



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년11월06일
(11) 등록번호 10-0925643
(24) 등록일자 2009년10월30일

(51) Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0040290

(22) 출원일자 2007년04월25일

심사청구일자 2007년04월25일

(65) 공개번호 10-2007-0106416

(43) 공개일자 2007년11월01일

(30) 우선권주장

1020060038956 2006년04월28일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US7014948 B2*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

김제영

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 1708호

박필규

대전시 중구 산성동 135-11

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

함현경, 홍원진

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 임영희

(54) 겔 폴리머층을 포함하는 전지용 분리막

(57) 요약

본 발명은 기재 상에 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 전지용 분리막 및 이를 구비한 전기 화학 소자를 제공한다.

또한, 본 발명은 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 상분리한 용액을 기재 상에 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함하거나,

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함하거나,

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용하는 단계; 및 건조시 비용매 증기를 분사하여 상분리시키는 단계를 포함하여, 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법을 제공한다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

안순호

대전 유성구 신성동 대림두레아파트 108-502

홍기철

서울 영등포구 당산동5가 삼성래미안4차아파트 10
8동

현오영

대전 유성구 어은동 한빛아파트 131동 603호

특허청구의 범위

청구항 1

기재; 및 상기 기재 상에 형성되며, 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머 층을 포함하는 전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층은 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액 상에 비용매 첨가를 통해 겔 폴리머 풍부 상(相)과 겔 폴리머 결핍 상(相)으로 상분리 시킴으로써 형성된 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서, 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 미리 상분리를 일으킨 상태에서 기재 상에 적용하거나,

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 일으키거나,

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 건조시 비용매 증기를 분사하여 상분리 시킴으로써,

겔 폴리머 층에 서로 연결된 개방형 3차원 기공이 형성된 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서, 겔 폴리머는 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2} 인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서, 겔폴리머의 분자량은 10,000 내지 1,000,000 인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 6

제2항에 있어서, 겔 폴리머를 용해하는 용매는 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 시클로헥산, 또는 이들의 혼합물인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 7

제2항에 있어서, 겔 폴리머에 대한 비용매는 알코올류, 물 또는 이들의 혼합물인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 8

제2항에 있어서, 용매에 대한 겔 폴리머의 농도는 0.1~30중량%인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 9

제2항에 있어서, 용매에 대한 비용매의 비율은 0.1~50 부피%인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서, 기공의 평균 직경이 0.01~10 μ m인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서, 기재의 두께는 1 내지 100 μ m 이고, 겔 폴리머층 두께는 0.1~10 μ m인 것이 특징인 전지용 분리막.

청구항 12

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 상분리한 용액을 기재 상에 적용시키는

단계; 및 50 내지 130 ℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하여, 기재 상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법.

청구항 13

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 적용시키는 단계; 및 50 내지 130 ℃의 온도에서 건조하는 단계를 포함하여, 기재 상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법.

청구항 14

겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용하는 단계; 및 50 내지 130 ℃의 온도에서 건조 시 비용매 증기를 분사하여 상분리시키는 단계를 포함하여, 기재 상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

(a) 양극; (b) 음극; (c) 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 기재된 분리막; 및 (d) 전해액을 포함하는 전기 화학 소자.

청구항 17

제16항에 있어서, 상기 전기 화학 소자는 리튬 이차 전지인 전기 화학 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <11> 본 발명은 개방형 3차원 기공이 형성된 겔 폴리머층을 포함하는 전지용 분리막, 이의 제조방법, 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학 소자에 관한 것이다.
- <12> 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더, 노트북 및 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대됨에 따라 전지의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받는 분야이며, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.
- <13> 이차 전지는 화학 에너지와 전기 에너지의 가역적 상호변환을 이용해 충전과 방전을 반복할 수 있는 화학 전지로서, Ni-MH 이차 전지와 리튬 이차 전지로 구분된다.
- <14> 분리막은 리튬 이차 전지의 양극과 음극의 접촉에 의한 내부 단락을 방지하고, 이온을 투과시키는 역할을 하는 것으로서, 현재 일반적으로 사용되고 있는 분리막은 폴리에틸렌(이하 'PE'라 함) 또는 폴리프로필렌(이하 'PP'라 함)을 재료로 한다.
- <15> 한편, 종래 리튬 폴리머 전지는 겔 폴리머층이 밀집(dense)하게 코팅되어 있는 분리막을 사용한다. 고분자를 용매에 용해시켜 코팅용액을 제조한 후 폴리올레핀계 분리막을 상기 코팅 용액에 담그는 방법(dipping)에 의해 밀집한 겔 폴리머층이 형성된다.
- <16> 고즈쯔(A.S.Gozdz) 등에 의한 미국 특허 제5,460,904호는 하이브리드 형태의 폴리비닐리덴플루오라이드(이하 'PVdF'라 함)계 고분자 전해질을 제시하고 있다. 상기 하이브리드 형태의 PVdF계 고분자 전해질은 가소제를 사용하여 고분자 매트릭스가 서브마이크론 이하의 나노 크기의 기공을 갖도록 하고 상기 기공 내에 유기 전해액을 주입하여 제조한다. 이 경우 고분자 매트릭스 내에 함유된 가소제를 추출하는 과정이 요구되므로 제조 공정이 까다롭다는 단점이 있다. 또한, 가소제가 완전히 추출되지 않을 경우 잔류된 가소제로 인해 전지의 특성이 악화

되는 문제가 있다. 그 외에도, PVdF계 전해질은 기계적 강도는 우수하지만 전극과의 접착력이 불량하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 본 발명자들은 겔 폴리머 용액 상에 비용매를 첨가하고 건조시 온도를 적절히 조절하면, 겔 폴리머 풍부 상(相)과 겔 폴리머 결핍 상(相)으로 상분리되어 겔 폴리머 층 형성 시 개방형 3차원 기공이 다수 형성되고 상기 개방형 3차원 기공은 서로 연결되어 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 상기 발견에 기초한 것이다.

발명의 구성 및 작용

- <18> 본 발명은 기재 상에 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 전지용 분리막을 제공한다.
- <19> 또한, 본 발명은 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 상분리한 용액을 기재 상에 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함하여, 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법을 제공한다.
- <20> 게다가, 본 발명은 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함하여, 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법을 제공한다.
- <21> 또한, 본 발명은 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용하는 단계; 및 건조시 비용매 증기를 분사하여 상분리시키는 단계를 포함하여, 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법을 제공한다.
- <22> 나아가, 본 발명은 (a) 양극; (b) 음극; (c) 기재 상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 분리막; 및 (d) 전해액을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.
- <23> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.
- <24> 본 발명의 전지용 분리막은 기재 상에 겔 폴리머층이 형성되고, 상기 겔 폴리머를 매트릭스 수지로 하여 개방형 3차원 기공이 서로 연결되어 있는 것을 특징으로 한다. 도 2, 3 및 7 에 도시된 바와 같이, 상기의 기공들은 3 차원적으로 연결되어 open된 구조를 갖는다.
- <25> 본 발명에 따라, 기재 상에 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 분리막은 겔 폴리머 용액 상에 비용매 첨가시 용매 일부가 비용매로 치환됨으로써 겔 폴리머 풍부 상(相)과 겔 폴리머 결핍 상(相)으로 상분리되는 것을 이용하여 제조할 수 있다(도 1 참조).
- <26> 미국 특허 제5,460,904호에서 제시한 바와 같이 가소제를 사용하여 겔 폴리머 내에 기공을 형성시키는 경우는 기공을 형성하는 가소제의 위치가 유동적이지 아니하여 폐쇄형 기공이 형성된다. 이에 반해, 본 발명은 용매/비용매의 상분리 현상, 즉 액체-액체 상분리 현상에 의해 겔 폴리머 풍부 상(相)과 겔 폴리머 결핍 상(相)으로 상분리되고 기공을 형성할 액상인 겔 폴리머 결핍 상(相)은 유동적이고 잉여의 겔 폴리머 자유에너지에 의해 기공 성장이 가능하므로 기공끼리 연결된 3차원 개방형 다공성(open-porous) 구조를 갖는 겔 폴리머 층을 제공할 수 있다.
- <27> 본 발명에 따른 용매/비용매의 상분리 현상은 겔 폴리머 용액 제조시, 겔 폴리머 코팅시 및/또는 건조시 야기시켜, 기공을 형성하게 될 겔 폴리머 결핍 상(相)이 3차원적으로 형성되고 또 서로 연결되게 할 수 있다.
- <28> 이와 같이, 본 발명은 겔 폴리머 층을 코팅하는 방법의 차이에 의해 기공(pore)의 구조적인 차이가 발생한다.
- <29> 상기 겔 폴리머는 이후 주입되는 전해액과 반응하여 겔화됨으로써 겔형 고분자 전해질을 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 전해질은 종래 겔형 전해질에 비해 서로 연결된 개방형 3차원 기공 구조로 인해 주입되는 액체 전해액을 채울 공간이 다수 존재하여 높은 이온 전도도 및 전해액 함침율을 나타내어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- <30> 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법의 제1구체에는, 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 상분리한 용액을 기재 상에 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함한다.
- <31> 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법의 제2구체에는, 겔 폴리머를 용

매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 적용시키는 단계; 및 건조 단계를 포함한다.

- <32> 기재상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 제조 방법의 제3 구체에는, 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용하는 단계; 및 건조시 비용매 증기를 분사하여 상분리시키는 단계를 포함한다.
- <33> 상기 구체예들에서 제시된 겔 폴리머 층의 제조 방법은, 개방형 3차원 기공을 형성하기 위해서 건조 조건, 상기 용매 및 비용매의 종류, 함량 등을 조절할 수 있다.
- <34> 한편, 비용매 증기 분사법을 사용한 제3 구체예가 제1구체예 및 제2 구체예보다 바람직하다. 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액에 비용매를 일부 첨가하여 상분리된 용액을 기재 상에 적용시키는 제1 구체예는 용액 자체가 상분리되어 있어 용액의 장기적 안정성이 떨어지므로 양산공정에는 적합하지 않을 수 있다. 또, 겔 폴리머를 용매에 용해시킨 겔 폴리머 용액을 기재 상에 적용한 후 비용매에 침지시켜 상분리를 적용시키는 제2 구체예는 비용매 침지시 상분리가 일어나면서 동시에 용매가 비용매와 혼합되므로 비용매의 조성이 변하게 되어 균일한 형태의 기공형성이 어려울 수 있다. 비용매 증기 분사 방법을 사용한 제3구체예는 안정한 형태의 겔 폴리머 용액을 기재에 적용하고 건조시에 비용매 증기를 분사하므로, 제1 및 제2 구체예의 경우처럼 상분리되어 안정성이 떨어지거나 조성이 바뀌지 않고, 균일한 형태의 개방형 3차원 기공이 형성된다.
- <35> 본 발명의 겔 폴리머는 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2} 인 고분자가 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵기 때문이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들이 바람직하다.
- <36> 겔 폴리머는 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 가능한 한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200℃ 범위이다. 이는 최종 겔 폴리머 층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- <37> 사용 가능한 겔 폴리머의 비제한적인 예로는 PVDF, PVDF계의 공중합체 [예, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), PVDF-co-CTFE 등], 카르복시 메틸 셀룰로오스 (CMC) 계 중합체, 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO) 계 중합체, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)계 중합체, 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate, PMMA)계 중합체 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- <38> 또한, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복시 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합체도 사용 가능하다.
- <39> 이외에도 상술한 특성을 포함하는 물질이라면 어느 재료라도 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- <40> 본 발명에 따라 용매/비용매의 상분리에 의해 겔 폴리머 풍부 상(相)과 겔 폴리머 결핍 상(相)으로 상분리시키고, 상기 겔 폴리머 결핍 상(相)이 서로 연결된 3차원 개방형 기공을 형성하게 하기 위해서는, 용매와 비용매의 선택이 중요하다. 선택되는 용매, 비용매는 겔 폴리머의 종류에 따라 달라진다.
- <41> 상기 겔 폴리머를 용해하는 용매로는, 사용하고자 하는 겔 폴리머와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다.
- <42> 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), 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- <43> 한편, 상기 겔 폴리머에 대한 비용매의 비제한적인 예로는 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필 알코올, 부틸 알코

올 등의 알코올류와 물 등이 있다.

- <44> 본 발명에 따른 겔 폴리머층이 적용 가능한 분리막용 기재로는 다공성 기재가 바람직하다. 상기 다공성 기재는 섬유 또는 막(membrane) 형태일 수 있으며, 섬유일 경우에는 다공성 웹(web)을 형성하는 부직포로서, 장섬유로 구성된 스폰본드 (Spunbond) 또는 멜트 블로운 (Melt blown) 형태인 것이 바람직하다.
- <45> 사용 가능한 기재 재료의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르 (polyester), 폴리아세탈 (polyacetal), 폴리아미드 (polyamide), 폴리카보네이트 (polycarbonate), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에테르에테르케톤 (polyetheretherketone), 폴리에테르설폰 (polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드 (polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로 (polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌 (polyethylenenaphthalene) 또는 이들의 혼합체 등이 있으며, 기타 내열성 엔지니어링 플라스틱을 제한 없이 사용할 수 있다.
- <46> 상기 기재의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μ m 범위가 바람직하며, 5 내지 50 μ m 범위가 더욱 바람직하다.
- <47> 상기 다공성 기재 중 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으며, 기공도는 5 내지 95%가 바람직하다. 기공 크기(직경)는 0.01 내지 50 μ m가 바람직하며, 0.1 내지 20 μ m가 더욱 바람직하다.
- <48> 겔폴리머의 분자량은 10,000 ~ 1,000,000 사이가 적당하며, 분자량이 너무 낮은 경우는 코팅시 균일한 겔 폴리머 층의 형성이 어렵고, 분자량이 너무 높게 되면 용매에 대한 용해도가 감소하고 점도가 너무 높게 되어 공정에 어려움이 있다.
- <49> 사용 용매에 대한 겔 폴리머의 농도는 0.1~30%가 적당하며, 고분자의 농도가 너무 낮을 경우는 균일한 겔 폴리머 층의 형성이 어렵고, 고분자의 농도가 너무 높게 되면 용매에 잘 녹지 않을 뿐더러 코팅시 점도가 증가되어 공정에 어려움이 발생한다.
- <50> 용매에 대한 비용매의 비율은 0.1~50부피%가 적당하며 비용매 비율이 지나치게 낮은 경우는 상분리가 일어나지 않으며, 비용매 비율이 지나치게 높게 되면 고분자의 침전 현상이 발생하게 되어 겔이 불균일하게 발생된다.
- <51> 겔 폴리머 용액, 또는 비용매를 함유한 겔 폴리머 용액을 기재상에 코팅하는 방법은 당업계에 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, 코팅시, 기재의 양면 모두에 실시할 수 있으며 또는 한 면에만 선택적으로 실시할 수 있다.
- <52> 본 발명에 따라 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층을 형성하기 위해서는 건조 온도를 50 ~ 130도로 조절하는 것이 바람직하다. 또, 지나치게 저온인 경우는 용매, 비용매가 잔존하게 되어 전지 성능에 문제가 발생할 수 있으며, 130도가 넘는 경우에는 분리막 원단이 damage를 받아서 기본 특성이 변화될 가능성이 있다. 건조시간의 경우 5초에서 ~ 250 초 사이가 적절하다. 건조시간이 짧을 경우 잔존 용매/비용매로 인해 성능이 감소할 수 있고, 길게 되면 생산성이 문제가 된다.
- <53> 겔 폴리머 겔필 상(相)으로부터 기공 형성시 기공의 크기 및 기공도, 기공 연결 여부 등은 용매/비용매의 선택/함량비 및 건조 온도/시간 등에 의해서 조절이 가능하다. 기공의 크기를 크게 하고 기공간의 연결을 증대하기 위해서는 건조온도를 낮게 하고 건조시간을 증대시켜 상분리된 겔 폴리머 겔필 상(相)을 충분히 성장시켜 주면 된다.
- <54> 개방형 3차원 기공의 평균 직경은 0.01 내지 10 μ m가 바람직하다.
- <55> 본 발명에 따라 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 포함하는 겔 폴리머 층의 형성에 의해 분리막 층의 통기도 증가가 300% 이하인 것이 바람직하다. 겔폴리머 층은 통기도에 있어서 저항층 역할을 하므로 통기도가 클수록 리튬이온 통과에 걸리는 시간이 많아져서 셀 성능에는 좋지 않다.
- <56> 겔 폴리머 겔필 상(相)으로부터 형성된 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서, 상기 기공의 크기 및 기공도는 전지용 분리막의 이온 전도도 조절에 중요한 영향 인자이다.
- <57> 본 발명에서 개발된 겔 폴리머의 코팅층 두께는 0.1~10 μ m가 적당하며 코팅층의 두께가 지나치게 얇을 경우 전극과의 접촉력이 부족할 뿐더러 전해액 함침 능력이 떨어진다. 또한 두께가 지나치게 두꺼운 경우는 리튬이온 이

동에 저항층이 증대할 뿐더러 전체 전지의 두께가 두꺼워져 용량 감소를 수반한다.

- <58> 본 발명의 겔 폴리머층은 무기물 입자, 그외 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- <59> 이와 같이 제조된 본 발명의 분리막은 전기 화학 소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지의 분리막(separator)으로 사용할 수 있다.
- <60> 또한, 본 발명은 (a) 양극; (b) 음극; (c) 기재 상에 서로 연결된 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 분리막; 및 (d) 전해액을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.
- <61> 전기 화학 소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 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 이차 전지가 바람직하다.
- <62> 전기 화학 소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양극과 음극 사이에 전술한 분리막을 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- <63> 본 발명의 분리막과 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 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬흡착물질(lithium intercalation material) 등이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 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.
- <64> 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 (γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- <65> 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 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.
- <66> 본 발명의 분리막을 전지에 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- <67> 본 발명에 따라 기재 상에 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 형성된 분리막을 전지에 적용하면, 전지의 전해액 젖음성이 향상되고 전해액 보유량이 증가되어 전해액 주액량이 늘어나서 사이클 특성, 대전류 방전등의 전지성능이 향상될 수 있다.
- <68> 특히, 본 발명에 따른 분리막을 적층형 전지에 적용하면, 개방형 3차원 기공이 형성된 겔 폴리머에 의해 전극과 분리막의 접촉강도가 크게 향상되고 전지 제조 공정성을 향상시킬 수 있다. 또, 겔 폴리머로 코팅하지 않은 분리막을 사용한 경우에 비해서 셀 내부에 진공을 가할 수 있어 추후 고온 보존 등의 경우 두께 증가가 감소한다. 나아가, 분리막과 전극의 접촉공정시 라미네이터의 온도 및 압력을 낮출 수 있어 공정성이 향상된다.
- <69> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- <70> [실시예]

<71> 실시예 1

<72> 1-1. 분리막 제조

<73> 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50℃의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이 고분자 용액에 비용매인 메탄올을 아세톤 기준으로 30부피%로 첨가하였다. 이와 같이 제조된 용액을 딥(dip) 코팅법으로 두께 12 μ m 정도의 Tonen사의 F12BMS 분리막 다공성 기재(기공도 50%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 2 μ m 정도로 조절하였다. 그리고 나서, 겔폴리머 상에 개방형 기공이 형성 및 연결될 수 있도록, 상기 코팅층을 90℃에서 1분간 건조하였다.

<74> 통기도 측정 장치로 측정한 결과, F12BMS 원단의 통기도는 약 240~260초 내외였으며, 코팅된 겔 폴리머층을 포함하는 경우 통기도는 약 350~400초 내외였다.

<75> 1-2. 리튬 이차 전지 제조

<76> (양극 제조)

<77> 양극 활물질로 LiCoO₂ 92 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드 (PVdF) 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 양극 집전체인 두께가 20 μ m 정도의 알루미늄 박막에 도포 및 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

<78> (음극 제조)

<79> 음극 활물질로 탄소 분말, 결합제로 PVdF, 도전재로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용제인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 음극 집전체인 두께가 10 μ m인 구리 박막에 도포 및 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

<80> (전지 제조)

<81> 상기 양극, 음극 및 실시예 1-1에서 제조된 분리막을 적층(stack) 방식으로 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF₆)이 용해된 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트 (EC/EMC=1:2, 부피비)계 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<82> 실시예 2

<83> 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50℃의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조된 용액을 딥(dip) 코팅법으로 두께 12 μ m 정도의 Tonen사의 F12BMS 분리막 다공성 기재(기공도 50%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 2 μ m 정도로 조절하였다. 그리고 나서, 겔폴리머 상에 개방형 기공이 형성 및 연결될 수 있도록, 상기 코팅층을 90℃에서 1분간 건조하면서 비용매인 물을 증기 형태로 분사하였다.

<84> 통기도 측정 장치로 측정한 결과, 비용매 증기 분사법에 의해 형성된 겔 폴리머층을 포함하는 경우 통기도는 약 400~450초 내외로 실시예 1의 비용매 첨가법과 비슷한 통기도를 나타내었다.

<85> 상기와 같은 방법으로 제조된 겔 폴리머 층을 포함하는 분리막을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<86> 비교예 1

<87> 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50℃의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이와 같이 제조된 용액을 딥(dip) 코팅법으로 두께 12 μ m 정도의 Tonen사의 F12BMS 분리막 다공성 기재(기공도 50%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 2 μ m 정도로 조절하였다. 이때 분리막 상에 dense한 겔폴리머 층이 형성되었다. 통기도 측정 장치로 측정한 결과, F12BMS 원단의 통기도는 약 240~260초 내외였으며, dense하게 코팅된 겔 폴리머층을 포함하는 경우 통기도는 5,000초 이상이었다.

<88> 상기와 같이 겔 폴리머층이 밀집하게 코팅된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<89> 실시예 3

<90> 비용매인 메탄올 첨가량을 아세톤 기준으로 5부피%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여, 겔 폴리머층이 형성된 분리막 및 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이와 같이 제조된 겔폴리머가 코팅된 분리막의 통기도를 측정한 결과 1,500~1,700초 내외였다.

<91> 실시예 4

<92> 비용매인 메탄올 첨가량을 아세톤 기준으로 15부피%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여, 겔 폴리머층이 형성된 분리막 및 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이와 같이 제조된 겔폴리머가 코팅된 분리막의 통기도를 측정한 결과 800~900초 내외였다.

<93> 실험예 1. 분리막의 표면 분석

<94> 실시예 1, 2, 3, 4 및 비교예 1에서 제조된 겔 폴리머층이 형성된 분리막의 표면을 분석하고자, 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)으로 표면을 확인하였다. 비교예 1의 분리막은 표면이 dense한 겔폴리머층에 의해 덮여있어 다공성 구조를 찾아볼 수 없었으나, 이와 달리, 본 발명에 따라 제조된 실시예 1, 2의 분리막은 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 겔 폴리머층이 기재 상에 형성되어 있다는 것을 확인할 수 있었다(도 3, 도 7). 비용매를 미리 용액을 첨가하여 제조된 실시예 1과 비용매를 증기 분사하여 제조된 실시예 2의 경우는 비슷한 형태의 개방형 다공성을 지닌 모폴로지를 보여주며 통기도 값도 유사한 특성을 보였다. 또한 비용매의 양을 달리한 경우(실시예 3, 4)는 비용매의 양을 감소시킴에 따라서 기공도가 감소하여 통기도 측정값이 증가함을 확인하였다(도 3, 9, 10 참조).

<95> 실험예 2. 분리막의 전해액 침적 실험

<96> 표면 모폴로지에 따른 전해액 침적 차이를 확인하기 위해서 실시예 1과 비교예 1의 분리막 위에 일반적으로 전해액으로 사용되는 EC:EMC=1:2, LiPF₆ 1M 조성의 용액을 주사 바늘을 통해서 한방울씩 표면 위에 침적하고 전해액의 침투성을 관찰하였다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, Dense한 표면구조를 갖는 기존의 비교예 1의 경우 침적후 시간이 경과해도 전해액의 모습이 큰 변화가 없었으나 실시예 1의 경우 3차원 기공을 갖는 다공성의 겔폴리머 구조이므로 30초 이내에 전해액이 전면으로 퍼지면서 전해액의 젖음성이 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

<97> 실험예 3. 리튬 이차 전지의 성능 평가

<98> 본 발명에서 제조된 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 고율 방전 특성 및 사이클 특성 평가를 위해서, 하기와 같이 수행하였다.

<99> 3-1. C-rate 특성 평가

<100> 1C전지 용량이 1350mAh인 실시예 1 및 비교예 1의 전지를 0.5C 충전에 0.2C, 0.5C, 1C, 2A의 방전 속도로 사이클링을 하였으며, 이들의 방전 용량을 C-rate 특성별로 도 5에 나타내었다.

<101> 실험 결과, 비교예1은 실시예1에 비해 방전속도별 용량이 감소됨을 나타내었으며 이는 dense한 분리막 겔폴리머층의 저항에 의해 리튬이온전달이 방해 받았기 때문이며 이러한 현상은 방전속도가 빠를수록 심화되어 나타났다. 이에 비해, 본 발명의 분리막을 구비한 리튬 이차 전지는 2A의 방전 속도까지 방전특성이 크게 감소하지 않는고율 방전(C-rate) 특성을 보여주었으며 이는 3차원적 다공성 모폴로지에 기인한 것으로 판단된다.

<102> 3-2. 사이클 특성 평가

<103> 실시예 1, 2 및 비교예 1의 리튬 이차 전지를 23℃의 온도에서 1C의 전류로 4.2 내지 3V 구간에서 충전 및 방전을 400 사이클 반복 실시하였다.

<104> 도 6에 나타난 바와 같이, 개방형 다공성 겔 폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 실시예 1의 리튬 이차 전지는 400 사이클이 경과하여도 80% 이상의 전지 효율을 나타내었으나, dense한 형태의 겔폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 비교예 1의 리튬 이차 전지는 200회 사이클 부분부터 용량이 급격히 감소하여 400회 후에는 초기용량의 약 40% 정도만 용량 회복이 됨을 보여주었다.

<105> 또, 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 2에 따라 증기 분사법에 의해 개방형 다공성 겔폴리머 층이 형성된 분리막의 경우도 분리막 자체의 모폴로지와 통기도가 실시예 1과 유사하여, 동일한 형태로 리튬 이차 전지를 제조한

결과 실시예 1과 유사한 사이클 특성을 보임을 확인하였다.

<106> 따라서, 본 발명의 젤폴리머 분리막을 구비하는 전기 화학 소자는 장수명 특성을 나타낸다는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

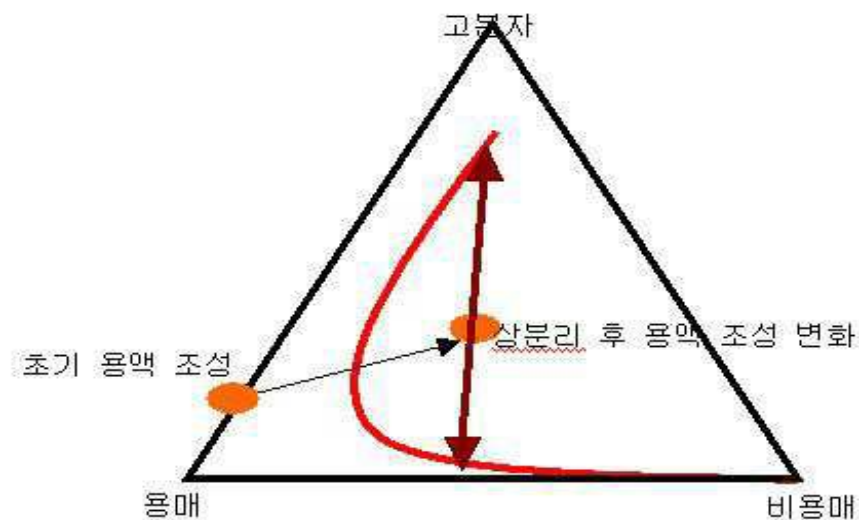
<107> 본 발명에 따라 기재 상에 서로 연결되어 있는 개방형 3차원 기공을 다수 포함하는 젤 폴리머층이 형성된 분리막을 전기 화학 소자에 적용하면, 전해액 젖음성이 향상되고 전해액 보유량이 증가되어 전해액 주액량이 늘어 나서 사이클 특성, 대전류 방전등의 성능이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

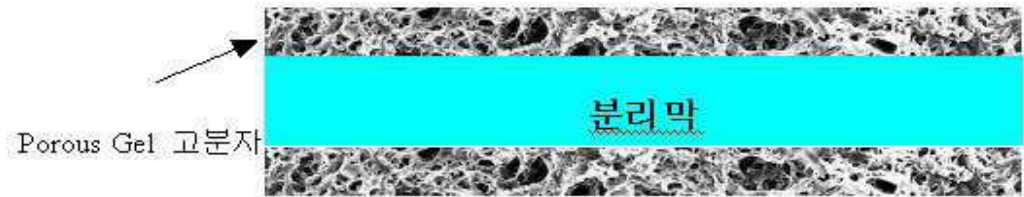
- <1> 도 1은 본 발명에 적용된 상분리 방법의 기본적인 삼성분계 상도를 나타낸 것이다.
- <2> 도 2는 본 발명에 따른 상분리 방법에 의해 형성된 개방형 다공성 구조의 젤 폴리머 층을 구비한 분리막을 도식화한 모식도이다.
- <3> 도 3는 비교예 1에서 형성된 밀집(dense)한 젤 폴리머 층(좌측도)과 실시예 1에서 형성된 개방형 다공성(open-porous) 구조를 지닌 젤 폴리머 층(우측도)의 주사전자현미경 사진이다.
- <4> 도 4는 비교예 1에서 형성된 밀집한 젤 폴리머 층(좌측도)과 실시예 1에서 형성된 개방형 다공성 구조를 지닌 젤 폴리머 층(우측도)의 전해액 침투 사진이다.
- <5> 도 5는 비교예 1에 따라 밀집한 젤 폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 전지와 실시예 1에 따라 개방형 다공성 구조의 젤 폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 전지의 방전 특성을 비교한 그래프이다.
- <6> 도 6은 비교예 1에 따라 밀집한 젤 폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 전지와 실시예 1에 따라 개방형 다공성 구조의 젤 폴리머 층을 구비한 분리막을 사용한 전지의 수명 특성을 비교한 그래프이다.
- <7> 도 7은 실시예 2에 따라 증기 분사법에 의해 형성된 개방형 다공성(open-porous) 구조를 지닌 젤 폴리머 층의 주사전자현미경 사진이다.
- <8> 도 8은 실시예 2에 따라 제조된 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- <9> 도 9는 실시예 3에 따라 제조된 다공성 젤 폴리머 층의 주사전자현미경 사진이다.
- <10> 도 10은 실시예 4에 따라 제조된 다공성 젤 폴리머 층의 주사전자현미경 사진이다.

도면

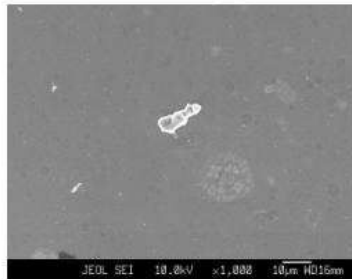
도면1



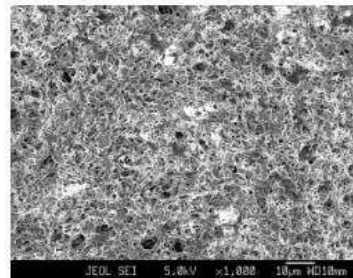
도면2



도면3



(a) 기존의 dense 한 겔 폴리머 코팅층



(b) Porous 한 겔 폴리머 코팅층

도면4

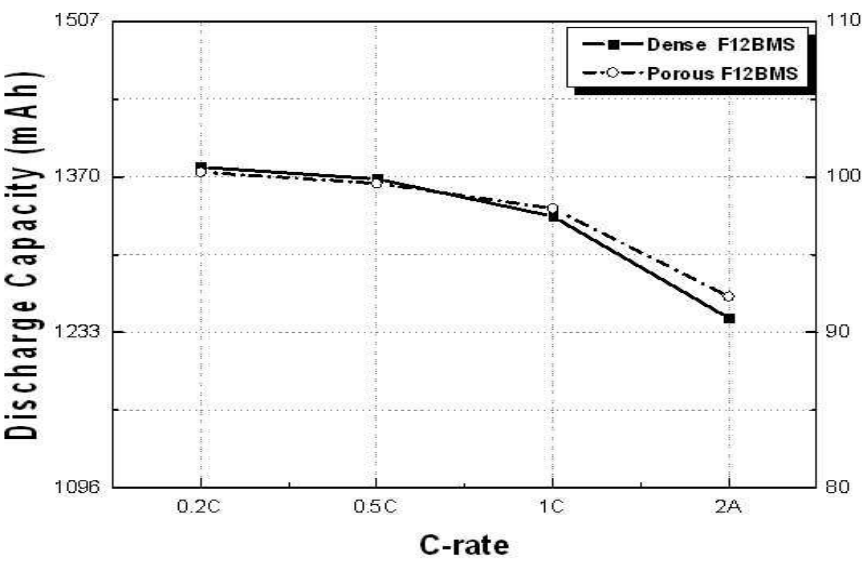


(a) 기존의 dense 한 겔 폴리머 코팅층

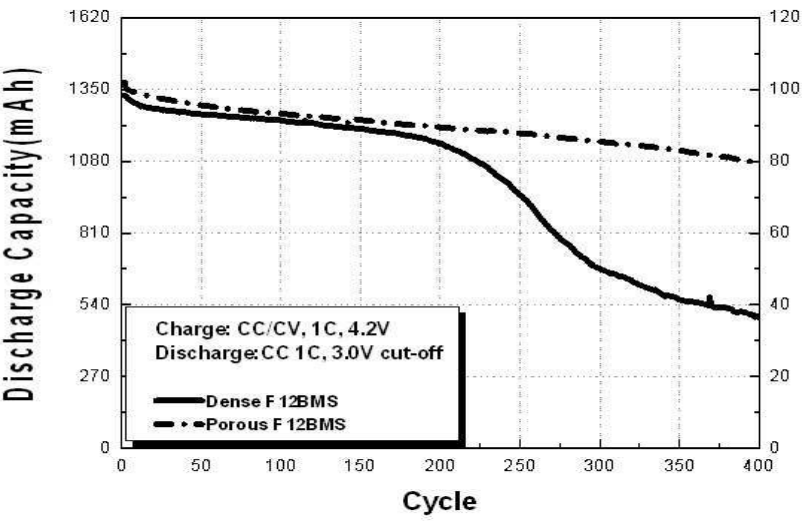


(b) Porous 한 겔 폴리머 코팅층

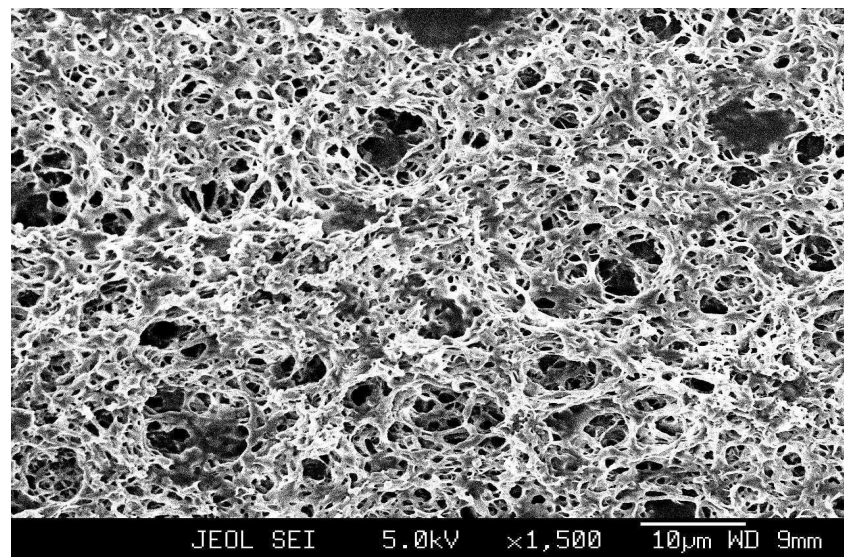
도면5



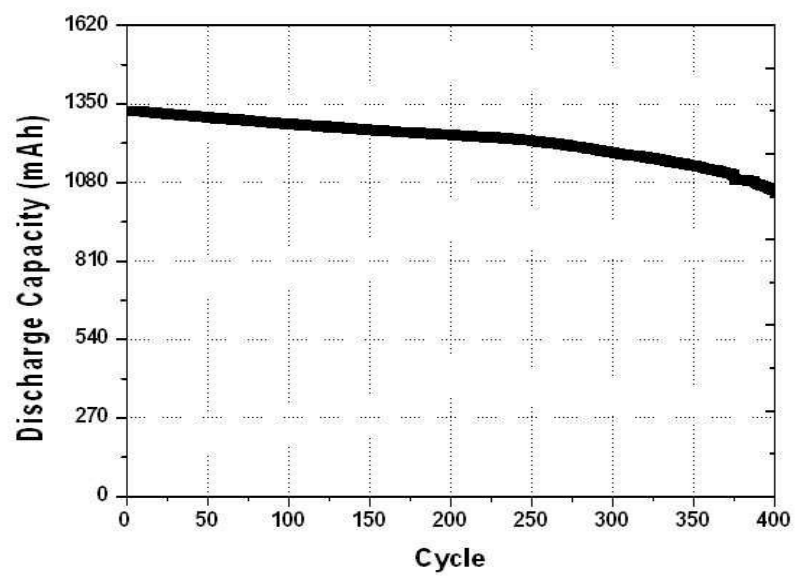
도면6



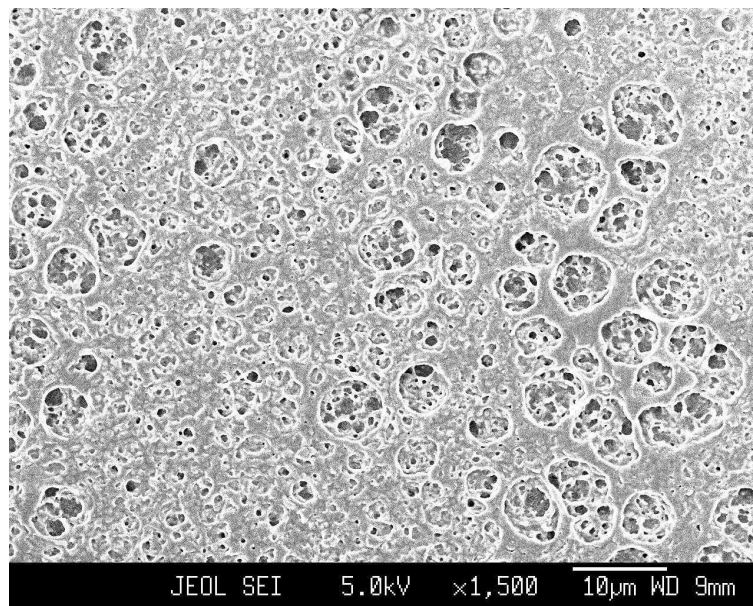
도면7



도면8



도면9



도면10

