 코어의 입자 표면에 피복되는 셀을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바인더는 원형, 무정형, 판상형 형상을 가지는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 필러는 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, TiO_2 , BaTiO_3 , ZnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 중 어느 하나의 무기 산화물, AlN (Aluminum Nitride), SiC (Silicon Carbide), BoN (Boron Nitride) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 필러는 0.1 내지 5 μm 의 평균 입경을 가지는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 코어는 0.01 내지 2.0 μm 의 평균 입경을 가지는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 코어는 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 셀은 상기 코어의 표면에 용착에 의하여 부착되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 셀은 실란계 화합물인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 셀은 상기 코어에 대하여 10%wt의 무게 함량을 가지는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 셀의 두께는 50nm이하인 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 12

제2항에 있어서,

상기 셀의 표면은 커플링제(coupling agent)로 개질 처리되는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 필러와 바인더는 점접촉 구조를 가지도록 혼합된 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 무기물 코팅층은 상기 필러와 바인더 사이에 생성되는 공간 내부에 채워지는 유기물 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 15

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 이차 전지용 세퍼레이터를 포함하는 비수계 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 세퍼레이터의 열적 안정성을 향상시키는 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대폰, 캠코더 및 노트북, 나아가 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 충방전이 가능한 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

[0003] 일반적으로, 리튬 이차 전지는 양극판, 음극판 및 양극판과 음극판의 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다. 상기 세퍼레이터는 통상적으로 양극판과 음극판 간을 전기적으로 절연시키는 역할을 하며, 미세 기공을 포함하고 있어 기공을 통하여 리튬 이온이 이동한다.

[0004] 이러한 세퍼레이터는 폴리올레핀 계열 물질이 소재로 이용되고 있으나, 재료적 특성 및 연신을 포함하는 제조 공정상의 특징으로 100? 이상의 고온에서 극심한 열 수축을 보이게 되고, 이는 전지의 내부 단락을 일으키는 궁극적인 원인으로 파악되고 있다.

[0005] 종래의 리튬 이차전지는 고용량 및 고에너지 밀도화로 인하여, 전지 내외에서의 단락이 일어나고 전지 온도가 급격히 상승하는 경우가 있다. 이러한 이유로 리튬 이차전지의 안전성을 개선하기 위하여 세퍼레이터 재료의 내열성 향상이 시도되고 있다.

[0006] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 무기산화물 필러 및 유기물 결합제로 이루어지는 다공막을 구비한 세퍼레이터들이 시도되고 있으나, 여전히 구조적 및 열적 안정성이 우수한 세퍼레이터에 대한 요구가 존재하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 실시예는 세퍼레이터의 열적 안정성을 향상시켜 양극과 음극 간의 단락을 방지할 수 있는 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 의한 이차 전지용 세퍼레이터는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 세퍼레이터를 포함하는 이차 전지용 세퍼레이터에 있어서, 상기 세퍼레이터의 일측면 또는 양측면에는 무기산화물 필러와 코어-셸 구조의 입자 형태의 바인더가 혼합된 무기물 코팅층이 코팅될 수 있다.

[0009] 상기 바인더는 무기물 입자의 코어; 및 유기물과 무기물의 복합막으로 구성되어 상기 코어의 입자 표면에 피복되는 셸을 포함할 수 있다.

[0010] 상기 바인더는 원형, 무정형, 판상형 형상을 가질 수 있다.

[0011] 상기 필러는 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$, TiO_2 , BaTiO_3 , ZnO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 중 어느 하나의 무기 산화물, AlN (Aluminum Nitride), SiC (Silicon Carbide), BoN (Boron Nitride) 중 어느 하나일 수 있다.

[0012] 상기 필러는 0.1 내지 5 μm 의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0013] 상기 코어는 0.01 내지 2.0 μm 의 평균 입경을 가질 수 있다.

[0014] 상기 코어는 SiO_2 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{AlO}(\text{OH})$ 중 어느 하나일 수 있다.

[0015] 상기 셸은 상기 코어의 표면에 용착에 의하여 부착될 수 있다.

- [0016] 상기 셸은 실란계 화합물일 수 있다.
- [0017] 상기 셸은 상기 코어에 대하여 10%wt의 무게 함량을 가질 수 있다.
- [0018] 상기 셸의 두께는 50nm이하일 수 있다.
- [0019] 상기 셸의 표면은 커플링제(coupling agent)로 개질 처리될 수 있다.
- [0020] 상기 필러와 바인더는 점접촉 구조를 가지도록 혼합될 수 있다.
- [0021] 상기 무기물 코팅층은 상기 필러와 바인더 사이에 생성되는 공간 내부에 채워지는 유기물 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 비수계 리튬 이차전지는 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있는 이차 전지용 세퍼레이터를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지는 무기 산화물 필러와 코어 셸 구조의 입자 형태의 바인더가 혼합된 무기물 코팅층을 세퍼레이터의 일측면 또는 양측면에 코팅하여 세퍼레이터의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터를 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터의 무기물 코팅층에 포함된 바인더를 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터를 도시한 단면도이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터의 치수 변화를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0026] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.
- [0027] 또한, 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0028] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0029] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터를 도시한 단면도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터의 무기물 코팅층에 포함된 바인더를 도시한 도면이며, 도 3은 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터를 도시한 단면도이고, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터의 치수 변화를 도시한 그래프이다.

- [0030] 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터(100)는 일측면에 무기물 코팅층(120)이 코팅된 구조를 가진다.
- [0031] 상기 세퍼레이터(100)는 양극(미도시)과 음극(미도시) 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 이러한 세퍼레이터(100)는 저렴하면서도 내화학성 및 섀트-다운 성능이 우수하고 높은 강인성을 가진 폴리올레핀계 폴리머와 폴리불소계 폴리머가 사용될 수 있으며, 상기 폴리불소계 폴리머로는 예를 들어, 폴리 비닐리덴 플로라이드 또는 폴리비닐리덴 플로라이드 헥사플루오르프로필렌 공중합체 계열일 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 세퍼레이터의 종류를 한정하는 것은 아니다.
- [0032] 상기 무기물 코팅층(120)은 세퍼레이터(100)의 일측면에 코팅되어 세퍼레이터(100)의 열적 안정성을 향상시킨다.
- [0033] 이를 위하여, 상기 무기물 코팅층(120)은 필러(130)와 코어-셸 구조의 입자 형태의 제1 바인더(140)가 혼합된 상태이다. 상기 필러(130)와 제1 바인더(140)는 점접촉 구조를 가지도록 혼합될 수 있다.
- [0034] 상기 필러(130)는 리튬 이온 전달 능력을 가지는 무기 산화물로 이루어진다. 상기 무기 산화물은 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 대략 0.1 내지 5 μ m의 평균 입경을 가질 수 있다. 상기 무기 산화물의 평균 입경이 대략 0.1 내지 5 μ m를 만족하는 경우, 단락의 위험성 및 세퍼레이터 두께의 상승 등의 문제를 갖지 않고서, 무기 산화물의 우수한 분산성, 제1 및 제2 바인더(140, 135) 사이의 우수한 체결력으로 인해 무기물 코팅층(120) 전면에서 걸쳐 균일하고 구조적으로 안정적인 코팅층을 형성할 수 있다. 이러한 무기 산화물은 구조적 안정성을 보장하기만 하면 형상에 대하여 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 무기 산화물은 분쇄공정을 통하여 무정형, 원형 등의 다양한 형상을 가질 수 있다.
- [0035] 상기 무기 산화물은 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 즉, 상기 무기 산화물은 적용되는 이차 전지의 작동전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 약 0 내지 약 5 V)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.
- [0036] 상기 무기 산화물의 예로는 SiO₂, Al₂O₃, Al(OH)₃, AlO(OH), TiO₂, BaTiO₃, ZnO₂, Mg(OH)₂ 중 어느 하나의 무기 산화물일 수 있다. 또한, 상기 무기 산화물은 Pb(Zr, Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 여기서, 0<x<1, 0<y<1 임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, SiC 또는 이들의 혼합체일 수도 있다. 다만, 상기 필러(130)는 AlN(Aluminum Nitride), SiC(Silicon Carbide), BoN(Boron Nitride) 중 어느 하나로 형성될 수도 있다.
- [0037] 상기 제1 바인더(140)는 도 2에 도시된 바와 같이, 필러(130)를 구성하는 무기 산화물과 점접촉으로 연결되고, 코어(141) 및 유무기 복합막(142)으로 구성된다. 이러한 제1 바인더(140)는 코어(141)와 유무기 복합막(142)이 화학적으로 결합되고, 원형, 무정형, 판상형 형상을 가질 수 있다.
- [0038] 상기 코어(141)는 무기물 입자로 이루어진다. 상기 무기물 입자는 코어-셸 구조를 유지하는 강도를 가지고, 세퍼레이터(100)의 내열성을 가질 수 있다. 또한, 상기 무기물 입자는 유무기 복합막(142)과의 화학적 결합에 의하여 대략 0.01 내지 2.0 μ m의 작은 평균 입경(X)을 가질 수 있다.
- [0039] 상기 무기물 입자는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 SiO₂, Al₂O₃, Al(OH)₃, AlO(OH) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0040] 상기 유무기 복합막(142)은 유기물과 무기물의 복합막으로 이루어진 셸 형태를 가지고, 코어(141)의 입자 표면에 피복되어 코어-셸 구조를 형성한다.
- [0041] 상기 유무기 복합막(142)은 실란계 화합물일 수 있다. 상기 실란계 화합물은 코어(141)가 수축 또는 파열되는 것을 방지하기 위한 결합력을 제공한다. 상기 실란계 화합물은 가수분해되어 탈수축합반응을 통해 유기성분 및 무기성분과 각각 결합하게 된다. 예를 들어, 비닐트리에톡시실란은 에톡시기가 가수분해되면서 형성된 실라놀기가 무기성분 및/또는 유기성분의 표면에 형성된 수산기와 탈수축합반응을 일으켜서 결과적으로 공유결합을 통해 무기성분의 표면에 비닐기를 갖는 실란계 화합물을 형성하게 된다. 또한, 상기와 같은 공유결합 이외에도 수소결합 또는 반데르 발스 결합과 같은 2차적인 화학 결합도 접착력을 증진시킬 수 있다고 추측된다. 이러한 메커니즘에 의해 실란계 화합물은 결과적으로 코어와 제1 바인더(140)의 접착력을 증진시키는 역할을 한다.
- [0042] 상기 실란계 화합물은 비닐트리클로로실란, 비닐트리스(2-메톡시에톡시)실란, 비닐트리에톡시실란, 비닐트리메

톡시실란 등의 비닐실란계 커플링제; 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란 등의 (메타)아크릴계 실란커플링제; 2-(3,4-에폭시사이클로헥실)-에틸트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필트리메톡시실란, 3-글리시딜옥시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시계 실란커플링제; N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필메틸디메톡시실란, N-2-(아미노에틸)-3-아미노프로필트리메톡시실란, N-페닐-3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필메틸디에톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란 등의 아미노계 실란커플링제; 3-클로로프로필트리메톡시실란, 3-클로로프로필트리에톡시실란 등의 알콕시계 실란 커플링제; 및 3-머캅토프로필트리메톡시실란, 3-머캅토프로필트리에톡시실란 등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있지만, 본 발명에서는 실란계 화합물을 상술한 물질들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0043] 상기 유무기 복합막(142)은 코어(141)의 표면에 융착에 의하여 부착될 수 있다. 상기 유무기 복합막(142)은 무기물 입자인 코어(141)의 표면에 화학적 피복방법을 통하여 피복된다. 이 화학적 피복방법에는 비제한적으로 무기물 입자의 표면에서의 촉매를 이용한 촉매 중합법과 같은 중합법, 무기물 입자의 표면 처리에 의한 유무기 복합막(142)의 결합 방법, 화학적 기상 성장법(chemical vapor deposition, CVD)과 같은 화학적 침착(chemical deposition) 등이 있다. 바람직하게는, 상기 유무기 복합막(142)은 코어의 표면에 화학적 피복방법인 졸-겔 융합법에 의하여 융착될 수 있다.

[0044] 또한, 상기 코어(141)의 표면은 유무기 복합막(142)이 피복되기 전 표면 개질제로 처리하는 등의 다양한 표면 개질 방법을 통해 개질될 수 있다. 이 표면 개질제의 대표적인 예로는 커플링제(coupling agent)를 들 수 있지만 이에 국한되지 않는다. 상기 커플링제의 비제한적인 예로는 유기 실란(silane) 화합물이 있으며, 그 예로는 디메틸 디메톡시 실란, 디메틸 디에톡시 실란, 메틸 트리메톡시 실란, 비닐 트리메톡시실란, 페닐 트리메톡시 실란, 테트라에톡시 실란 등이 있다. 그 외의 표면 개질 방법으로는 플라즈마 표면 처리, 코로나 방전 처리 등이 있다. 이와 같은 코어(141)의 표면에 대한 개질 처리는 유무기 복합막(142)과의 결합력을 향상시켜 그의 내부 또는 외부에서의 힘에 의한 변형으로부터 그의 구조적 완전성을 유지시키는 데 크게 기여할 수 있다.

[0045] 상기 유무기 복합막(142)은 무기물 코팅층(120)의 기능 및 고용량 전지에 대한 적합성을 고려하여 코어에 대하여 10%wt의 무게 함량을 가질 수 있다. 본 발명에서는 유무기 복합막(142)을 코어에 대하여 10%wt의 무게 함량을 가지도록 형성함으로써, 이차전지의 비정상적인 고온 상태 하에서 용융에 따른 섀도우 기능의 발현에 의한 열적 안정성을 확보할 수 있다.

[0046] 상기 유무기 복합막(142)의 두께는 50nm이하일 수 있다. 이때, 상기 유무기 복합막(142)의 두께가 50nm이하인 경우, 융착에 따른 입자들의 충분한 결합에 의한 막의 완전성(integrity), 전지의 비정상적인 고온 상태 하에서 용융에 따른 섀도우 기능의 발현에 의한 열적 안정성이 확보될 수 있다. 본 발명에서는 코어(141)의 표면에 10%wt의 무게 함량과 50nm이하의 두께를 가지는 유무기 복합막(142)을 피복하여 코어-셸 구조를 형성함으로써, 세퍼레이터(100)의 내열성을 향상시킴과 동시에 통기성을 향상시킬 수 있다.

[0047] 상기 제2 바인더(135)는 필러(130)와 제1 바인더(140) 등과의 결합과 세퍼레이터(100)의 내열성 확보를 위하여 선택적으로 필러(130)와 제1 바인더(140) 사이의 공간에 채워진다. 즉, 상기 제2 바인더(135)는 본 이차전지용 세퍼레이터(100)에 코팅된 무기물 코팅층(120)에 포함되거나 포함되지 않을 수도 있다. 여기서, 상기 필러(130)는 무기 산화물로서 불규칙적인 형상을 가지고, 제1 바인더(140)는 원형의 코어-셸 구조를 가지며, 필러(130)와 제1 바인더(140)는 점접촉 구조를 가지므로, 필러(130)와 제1 바인더(140)의 사이에는 소정의 공간이 생성된다. 본 발명에서는 필러(130)와 제1 바인더(140) 사이에 생성되는 공간에 제2 바인더(135)를 채워 넣음으로써, 세퍼레이터(100)의 열적 안정성 및 점착력을 향상시킬 수 있다.

[0048] 상기 제2 바인더(135)는 유기 물질로 형성되어, 제1 바인더(140)의 중량을 기준으로 2배 또는 3배 정도의 중량으로 첨가된다. 상기 제2 바인더(135)는 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 아크릴계 중합체, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0049] 상술한 구조를 가지는 이차전지용 세퍼레이터(100)는 무기물 코팅층(120)이 세퍼레이터(100)의 일측면 뿐만 아니라, 도 3에 도시된 바와 같이 세퍼레이터(200)의 양측면에 코팅될 수도 있다. 즉, 본 발명에서는 무기산화물로 구성된 필러(230, 260)와 코어-셸 구조의 입자 형태의 제1 바인더(240, 270)가 혼합되고, 필러(230, 260)와 제1 바인더(240, 270) 사이의 공간에 제2 바인더(235, 265)가 채워진 무기물 코팅층(220, 250)을 세퍼레이터(200)의 양측면에 형성하여 세퍼레이터(200)의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0050] 이러한 본 발명의 전술된 무기물 코팅층(120, 220, 250)으로서 구성된 이차 전지용 세퍼레이터(110, 200)는 양극과 음극 사이에 개재되어 이차전지로 제조된다. 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 전기화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 일차전지, 이차전지, 연료전지, 태양전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 이차전지는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0051] 또한, 상기 이차전지용 세퍼레이터(110, 200) 또는 코팅층, 그 외의 양극, 음극 및 전해액은 당해 분야에 공지되어 있는 바와 같으며, 또한 이들은 상업적으로 입수 가능하거나, 또는 당해 분야에 공지되어 있는 공정 및/또는 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다.

[0052] 상기와 같이 구성된 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지에 따르면, 무기 산화물 필러와 코어 셀 구조의 입자 형태의 바인더가 혼합된 무기물 코팅층을 세퍼레이터의 일측면 또는 양측면에 코팅하여 세퍼레이터의 열적 안정성을 향상시킬 수 있고, 이를 통하여 양극과 음간의 단락을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0053] [실시예]

[0054] 무기 산화물 95 중량부와, 제1 바인더 1.5 중량부와, 제2 바인더 3.5 중량부를 포함하는 무기물 코팅층이 일측면에 코팅된 세퍼레이터를 준비하였다. 이때, 상기 세퍼레이터는 길이가 16mm이고, 길이방향에 대하여 수직인 폭이 5mm를 가지는 시험편을 준비하였다.

[0055] 상기 무기산화물은 알루미늄(Al_2O_3)이고, 제1 바인더는 SiO_2 의 코어와 비닐트리클로로실란의 유무기 복합막으로 이루어진 코어-셀 구조이며, 제2 바인더는 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)이다.

[0056] [비교예]

[0057] 실시예와 코팅층의 각각의 함량은 동일하다. 이때, 상기 세퍼레이터는 길이와 폭도 실시예와 동일한 시험편을 준비하였다.

[0058] 또한, 무기 산화물의 종류는 실시예와 동일한 알루미늄(Al_2O_3)이고, 제1 바인더는 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)이며, 제2 바인더는 아크릴계 실란커플링제이다.

[0059] [평가예]

[0060] 실시예 및 비교예에서 제조된 시험편에 대하여 세퍼레이터의 온도에 따른 치수 변화(즉, 수축율(shrinkage)), 통기도, 수분 변화 등에 대한 실험을 실시한다. 이때, 치수 변화를 측정하기 위하여 TMA(thermomechanicalanalysis) 장비를 사용하였고, 통기도 및 수분은 일반적으로 통용되는 통기도 측정장비 및 수분 측정 장비를 사용하였다. 또한, 측정시 온도 범위는 상온에서 200도까지 설정하고, 측정 로드는 100mN로 하여 시험하였다.

[0061] 시험한 결과는 아래 표 1과 같다.

표 1

	비교예	실시예
치수변화(Shrinkage)	4.3	1.2
통기도(sec)	145	124
수분(ppm)	650	480

[0063] 즉, 표 1과 도 4에 도시된 바와 같이, 무기 산화물 필러와, 코어 셀 구조의 입자 형태의 제1 바인더와 유기 바인더인 제2 바인더가 혼합된 무기물 코팅층이 세퍼레이터에 코팅된 경우(실험예)가, 무기 산화물 필러, 코어셀 구조가 아닌 제1 바인더 및 제2 바인더가 혼합된 코팅층이 세퍼레이터에 코팅된 경우(비교예)보다 치수변화가 현저하게 감소하고, 통기도 및 수분 특성도 감소함을 알 수 있었다.

[0064] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 의한 이차 전지용 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차 전지를 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신이 있다고 할 것이다.

부호의 설명

[0065] 100: 세퍼레이터 110: 일측면에 무기물 코팅층이 형성된 세퍼레이터

120, 220, 250: 무기물 코팅층 130, 230, 260: 필러

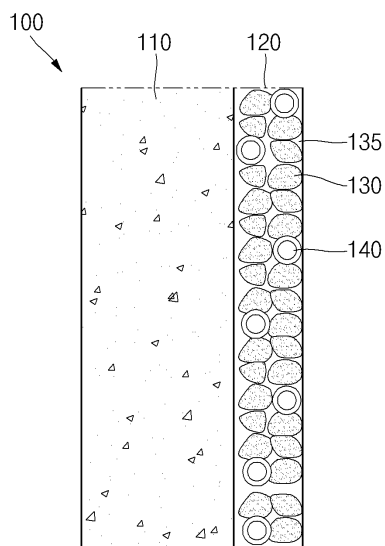
135, 235, 265: 제2 바인더 140, 240, 270: 제1 바인더

141: 코어 142: 유무기 복합막

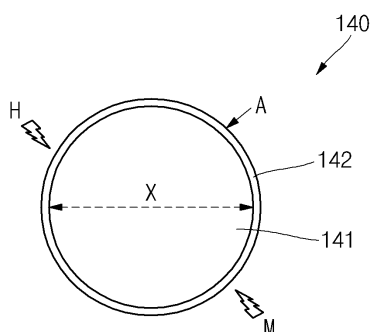
200: 양측면에 무기물 코팅층이 형성된 세퍼레이터

도면

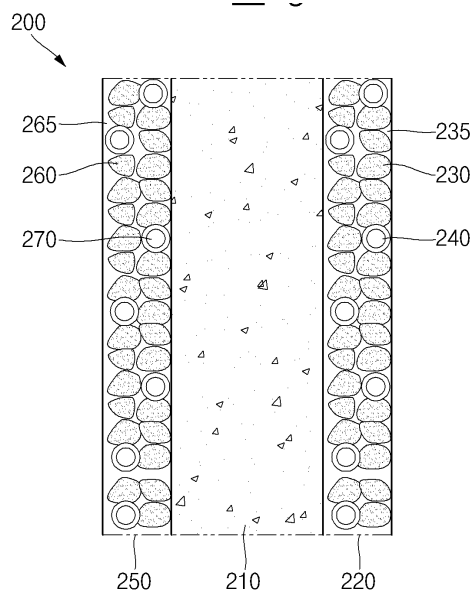
도면1



도면2



도면3



도면4

