(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0052309
(43) 공개일자 2018년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01) *H01M 2/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1633 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0149477
(22) 출원일자 2016년11월10일
심사청구일자 2016년11월10일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
유종태
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

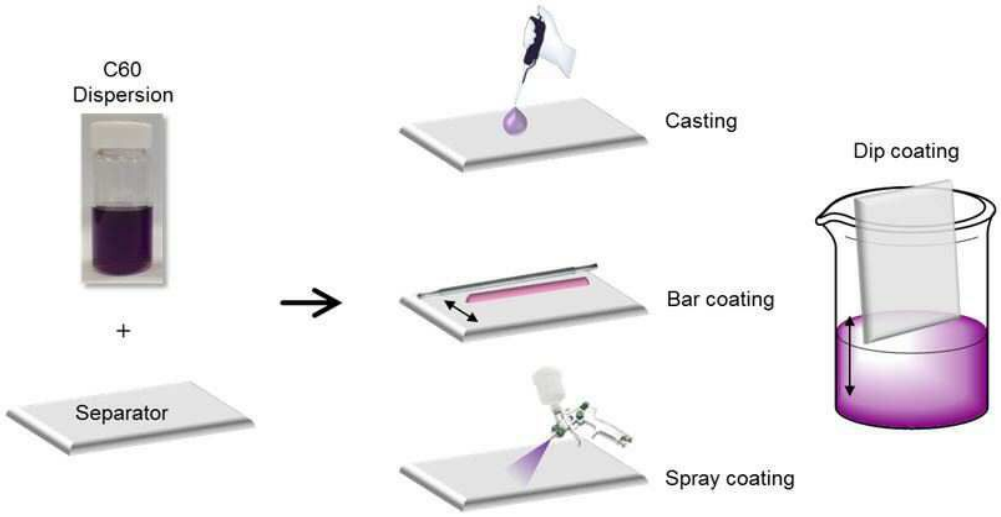
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요 약

본 발명의 구현예들은, 전기화학 부반응 억제제로서 풀러렌(fullerene)계 입자를 분리막에 적용하여, 이를 통해 전기화학소자의 성능을 향상시킨다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/162 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)
(72) 발명자
조성주
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

장예리
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 B6-2431
부처명 미래부
연구관리전문기관 한국에너지기술연구원
연구사업명 정부출연기관자체연구사업(R&D)(고유목적사업)
연구과제명 계층적 구조 기반 에너지 변환.저장기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국에너지기술연구원
연구기간 2016.01.01~2016.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재; 및

상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 위치하는 풀러렌(fullerene)계 입자;을 포함하는,

전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 풀러렌계 입자는,

C_{20} 풀러렌, C_{24} 풀러렌, C_{28} 풀러렌, C_{32} 풀러렌, C_{36} 풀러렌, C_{50} 풀러렌, C_{60} 풀러렌, C_{70} 풀러렌, C_{72} 풀러렌, C_{76} 풀러렌, C_{78} 풀러렌, C_{80} 풀러렌, C_{82} 풀러렌, C_{84} 풀러렌, C_{110} 풀러렌, 이들의 유도체, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 기재 및 상기 풀러렌계 입자의 중량비는,

10:1 내지 1000:1(기재: 풀러렌계 입자)인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기재는,

폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET, polyethyleneterephthalate), 셀룰로오스(cellulose), 또는 이들 중 2종 이상의 고분자로 이루어진 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 기재는 다공성인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 기재는,

상기 고분자로 이루어진 섬유들이 3차원적으로 불규칙하게 집합되어, 집합된 섬유 사이에 기공이 형성된 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 풀러렌계 입자는,

상기 고분자로 이루어진 섬유들의 표면을 균일하게 덮은 형태로, 상기 기재의 내부 및 표면 모두에 위치하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 분리막의 두께는,

1 내지 100 ㎛인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 9

풀러렌(fullerene)계 입자 및 용매를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및

상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;를 포함하는,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계;는,

캐스팅(casting), 바 코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating), 또는 딥 코팅(dip coating) 방법을 이용하여 수행되는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 용액 내 풀러렌계 입자의 농도는,

0.001 내지 50 g/L 인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 용매는,

톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 자이렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 테트라린(tetralin), 크레졸(cresol), 벤조니트릴(benzonitrile), 플르오로벤젠(fluorobenzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 브로모벤젠(bromobenzene), 아니졸(anisole), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 메틸나프탈렌(1-methylnaphtalene), 디메틸나프탈렌(dimethylnaphthalene), 페닐나프탈렌(1-phenylnaphthalene), 클로로나프탈렌(chloronaphthalene), 카본디설피드(carbon disulfide), 테트라하이드로후란(tetrahydrofuran, THF), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene), 메틸티오펜(2-methylthiophene), 필리딘(pyridine), 펜탄(n-pentane), 시크로펜탄(cyclopentane), 헥산(n-hexane), 시크로헥산(cyclohexane), 데칸(n-decane), 데카린(decalins), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 디브로모에탄(1,2-dibromoethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene), 디클로로디플루오로에탄(dichlorodifluoroethane), 트리클로로트리플루오로에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane), 테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane), 에탄올 (ethanol), 니트로에탄(nitroethane), 아세톤(acetone), 및 메틸피로리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 중 1종, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 용매인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 이전에,

상기 용매에 상기 풀러렌계 입자를 투입하고, 분산시키는 단계;를 더 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;는,

0 내지 100 에서 수행되는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;는,

1초 내지 1시간 동안 수행되는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 16

양극;

음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 분리막; 및

상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막에 함침된 전해질;을 포함하고,

상기 분리막은, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 것인,

전기화학소자.

청구항 17

제16항에서,

상기 전기화학소자는,

리튬 전지, 수퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지인 것인,

전기화학소자.

청구항 18

제16항에서,

상기 전기화학소자는 2차 전지인 것인,

전기화학소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 스마트 폰, 태블릿 PC, 고성능 노트북 PC 등의 IT 전자기기에 대한 시장 수요의 증가하고 있다. 이와 더불어, 지구 온난화 및 자원 고갈에 대한 대책의 일환으로 전기자동차, 스마트그리드와 같은 대용량 전력저장장치에 대한 요구가 크게 증가하면서, 이차 전지에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다.

[0004] 특히 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 및 높은 에너지 밀도로 인하여, 가장 주목 받는 이차 전지이다. 하지만 고출력, 고용량, 고안정성에 대한 요구가 증대되면서 이를 만족하는 리튬 이차 전지에 대한 개선책이 절실히 필요한 실정이다.

[0005] 하지만 고출력, 고용량 리튬 이차 전지에서는 전지 내부의 부반응에 의한 수명특성 열화가 큰 문제점을 야기하게 되며, 이러한 대표적인 문제들의 가장 큰 원인은 전해액과 전극과의 계면 부반응에 기인한다. 따라서, 고출력, 고용량, 고안정성 리튬 이차 전지의 개발을 위해서는, 전지 내부의 부반응을 억제하는 계면 반응 제어 기술 확보가 필수적이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 구현예들은, 전기화학 부반응 억제제로 풀러렌(fullerene)계 입자를 분리막에 적용하여, 이를 통해 전기화학소자의 성능을 향상시킨다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예에서는, 기재; 및 풀러렌(fullerene)계 입자;을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다. 구체적으로, 상기 풀러렌계 입자는 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 위치하는 것이다.

[0010] 보다 구체적으로, 상기 풀러렌계 입자는, C_{20} 풀러렌, C_{24} 풀러렌, C_{28} 풀러렌, C_{32} 풀러렌, C_{36} 풀러렌, C_{50} 풀러렌, C_{60} 풀러렌, C_{70} 풀러렌, C_{72} 풀러렌, C_{76} 풀러렌, C_{78} 풀러렌, C_{80} 풀러렌, C_{82} 풀러렌, C_{84} 풀러렌, C_{110} 풀러렌, 이들의 유도체, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0011] 상기 기재 및 상기 풀러렌계 입자의 중량비는, 10:1 내지 1000:1일 수 있다.

[0012] 상기 기재는, 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리프로필렌(PP, polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET, polyethyleneterephthalate), 셀룰로오스(cellulose), 또는 이들 중 2종 이상의 고분자로 이루어진 것으로, 다공성일 수 있다.

[0013] 상기 다공성인 기재는, 상기 고분자로 이루어진 섬유들이 3차원적으로 불규칙하게 집합되어, 집합된 섬유 사이에 기공이 형성된 것일 수 있다.

[0014] 이와 관련하여, 상기 풀러렌계 입자는, 상기 고분자로 이루어진 섬유들의 표면을 균일하게 덮은 형태로, 상기 다공성인 기재의 내부 및 표면 모두에 위치하는 것일 수 있다.

[0015] 한편, 상기 기재 그 자체의 두께는 1 내지 100 ㎛ 범위 내일 수 있다. 그리고, 상기 형태로 풀러렌계 입자를 포함하는 분리막의 두께도 1 내지 100 ㎛ 범위 내일 수 있다.

[0017] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 풀러렌(fullerene)계 입자 및 용매를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계;에서, 상기 용액으로 풀러렌계 입자의 농도가 0.001 내지 50 g/L 인 것을 사용하여, 캐스팅(casting), 바 코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray coating), 또는 딥 코팅(dip coating) 방법으로 도포할 수 있다.,

[0019] 상기 용매는 제한되지 않지만, 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 자이렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 테트라린(tetralin), 크레졸(cresol), 벤조니트릴(benzonitrile), 플르오로벤젠(fluorobenzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 브로모벤젠(bromobenzene), 아니졸(anisole), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 메틸나프탈렌(1-methylnaphtalene), 디메틸나프탈렌(dimethylnaphthalene), 페닐나프탈렌(1-phenylnaphthalene), 클로로나프탈렌(chloronaphthalene), 카본디설피드(carbon disulfide), 테트라하이드로후란(tetrahydrofuran, THF), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene), 메틸티오펜(2-methylthiophene), 필리딘(pyridine), 펜탄(n-pentane), 시크로펜탄(cyclopentane), 헥산(n-hexane), 시크로헥산(cyclohexane), 데칸(n-decane), 데카린(decalins), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 디브로모에탄(1,2-dibromoethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene), 디클로로디플루오로에탄(dichlorodifluoroethane), 트리클로로트리플루오로에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane), 테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane), 에탄올 (ethanol), 니트로에탄(nitroethane), 아세톤(acetone), 및 메틸피로리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 중 1종, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 용매를 사용할

수 있다.

[0020] 한편, 상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 이전에, 상기 용매에 상기 풀러렌계 입자를 투입하고, 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 소니케이션(sonication)으로 분산성을 높일 수 있다.

[0021] 상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;는, 0 내지 100 의 온도 범위에서, 1초 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.

[0023] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 분리막; 및 상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막에 함침된 전해질;을 포함하되, 상기 분리막으로 전술한 것을 사용하는 전기화학소자를 제공한다.

[0024] 상기 전기화학소자는, 리튬 전지, 수퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지로, 2차 전지인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 구현예들은, 전기화학 부반응 억제제로 풀러렌(fullerene)계 입자를 분리막에 적용함으로써, 이를 통해 전기화학소자의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 리튬 이차 전지의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 C_{60} 풀러렌 분산용액의 제조과정 및 용액 사진을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따른 C_{60} 풀러렌의 코팅 방법을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 C_{60} 풀러렌이 코팅된 PE분리막(실시예) 및 코팅 전의 PE분리막(비교예)을 나타낸 표면 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 C_{60} 풀러렌이 코팅된 PE분리막(실시예) 및 코팅 전의 PE분리막(비교예)의 표면 몰폴로지를 관찰한 전자현미경(scanning electron microscope, SEM) 사진이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 기재에서의 C_{60} 풀러렌의 접착력 및 코팅의 안정성을 평가하여 전후의 사진을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 다양한 종류의 전해액 내에 C_{60} 풀러렌이 코팅된 PE분리막(실시예)을 침지하여, 전해액 내에서 C_{60} 풀러렌의 용출 여부를 나타낸 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 율별성능을 평가한 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차 전지의 충방전 사이클 특성을 평가한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0030] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발

명이 속하는 기술분야에서 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.

[0032] 본 발명의 일 구현예에서는, 기재; 및 풀러렌(fullerene)계 입자;을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다. 구체적으로, 상기 풀러렌계 입자는 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 위치하는 것이다.

[0033] 구체적으로, 풀러렌계 입자는, 전지 내부의 부반응으로 형성되는 래디컬(Radical)종을 효과적으로 제거하여, 래디컬 종에 의한 추가적인 부반응의 진행을 억제할 수 있으며, 이를 통해 전지의 사이클 안정성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

[0034] 보다 구체적으로, 상기 풀러렌계 입자는, 현재까지 알려진 풀러렌과 그 유도체 중 1종, 혹은 2종의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, C_{20} 풀러렌, C_{24} 풀러렌, C_{28} 풀러렌, C_{32} 풀러렌, C_{36} 풀러렌, C_{50} 풀러렌, C_{60} 풀러렌, C_{70} 풀러렌, C_{72} 풀러렌, C_{76} 풀러렌, C_{78} 풀러렌, C_{80} 풀러렌, C_{82} 풀러렌, C_{84} 풀러렌, C_{110} 풀러렌, 이들의 유도체, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있는 것이다.

[0035] 상기 기재 및 상기 풀러렌계 입자의 중량비는, 10:1 내지 1000:1 (기재: 풀러렌계 입자)일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 때, 앞서 설명한 성능 향상 효과가 뛰어날 수 있다. 다만, 상기 범위보다 풀러렌계 입자가 소량 포함될 경우, 함량 미달로 인해 상기 성능 향상 효과가 미미할 수 있다.

[0036] 상기 기재는, 폴리에틸렌(PE, polyethylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트 (PET, polyethyleneterephthalate), 셀룰로오스(cellulose), 폴리이미드 (polyimide), 폴리아미드 (polyamide), 폴리술폰(polysulfone), 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 또는 이들 중 2종 이상의 고분자로 이루어진 다공성 기재, 혹은 부직포일 수 있지만, 이에 한정되지 않는다.

[0037] 한편, 상기 풀러렌계 입자는, 상기 고분자로 이루어진 섬유들의 표면을 균일하게 덮은 형태로, 상기 다공성인 기재의 내부 및 표면 모두에 위치하는 것일 수 있다. 이러한 형태일 때, 분리막 고유의 기공구조를 유지할 수 있어 전지 성능 향상에 더욱 유리하다.

[0038] 이때, 상기 풀러렌계 입자의 직경은 0.7 내지 100 ㎚일 수 있다. 상기 풀러렌계 입자의 직경이 상기 범위 이내이면, 후술되는 제조 방법에서 용액 내의 분산성을 향상시키고, 최종 분리막의 기공을 균일하게 할 수 있다. 또한 직경을 달리하여 분리막의 기공 크기 및 기공도를 용이하게 제어할 수 있다.

[0039] 상기 설명들과 관련하여, 상기 풀러렌계 입자의 직경, 상기 기재의 기공도, 상기 기재 및 상기 풀러렌계 입자의 중량비 등을 제어함으로써, 분리막의 최종 기공 크기와 기공도를 원하는 범위로 제어할 수 있다.

[0040] 한편, 상기 기재 그 자체의 두께는 1 내지 100 ㎛일 수 있다. 그리고, 상기 형태로 풀러렌계 입자를 포함하는 분리막의 두께는 1 내지 100 ㎛ 일 수 있다. 이처럼, 상기 형태로 풀러렌계 입자를 포함하더라도, 기재 그 자체와 대비하여 두께 특성은 크게 변화하지 않는다.

[0042] **전기화학소자용 분리막의 제조 방법**

[0043] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 풀러렌(fullerene)계 입자 및 용매를 포함하는 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 및 상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[0044] 이는, 앞서 설명한 분리막을 제조하는 방법 중 하나이다. 이에, 상기 방법에 의해 제조되는 분리막의 최종 물성에 관한 설명은 생략하고, 상기 각 단계의 특징을 설명하기로 한다.

[0046] **용액의 도포 공정**

[0047] 상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계;에서, 캐스팅(casting), 바 코팅(bar coating), 스프레이 코팅(spray

coating), 또는 딥 코팅(dip coating) 방법으로 방법으로 수행될 수 있다.

[0048] 여기서 용매는, 상기 풀러렌계 입자를 분산시킬 수 있는 용매라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 톨루엔(toluene), 벤젠(benzene), 자이렌(xylene), 메시틸렌(mesitylene), 테트라린(tetralin), 크레졸(cresol), 벤조니트릴(benzonitrile), 플르오로벤젠(fluorobenzene), 니트로벤젠(nitrobenzene), 브로모벤젠(bromobenzene), 아니졸(anisole), 클로로벤젠(chlorobenzene), 디클로로벤젠(dichlorobenzene), 트리클로로벤젠(trichlorobenzene), 메틸나프탈렌(1-methylnaphtalene), 디메틸나프탈렌(dimethylnaphthalene), 페닐나프탈렌(1-phenylnaphthalene), 클로로나프탈렌(chloronaphthalene), 카본디설피드(carbon disulfide), 테트라하이드로후란(tetrahydrofuran, THF), 테트라하이드로티오펜(tetrahydrothiophene), 메틸티오펜(2-methylthiophene), 필리딘(pyridine), 펜탄(n-pentane), 시크로펜탄(cyclopentane), 헥산(n-hexane), 시크로헥산(cyclohexane), 데칸(n-decane), 데카린(decalins), 디클로로메탄(dichloromethane), 클로로포름(chloroform), 카본 테트라클로라이드(carbon tetrachloride), 디브로모에탄(1,2-dibromoethane), 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 테트라클로로에틸렌(tetrachloroethylene), 디클로로디플루오로에탄(dichlorodifluoroethane), 트리클로로트리플루오로에탄(1,1,2-trichlorotrifluoroethane), 테트라클로로에탄(1,1,2,2-tetrachloroethane), 에탄올 (ethanol), 니트로에탄(nitroethane), 아세톤(acetone), 및 메틸피로리돈(N-methylpyrrolidone, NMP) 중 1종, 또는 이들 중 2종 이상의 혼합 용매를 사용할 수 있다.

[0049] 또한, 상기 용액으로 풀러렌계 입자의 농도가 0.001 내지 50 g/L 인 것을 사용하고, 풀러렌계 입자의 농도 따라 기재 및 풀러렌계 입자의 중량비를 제어할 수 있다.

[0050] 한편, 상기 용액을 기재 상에 도포하는 단계; 이전에, 상기 용매에 상기 풀러렌계 입자를 투입하고, 분산시키는 단계;를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 소니케이션(sonication)으로 분산성을 높일 수 있다.

[0052] **도포된 용액의 건조 공정**

[0053] 상기 기재 상에 도포된 용액의 용매를 제거하여, 상기 기재의 내부, 표면, 또는 이들 모두에 상기 풀러렌(fullerene)계 입자를 위치시키는 단계;는, 상기 용매를 제거할 수 있는 조건이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 0 내지 100 의 온도 범위에서, 1초 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.

[0055] **전기화학소자**

[0056] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하는, 분리막; 및 상기 양극, 상기 음극 및 상기 분리막에 함침된 전해질;을 포함하되, 상기 분리막으로 전술한 것을 사용하는 전기화학소자를 제공한다.

[0057] 상기 전기화학소자는, 리튬 전지, 수퍼커패시터, 아연금속-공기 전지, 알루미늄금속-공기 전지, 리튬-공기 전지 또는 마그네슘-공기 전지로, 2차 전지인 것일 수 있다.

[0058] 이와 관련하여, 도 1은 전술한 분리막(100)를 포함하는 리튬 이차 전지(200) 모듈을 개략적으로 도시한 것이다.

[0059] 보다 구체적으로, 상기 분리막(100)은 전술한 것과 동일한 것이므로, 상기 전기화학소자는 기계적 안정성, 열적 안정성, 및 전기화학적 성능이 향상된 것일 수 있다.

[0060] 도 1을 참고하면, 상기 리튬 이차 전지(200)는 양극(212), 음극(213) 및 상기 양극(212)과 음극(213) 사이에 배치된 분리막(100), 상기 양극(212), 음극(213) 및 분리막(100)에 함침된 전해질(미도시)을 포함하며, 여기에 전지 용기(220), 및 상기 전지 용기(220)를 봉입하는 봉입 부재(240)를 주된 부분으로 하여 이차전지 모듈이 구성될 수 있다.

[0061] 보다 상세하게, 상기 리튬 이차 전지(200)는 양극 활물질을 포함하는 양극(212)과 음극 활물질을 포함하는 음극(213)의 사이에 분리막(100)을 개재시키고, 양극(212), 음극(213) 및 분리막(100)을 전지 용기(220)에 수납하고, 리튬 이차전지용 전해질(미도시)을 주입한 후, 전지 용기(220)를 밀폐시켜 분리막(100)의 기공에 리튬 이차전지용 전해질이 함침되도록 하여 제조될 수 있다.

[0062] 상기 전지 용기(220)는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등의 다양한 형태일 수 있다. 원통형 리튬 이차전지의 경우는, 양극(212), 음극(213) 및 분리막(100)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기

(220)에 수납하여 리튬 이차전지를 구성할 수 있다.

[0063] 리튬 이차 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 이에 대한 상세한 설명은 생략하도록 한다.

[0065] 이하, 실시예를 통해 상기 본 발명의 구현예들을 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0067] **실시예 1**

[0068] **(1)분리막 제조**

[0069] 기재로는 가로:세로:두께가 5 ㎝ : 10 ㎝ : 20 ㎛이고 기공도가 45 %인 PE 분리막(제조처: Tonen)을 사용하고, 풀러렌계 입자로는 C_{60} 풀러렌(fullerene), 용매로는 톨루엔(toluene)을 사용하였다.

[0070] 구체적으로, C_{60} 풀러렌 20 mg을 톨루엔 20 mL에 투입하고, 1.5시간 동안 소니케이션(sonication)하여, 도 2처럼 C_{60} 풀러렌이 용매 내 균일하게 분산된 용액을 수득하였다.

[0071] 상기 분리막을 상기 용액에 침지하였고, 이때 도포 방법으로는 도 3처럼 다양한 방법을 사용할 수 있지만, 본 실시예에서는 딥코팅(dip casting)법을 이용하였다.

[0072] 이후, 60 에서 24시간 동안 건조시켜, 분리막(두께: 20 ㎛, 기공도: 43 부피%)을 수득하였다.

[0073] **(2)전지의 제조**

[0074] 양극 활물질인 과리튬 산화물(overlithiated layered oxide, OLO), 도전재인 카본블랙(carbon black), 결합제인 폴리비니리덴 플루라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF)를 92:4:4 (활물질:도전재:결합제)의 중량비로 혼합된 것을, 용제인 메틸피로리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다.

[0075] 상기 양극 혼합물 슬러리를, 15 ㎛ 두께인 알루미늄(Al) 박막에 도포 후 건조하고, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 수득하였다.

[0076] 음극으로는 리튬금속호일(Li metal foil)을 사용하였다.

[0077] 유기 용매 (에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC):디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC) = 1:1 (v:v))에 리튬염($LiPF_6$)의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0078] 상기와 같이 제조된 양극, 음극 및 분리막을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 비수성 전해액을 주입하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0080] **비교예 1**

[0081] 실시예 1에서 사용한 기재 그 자체를 분리막으로 사용하되, 나머지는 실시예 1과 동일하게 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0083] **평가예 1: 분리막의 관찰**

[0084] 실시예 1(C60-coated separator로 표시) 및 비교예 1(Pristine separator로 표시)의 각 분리막에 대해, 외관 이미지(도 4) 및 SEM 이미지(도 5)를 확인하였다.

[0085] 도 4을 참고하면, 비교예 1과 대비하여, 외관 상 실시예 1의 기재 전면에 C_{60} 풀러렌이 위치하는 것을 확인할 수 있다.

[0086] 구체적으로, 도 5를 참고하면, 실시예 1 및 비교예 1에서 공통적으로 사용한 기재는 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 불규칙하게 집합되어 있고, 서로 다른 섬유들에 의해 다수의 기공이 형성되어 있는데, 실시예 1에서는

C_{60} 풀러렌이 기공구조의 변화를 초래하지 않고 상기 섬유들의 표면에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[0087] 즉, 도 4 및 5를 종합적으로 검토할 때, 실시예 1의 기재 내부 및 표면 모두에, C_{60} 풀러렌이 응집되지 않고, 상기 섬유들의 표면에 균일하게 분포된 것임을 알 수 있다.

[0089] **평가예 2: 코팅 접착성 평가**

[0090] 실시예 1(C60-coated separator)에 대하여, 상기 기재에서의 C_{60} 풀러렌의 접착력 및 코팅의 안정성을 평가하였다.

[0091] 도 6을 참고하면, 테이프에 의한 접착력 평가 전후에 C_{60} 풀러렌이 기재로부터 탈리되는 현상 없이, 안정된 코팅상태를 유지하는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, C_{60} 풀러렌이 상기 기재의 고분자성분과 소수성 상호작용(hydrophobic interaction)을 통하여 안정된 복합체를 형성하고 있음을 알 수 있다.

[0093] **평가예 3: 전해액 내에서의 코팅 안정성 평가**

[0094] 실시예 1(C60-coated separator)을 다양한 종류의 전해액 내에 침지하여, 전해액 내에서 C_{60} 풀러렌의 코팅 안정성을 평가하였다.

[0095] 도 7을 참고하면, 실시예 1(C60-coated separator)을 침지한 후의 전해액 색이 도 2의 C_{60} 풀러렌 용액과 같은 자색의 용액으로 변하지 않음을 확인할 수 있다. 이를 통해, C_{60} 풀러렌이 전해액 내에서 기재로부터 탈리되는 현상 없이, 안정된 코팅상태를 유지하여 셀을 구동할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0097] **평가예 4: 분리막을 적용한 전지 성능 평가**

[0098] **(1)율별 특성 평가**

[0099] 실시예 1 및 비교예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 2.0 - 4.7 V의 전압 조건에서, 충전은 0.2C 조건으로 고정하고, 방전은 5 사이클(cycle)씩 0.2 C, 0.5C, 및 1C의 속도(rate)로 방전하고, 마지막 2 사이클은 0.2 C의 속도로 방전하여 평가한 결과를, 도 8에 나타내었다.

[0100] 도 8을 참고하면, 비교예 1의 경우 방전 속도를 높일수록 전지 용량(capacity)이 급격하게 저하되는 반면, 실시예 1은 그러한 저하가 억제됨을 확인할 수 있다.

[0101] 고속 방전 시에 고체 전해질 경계면(solid-electrolyte interface, SEI)의 성장 및 전해액의 부반응이 급격하게 진행되어 전지 내부의 저항을 상승시키고, 결과적으로 용량(capacity)의 저하를 초래하는 것을 고려하면, 실시예 1의 풀러렌이 부반응을 억제하고 고체 전해질 경계면(solid-electrolyte interface, SEI)의 성장을 효율적으로 제어하여 전지의 율별 특성을 향상시킨 것으로 평가된다.

[0102] **(2)고율 조건 수명 특성 평가**

[0103] 실시예 1 및 비교예 1의 각 리튬 이차 전지에 대해, 2.0 - 4.7 V의 전압, 충전 3C, 방전 3C 조건에서, 100 사이클을 구동한 결과를 도 9에 나타내었다.

[0104] 도 9를 참고하면, 사이클이 진행될수록 실시예1의 용량 감소폭이 비교예1에 비하여 현저히 작음을 확인할 수 있다.

[0105] 구체적으로, 100 사이클 이후 실시예 1의 용량 유지율은 62.7%이고, 비교예 1의 용량 유지율은 26.2%이다.

[0106] 이는, 상술한 바와 같이, 실시예 1의 풀러렌이 전지 내부의 부반응으로 형성되는 래디컬(Radical)종을 효과적으로 제거하여, 래디컬(Radical)종에 의한 추가적인 부반응의 진행을 억제하여, 이를 통해 전지의 사이클 안정성을 비약적으로 향상시킨 것으로 평가된다.

[0108] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0109] 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0111] 100 : 분리막

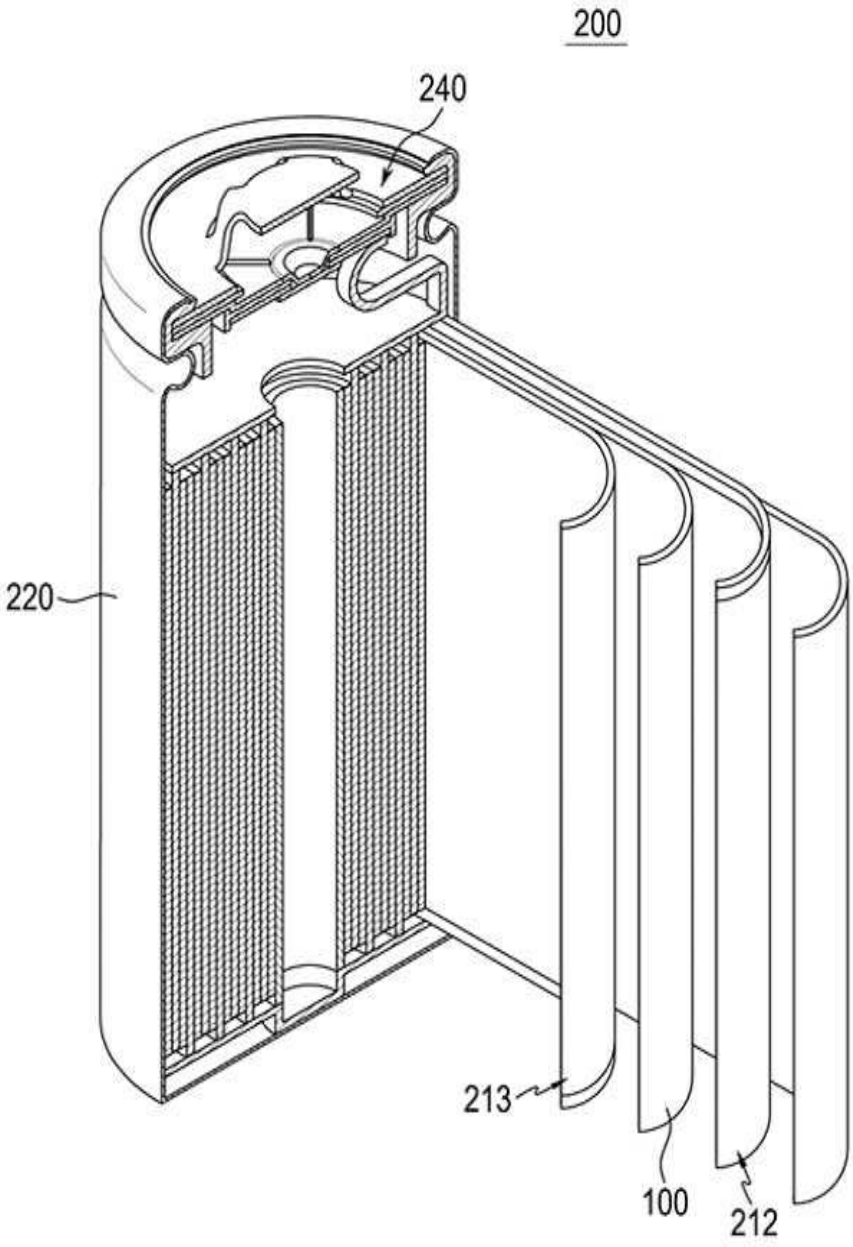
200 : 리튬이차전지 212 : 양극

213 : 음극 220 : 전지 용기

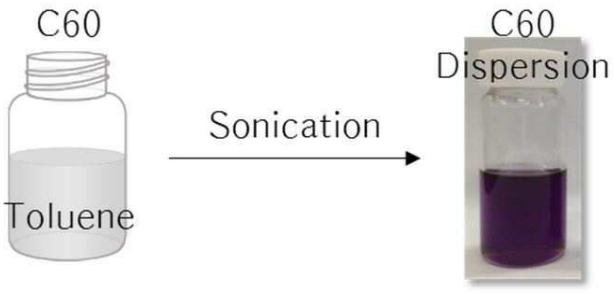
240 : 봉입 부재

도면

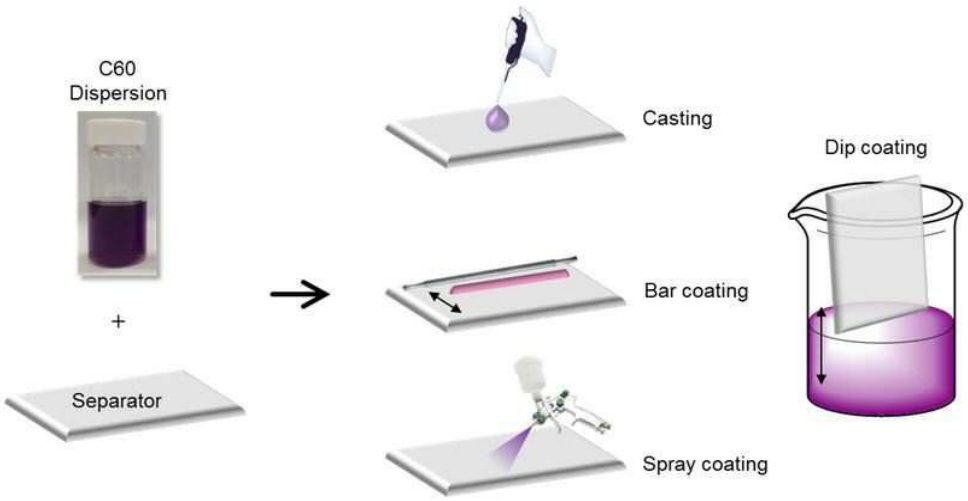
도면1


200
240
220
213
100
212

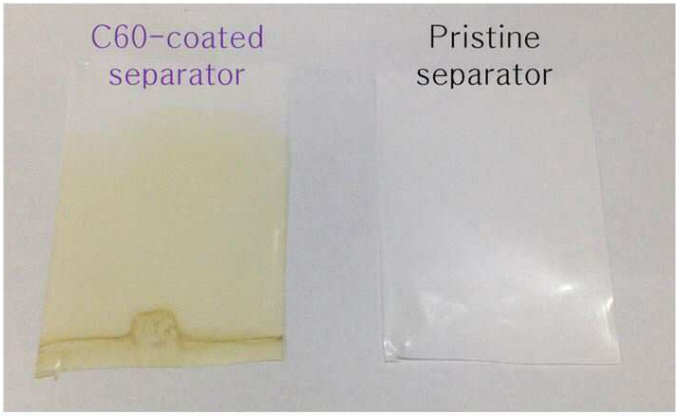
도면2


C60
Toluene
Sonication
C60
Dispersion

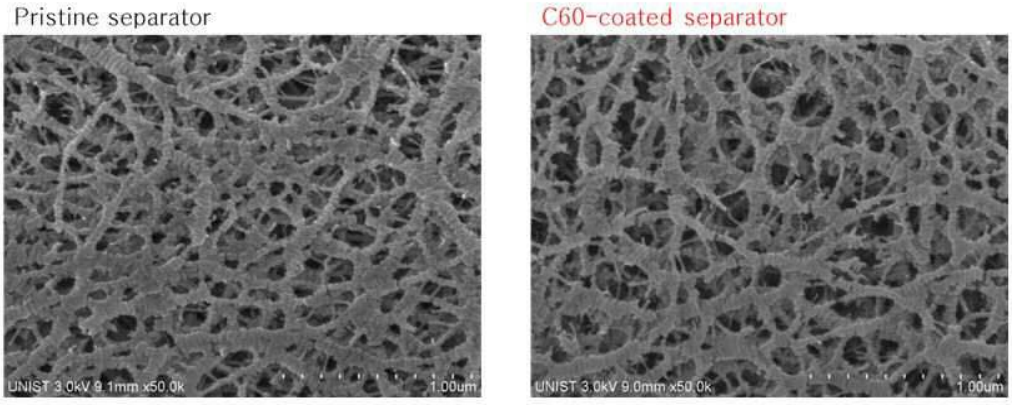
도면3


C60
Dispersion
+
Separator
Casting
Bar coating
Spray coating
Dip coating

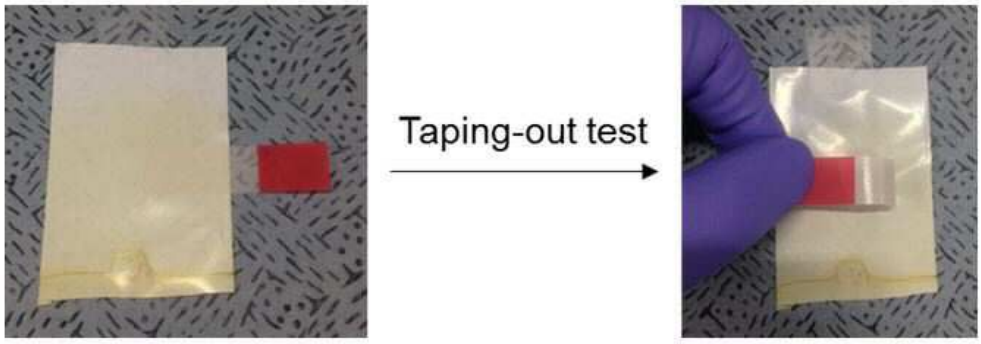
도면4


C60-coated
separator
Pristine
separator

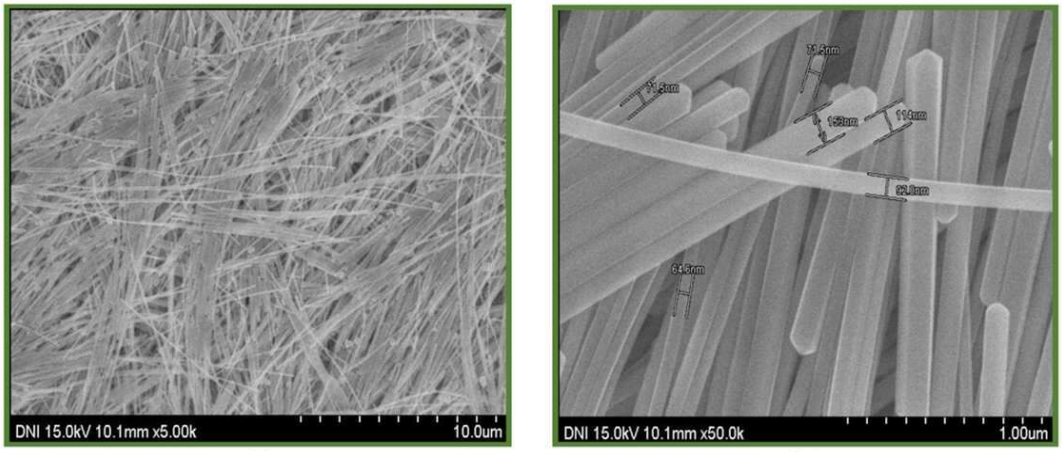
도면5


Pristine separator
C60-coated separator

도면6

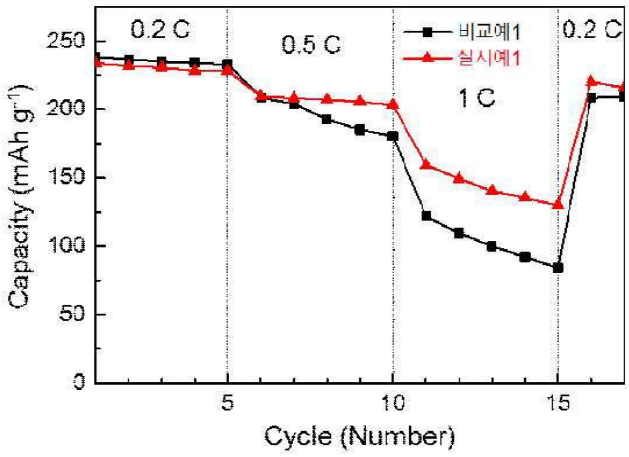


도면7

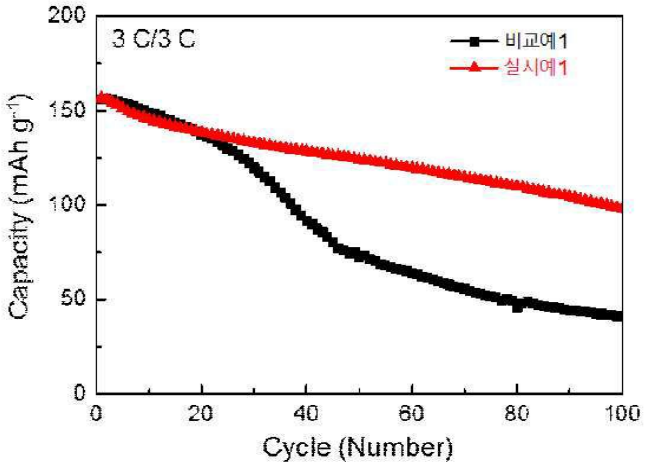


(a) (b)

도면8



도면9


3 C/3 C
비교예1
실시예1
Capacity (mAh g-1)
Cycle (Number)
200
150
100
50
0
0
20
40
60
80
100