(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0006816
(43) 공개일자 2018년01월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0087720
(22) 출원일자 2016년07월11일
심사청구일자 2016년07월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
오연수
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김정환
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
유미특허법인

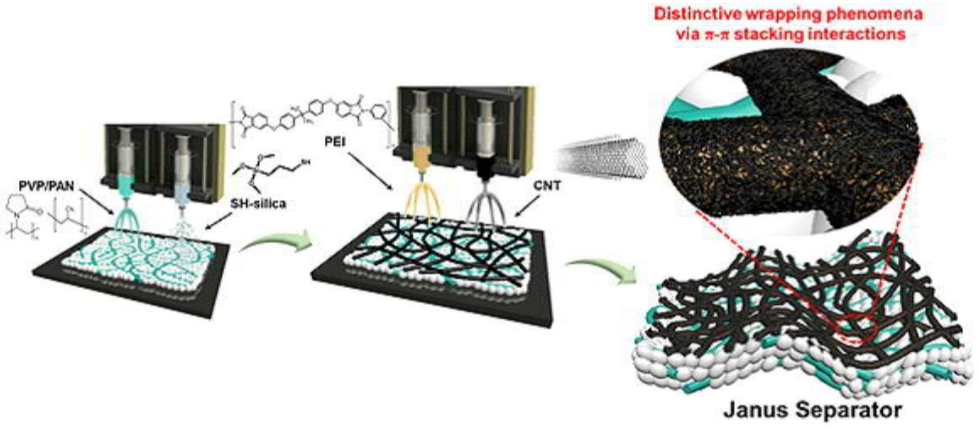
전체 청구항 수 : 총 41 항

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

(57) 요 약

전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 포함하는, 전기화학소자용 분리막, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 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

명 세 서

청구범위

청구항 1

복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 포함하는,

전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제 1항에서,

상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 기공을 더 포함하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제 2항에서,

상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 기공의 평균 직경은,

1um 이상 100um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제 2항에서,

상기 제1 시트의 기공도는,

상기 제1 시트의 총부피 100부피%에 대하여,

10부피% 이상 95부피% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제 1항에서,

상기 제1 시트의 두께는,

1um 이상 100um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제 1항에서,

상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 표면 기능기는,

싸이올기 (-SH), 피리딘기 ($-RC_5H_4N$), 아민기 ($-NH_3$), 시아노기 (-CN), 설파이드기 ($-R_2S$), 삼플루오린화 인기

(-PF_3), 또는 이들의 조합인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제 1항에서,

상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 평균 입경은,

0.001um 이상 1um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제 1항에서,

상기 제1 고분자 섬유는, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)의 혼합물인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 9

제 8항에서,

상기 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)의 혼합비(PVP:PAN)는,

중량기준으로 20:80 이상 80:20 이하로 표시되는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 10

제 1항에서,

상기 제1 고분자 섬유의 평균 직경은,

0.001um 이상 100um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 11

제 1항에서,

상기 제1 시트의 상기 제1 다공성 부직포, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량 비율(제1 다공성 부직포 : 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자)은, 중량 기준으로,

1:1 이상 1:5 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 12

제 1항에서,

상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 더 포함하는,

전기화학소자용 분리막.

청구항 13

제 12항에서,

상기 제2 시트는, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 제2 다공성 부직포를 더 포함하고,

상기 전도성 물질이 상기 제2 다공성 부직포 내 기공에 충진된 형태인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 14

제 13항에서,

상기 전도성 물질은, 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유의 표면에 위치하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 15

제 14항에서,

상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유의 표면에 위치하는 전도성 물질은,

상기 제2 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 16

제 15항에서,

상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은,

0.001um 이상 10um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 17

제 15항에서,

상기 제2 시트 내 기공도는,

상기 제2 시트의 총부피 100부피%에 대하여,

5부피% 이상 95부피% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 18

제 15항에서,

상기 제2 시트의 두께는,

1um 이상 20um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 19

제 15항에서,

상기 제2 고분자 섬유는,

폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI)인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 20

제 15항에서,

상기 제2 고분자 섬유의 평균 직경은,

0.01um 이상 100um 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막.

청구항 21

제 12항에서,

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 22

제1 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 제1 방사 단계;

상기 제1 방사 단계의 결과물을 압착하여, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 수득하는, 제1 압착 단계;를 포함하는,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 23

제 22항에서,

상기 제1 방사 단계는,

이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 24

제 22항에서,

상기 제1 용액 내 제1 고분자의 함량은,

상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 25

제 22항에서,

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 26

제 22항에서,

상기 제2 용액 내, 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량은,

상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여,

1중량% 이상 50중량% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 27

제 22항에서,

상기 제2 용액 내 용매는,

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

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 28

제 22항에서,

상기 제1 방사 단계에서,

상기 제1 용액의 방사 속도는,

1㎕/min 이상 10㎕/min 인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 29

제 22항에서,

상기 제1 방사 단계에서,

상기 제2 용액의 방사 속도는,

30㎕/min 이상 80㎕/min 인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 30

제 22항에서,

상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 방사하는 제2 방사 단계; 및

상기 제2 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 제2 압착 단계;를 더 포함하는,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 31

제 30항에서,

상기 제2 방사 단계는,

상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 제2 고분자를 포함하는 제3 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 동시에 방사하는 것이고,

상기 제2 압착 단계;는,

상기 제2 방사단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에 충진된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 32

제 31항에서,

상기 제2 압착 단계;는,

상기 제2 방사단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 33

제 32항에서,

상기 제2 압착 단계;에서,

상기 전도성 물질이, 상기 복수의 제2 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 34

제 33항에서,

상기 제2 방사 단계는,

이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 35

제 33항에서,

상기 제3 용액 내 제2 고분자의 함량은,

상기 제3 용액 총량 100중량%에 대하여,

5중량% 이상 30중량% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 36

제 33항에서,

상기 제3 용액 내 용매는,

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

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 37

제 33항에서,

상기 제4 용액 내 전도성 물질의 함량은,

상기 제4 용액 총량 100중량%에 대하여,

0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 38

제 33항에서,

상기 제4 용액 내 용매는,

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

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 39

제 33항에서,

상기 제2 방사 단계에서,

상기 제3 용액의 방사 속도는,

1㎕/min 이상 10㎕/min 이하인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 40

제 33항에서,

상기 제2 방사 단계에서,

상기 제4 용액의 방사 속도는,

30㎕/min 이상 80㎕/min 이하 인 것인,

전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 41

제 1항 내지 제 21항의 전기화학소자용 분리막을 포함하는,

전기화학소자.

발명의 설명

기 술 분 야

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

배 경 기 술

[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 주목 받고 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.

[0007] 또한, 리튬 이차 전지의 충방전시 양극재에서 Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} 등이 용출되어 분리막을 거쳐 음극으로 이동한 후, 음극 표면에서 금속 형태로 환원될 수 있는데, 이는 전지 용량의 심각한 감소를 초래할 수 있다. 이에, 상기와 같은 용출된 금속 이온들의 음극쪽으로의 이동을 방지하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현예는, 전기화학소자의 기본이 되는 금속이온의 이동이 원활하면서, 우수한 전기전도성을 보여, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 양극에서 용출되어 분리막을 거쳐 음극으로 이동 한 후, 음극에서 환원되어 전지 특성을 저하시키는 금속 이온의 음극으로의 이동을 억제함으로써 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명의 다른 일 구현예는, 간단한 공정을 통해 상기와 같은 우수한 특성의 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

[0010] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예는, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 포함하는, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0012] 상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 기공을 더 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 기공의 평균 직경은, 1um 이상 100um 이하인 것일 수 있다.

[0014] 상기 제1 시트의 기공도는, 상기 제1 시트의 총부피 100부피%에 대하여, 10부피% 이상 95부피% 이하인 것일 수 있다.

[0015] 상기 제1 시트의 두께는, 1um 이상 100um 이하인 것일 수 있다.

[0016] 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 표면 기능기는, 싸이올기 (-SH), 피리딘기 ($-RC_5H_4N$), 아민기 ($-NH_3$), 시아노기 (-CN), 설파이드기 ($-R_2S$), 삼플루오린화 인기 ($-PF_3$), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0017] 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 평균 입경은,

[0018] 0.001um 이상 1um 이하인 것일 수 있다.

[0019] 상기 제1 고분자 섬유는, 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리아크릴로니트릴

(polyacrylonitrile, PAN)의 혼합물인 것일 수 있다.

[0020] 상기 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 및 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)의 혼합비(PVP:PAN)는, 중량기준으로 20:80 이상 80:20 이하로 표시되는 것일 수 있다.

[0021] 상기 제1 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.001um 이상 100um 이하인 것일 수 있다.

[0022] 상기 제1 시트의 상기 제1 다공성 부직포, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량비율(제1 다공성 부직포 : 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자)은 중량 기준으로, 1:1 이상 1:5 이하인 것일 수 있다.

[0023] 상기 분리막은, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0024] 상기 제2 시트는, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 제2 다공성 부직포를 더 포함하고, 상기 전도성 물질이 상기 제2 다공성 부직포 내 기공에 충진된 형태인 것일 수 있다.

[0025] 상기 전도성 물질은, 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유의 표면에 위치하는 것일 수 있다.

[0026] 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유의 표면에 위치하는 전도성 물질은, 상기 제2 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은, 0.001um 이상 10um 이하인 것일 수 있다.

[0028] 상기 제2 시트 내 기공도는, 상기 제2 시트의 총부피 100부피%에 대하여, 5부피% 이상 95부피% 이하인 것일 수 있다.

[0029] 상기 제2 시트의 두께는, 1um 이상 20um 이하인 것일 수 있다.

[0030] 상기 제2 고분자 섬유는, 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI)인 것일 수 있다.

[0031] 상기 제2 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.01um 이상 100um 이하인 것일 수 있다.

[0032] 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.

[0034] 본 발명의 다른 일 구현예는, 제1 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 제1 방사 단계; 상기 제1 방사 단계의 결과물을 압착하여, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 수득하는, 제1 압착 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0035] 상기 제1 방사 단계는, 이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 상기 제1 용액 내 제1 고분자의 함량은, 상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있다.

[0037] 상기 제1 용액 내 용매는, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[0038] 상기 제2 용액 내, 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량은, 상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여, 1중량% 이상 50중량% 이하인 것일 수 있다.

[0039] 상기 제2 용액 내 용매는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 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.

[0040] 상기 제1 방사 단계에서, 상기 제1 용액의 방사 속도는, 1μl/min 이상 10μl/min 인 것일 수 있다.

[0041] 상기 제1 방사 단계에서, 상기 제2 용액의 방사 속도는, 30㎕/min 이상 80㎕/min 인 것일 수 있다.

[0042] 상기 제조방법은, 상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 방사하는 제2 방사 단계; 및 상기 제2 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 제2 압착 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 상기 제2 방사 단계는, 상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 제2 고분자를 포함하는 제3 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 동시에 방사하는 것이고, 상기 제2 압착 단계;는, 상기 제2 방사단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에 충진된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.

[0044] 상기 제2 압착 단계;는, 상기 제2 방사단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.

[0045] 상기 제2 압착 단계;에서, 상기 전도성 물질이, 상기 복수의 제2 고분자 섬유의 표면을 감싸는 형태로 위치하는 것일 수 있다.

[0046] 상기 제2 방사 단계는, 이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.

[0047] 상기 제3 용액 내 제2 고분자의 함량은, 상기 제3 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있다.

[0048] 상기 제3 용액 용매는, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다.

[0049] 상기 제4 용액 내 전도성 물질의 함량은, 상기 제4 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있다.

[0050] 상기 제4 용액 용매는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 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.

[0051] 상기 제2 방사 단계에서, 상기 제3 용액의 방사 속도는, 1㎕/min 이상 10㎕/min 이하인 것일 수 있다.

[0052] 상기 제2 방사 단계에서, 상기 제4 용액의 방사 속도는, 30㎕/min 이상 80㎕/min 이하인 것일 수 있다.

[0053] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는, 전기화학소자를 제공한다.

발명의 효과

[0054] 본 발명의 일 구현예는, 전기화학소자의 기본이 되는 금속이온의 이동이 원활하면서, 우수한 전기전도성을 보여, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 양극에서 용출되어 분리막을 거쳐 음극으로 이동 한 후, 음극에서 환원되어 전지 특성을 저하시키는 금속 이온의 음극으로의 이동을 억제함으로써 전지 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0055] 본 발명의 다른 일 구현예는, 간단한 공정을 통해 상기와 같은 우수한 특성의 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0056] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막 및 그 제조방법을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막의 육안 관찰 사진 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

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

도 4는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 방전 용량 측정 데이터이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 수명 특성 측정 데이터이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 고온 수명 특성 측정 데이터이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 고온 수명 특성 측정 후, 이차 전지의 양극 표면의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 포함하는 이차 전지의 고온 수명 특성 측정 후, 음극 표면의 금속 이온 농도 측정 데이터이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에서 제조된 전기화학소자용 분리막을 리튬 망간 니켈 복합 산화물(LMNO 양극) 양극 활물질을 포함하는 이차 전지에 채용 후, 고온 수명 특성을 측정한 결과 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 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.

[0059] 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.

[0061] 본 발명의 일 구현예는, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 포함하는, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0062] 상기 제1 고분자 섬유들 간의 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)의 기공에 상기 무기나노입자가 3차원 밀집 충진 구조(super lattice)로 충진된 형태일 수 있다.

[0063] 이러한 전기화학소자용 분리막은, 상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 기공을 더 포함하며, 이들은 균일한 기공 구조를 포함하고 있다.

[0064] 이에, 이와 같은 균일한 기공 구조를 통해 이온이 이동할 수 있는 채널이 형성되어, 이온 전도도가 부여될 수 있다. 또한, 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자에 의해, 전기화학소자의 양극에서 용출된 니켈 이온, 망간 이온, 코발트 이온 등이 포획되어, 이들이 음극 표면에서 환원되어 전기화학소자의 전기적 특성을 저하시키는 문제를 해결할 수 있다.

[0065] 상기 제1 시트 내 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자 간에 위치하는 기공, 및 상기 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자와 상기 복수의 제1 고분자 섬유 간에 위치하는 균일한 기공 구조에서, 기공의 평균 직경은 0.001um 이상 10um 이하 일 수 있으며, 제1 시트 전체의 기공도는 제1 시트의 총부피 100부피%에 대하여, 10 부피% 이상 95 부피% 이하인 것일 수 있다.

[0066] 이러한 기공의 평균 직경은, 리튬 등의 이온이 이동하기에 적합한 크기의 기공이며, 상기와 같이 일반적인 폴리에틸렌(PE) 분리막 등의 다공성 고분자 막에 비해 높은 기공도를 가져, 이온 전도도가 더욱 향상되어, 전기화학소자의 전기적 특성 향상에 기여할 수 있다.

[0067] 또한, 기공도가 상기 범위 내인 경우, 전해질을 용이하게 흡수할 수 있는 동시에 이온의 이동도를 적절하게 조

절하여 적용되는 전기화학소자 성능 개선에 기여할 수 있다.

[0068] 상기 표면 기능기화된 무기나노입자의 표면 기능기는, 망간 이온 등의 양이온과 배위결합을 하여 이를 포획할 수 있는 비공유 전자쌍을 포함하고 있는 기능기면 모두 가능하며, 특별히 한정되지 않는다.

[0069] 예를 들면, 싸이올기 (-SH), 피리딘기 ($-RC_5H_4N$), 아민기 ($-NH_3$), 시아노기 (-CN), 설파이드기 ($-R_2S$), 삼플루오린화 인기 ($-PF_3$), 또는 이들의 조합과 같은 작용기가 무기나노입자 표면에 도입된 것일 수 있다.

[0070] 또한, 여기서 무기나노입자는 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 지르코니아(ZrO_2) 등이 될 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0071] 상기 무기나노입자의 평균 입경은, 0.001um 이상 1um 인 것일 수 있다. 상기 범위 내인 경우, 상기 무기나노입자가 제1 다공성 부직포 내 제1 고분자 섬유 사이의 기공에 균일하게 충진될 수 있어, 제1 시트 내 균일한 기공 구조가 형성될 수 있다. 또한, 후술되는 이중전기방사법에 의한 제조방법에서, 무기나노입자가 포함된 용액 내 무기나노입자의 분산성이 최대화될 수 있다.

[0072] 또한, 제1 시트 내 구성물질의 함량 측면에서, 상기 제1 시트의 상기 제1 다공성 부직포, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량 비율(제1 다공성 부직포 : 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자)은, 중량기준으로, 1:1 이상 1:5 이하인 것일 수 있다. 이러한 범위 내일 때, 상술한 제1 시트의 전체적인 구조가 달성될 수 있다.

[0073] 상기 제1 고분자 섬유는, 내열성 고분자일 수 있고, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드 (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), 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드 (polypropylene oxide, PPO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리스틸렌 (poly styene, PS), 폴리메틸메타크릴레이트 (poly(methylmetacrylate)), 폴리아크릴아미드 (polyacrylamide), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물인 것인 것일 수 있다. 다만 이에 한정하는 것은 아니다. 또한, 상기 제 1 고분자 섬유의 중량평균분자량(M_w)는 100000g/mol 이상 2000000g/mol 이하인 것일 수 있다.

[0074] 보다 구체적으로는, 양극에서 용출된 니켈 이온, 망간 이온, 코발트 이온 등을 포획할 수 있는 성질의 고분자 섬유를 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)와 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)을 혼입한 고분자 섬유를 사용할 수 있다. 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP)은 니켈 이온, 망간 이온, 코발트 이온 등을 포획하는 성질을 갖는 반면, 유기전해질 내에서 다소 불안정한 거동을 보인다. 여기에, 유기 전해질에서 안정한 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN)를 혼입하여, 유기 전해질 내에서 안정하면서도, 니켈이온, 망간 이온, 코발트 이온 등을 포획할 수 있는 성질을 가질 수 있다. 이 경우, 두 고분자 섬유의 혼입비는 중량 기준으로, 20:80 이상 80: 20 이하(PVP:PAN)인 것일 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0075] 이러한 제1 고분자 섬유의 평균 직경은 0.001um 이상 100um 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.1um 이상 10um 이하인 것일 수 있다. 상기 제1 고분자 섬유의 평균직경 범위 내에서 섬유간 형성된 기공은 무기나노입자의 충진이 용이하여, 균일한 기공구조를 갖는 막(제1 시트)의 제조가 가능하다. 이를 통해, 분리막 내의 전해질의 흡수 및 이온의 이동이 원활할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 제1 시트만을 포함하는 전기화학소자용 분리막의 경우, 그 두께는 1um 이상 100um 이하, 구체적으로는 5um 이상 30um 이하인 것일 수 있다. 두께가 상기 범위 내인 경우, 적용되는 전기화학소자의 에너지 밀도가 우수해질 수 있다.

[0078] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막은, 상기 제1 시트 상에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 더 포함할 수 있다.

[0079] 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.

[0080] 보다 구체적으로, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막은, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 제2 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에 충진된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0081] 이는, 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루는 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에, 전도성 물질이 충진되어, 3차원 충진 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.

[0082] 상기 제2 시트는 보다 구체적으로, 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유 표면에 전도성 물질이 위치할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 전도성 물질이 상기 제2 고분자 섬유 표면을 감싸는 형태로 위치할 수 있다. 이에, 상기 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유들 사이의 기공 구조가 유지될 수 있어, 이온 전도도가 확보될 수 있다. 나아가, 제2 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.

[0083] 또한 이 경우, 상기 제1 시트의 두께는 1um 이상 100um 이하, 구체적으로는 5um 이상 30um 이하일 수 있고, 상기 제2 시트의 두께는 1um 이상 20um 이하, 구체적으로는 1um 이상 10um 이하, 보다 구체적으로는 1um 이상 5um 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.

[0084] 상기 제2 시트 내 기공도는, 제2 시트의 총부피 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.

[0085] 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 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0086] 또한, 상기 제2 시트 내 기공의 평균 직경은 0.001um 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 부여 되지 못하는 문제가 발생할 수 있다.

[0087] 상기 제2 시트 내 복수의 제2 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 ㎛를 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.

[0088] 상기 전도성 물질의 평균 입경은, 0.001um 이상 10um 이하인 것일 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.

[0089] 다만, 10 ㎛를 초과하는 경우에는 상기 콜로이드 용액의 분산성이 적절히 유지되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 0.001 ㎛미만인 경우에는 입자의 크기가 지나치게 작아 취급하기 힘든 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 전도성 물질의 평균 직경을 한정하는 바이다.

[0091] 다른 한편, 상기 제2 시트 내 포함된 각 물질에 대한 상세한 설명은 아래와 같다.

[0092] 상기 복수의 제2 고분자 섬유는 불균일하게 집합되어 상기 다공성 부직포를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 상기 상기 복수의 제2 고분자 섬유를 이루는 고분자가 내열성 고분자일 경우 분리막의 열 안정성 확보에 유리하다.

[0093] 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드 (poly imide), 폴리아미드 (poly amide), 폴리술폰 (poly sulfonate), 폴리비닐리덴플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride), PVdF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리프로필렌 (poly propylene, PP), 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide, PEO), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone, PVP), 폴리아크릴산 (polyacrylate), 폴리비닐알코올 (polyvinyl alcohol), 아가로즈 (agarose), 나일론 6 (nylon 6), 폴리피롤 (polypyrrole), 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜) (poly(3,4-ethylenedioxithiophene)), 폴리아닐린 (polyaniline), 이들의 유도체 및 이들의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 제 2 고분자 섬유의 중량평균분자량(M_w)는 100000g/mol 이상 2000000g/mol 이하인 것일 수 있다.

[0094] 보다 구체적으로는 방향성 기능기 (aromatic functional group)을 포함한 고분자 섬유일 수 있다. 예를 들어, 폴리에터이미드 (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.

[0095] 상기 전도성 물질은, 전자 전도 네트워크를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0096] 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.

[0098] 본 발명의 다른 일 구현예는, 제1 고분자를 포함하는 제1 용액, 및 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제2 용액을 동시에 방사하는 제1 방사 단계; 상기 제1 방사 단계의 결과물을 압착하여, 복수의 제1 고분자 섬유를 포함하는 제1 다공성 부직포, 및 상기 제1 다공성 부직포 내 복수의 제1 고분자 섬유 간 기공에 충진된 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자를 포함하는 제1 시트를 수득하는, 제1 압착 단계를 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0099] 이는, 상기 제1 고분자를 포함하는 제1 용액 및 상기 표면 기능기화된 무기나노입자를 포함하는 제2 용액의 두 가지 용액을 동시에 분사하는 단순한 공정에 의하여, 전술한 바와 같이 우수한 특성의 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법이다. 상기 제2 용액은 표면 기능기화된 무기나노입자가 용매에 분산되어 있는 콜로이드 용액의 형태를 보인다.

[0100] 구체적으로, 상기 제1 용액을 제2 용액과 동시에 방사함으로써, 지지체의 역할을 하는 복수의 제1 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성되고, 상기 표면 기능기화된 무기나노입자의 충진에 의한 3차원 밀집 충진 구조를 형성될 수 있다.

[0101] 상기 제1 방사 단계는, 이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.

[0102] 상기 제1 용액 내 제1 고분자의 함량은, 상기 제1 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있으며, 상기 제1 용액 내 용매는, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 또는 이들의 혼합물인 것일 수 있다. 다만, 채용된 제1 고분자를 용해시킬 수 있는 용매이면 되고, 용매의 종류를 이에 한정하는 것은 아니다. 제1 고분자의 함량이 상기 범위 내인 경우, 이중전기방사 시 적절한 점도를 유지할 수 있고, 형성되는 섬유의 직경 및 물성을 조절하여 안정적인 고분자 다공성 부직포 섬유의 형성이 가능하다.

[0103] 상기 제2 용액 내, 표면 기능기화된(surface-functionalized) 무기나노입자의 함량은, 상기 제2 용액 총량 100중량%에 대하여, 1중량% 이상 50중량% 이하인 것일 수 있으며, 상기 제2 용액 내 용매는, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 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, 표면 기능기화된 무기나노입자의 분산이 가능한 용매이면 되고, 용매의 종류를 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 표면 기능기화된 무기나노입자의 함량이 상기 범위 내인 경우, 이를 포함하는 제2 용액의 농도를 적절히 조절하여, 이중전기방사법을 적용하여 효과적으로 고분자 다공성 부직포 섬유와의 복합구조를 형성할 수 있다.

[0104] 상기 제1 방사 단계에서, 상기 제1 용액의 방사 속도는 1㎕/min 이상 10㎕/min 이하인 것일 수 있고, 상기 제2 용액의 방사 속도는 30㎕/min 이상 80㎕/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.

[0105] 상기 제1 압착 단계; 에서, 압착은 분리막을 제조하기에 적합한 압착 방식이면 되고, 특정 방식에 한정되는 것은 아니다. 예시적으로, 롤 프레싱(Roll pressing)에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0106] 제1 시트 내 물질들의 구체적인 종류는 전술한 바와 같으므로 생략한다.

[0108] 상기 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법은, 상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 방사하는 제2 방사 단계; 및 상기 제2 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 제2 압착 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0109] 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.

[0110] 구체적으로, 상기 제2 방사 단계는, 상기 제1 압착 단계에서 얻어진 제1 시트 상에, 제2 고분자를 포함하는 제3 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 동시에 방사하는 것이고, 상기 제2 압착 단계;는, 상기 제2 방사 단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에 충진된 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.

[0111] 이는, 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 이루는 복수의 제2 고분자 섬유 간 기공에, 전도성 물질이 충진되어, 3차원 충진 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.

[0112] 보다 구체적으로, 상기 제2 압착 단계;는, 상기 제2 방사단계의 결과물을 압착하여, 상기 제1 시트 위에 위치하고, 복수의 제2 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포, 및 상기 제2 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유의 표면에 위치하는 전도성 물질을 포함하는 제2 시트를 형성시키는 것일 수 있다.

[0113] 나아가, 보다 더 구체적으로는, 상기 제2 압착 단계;에서 상기 전도성 물질이 상기 복수의 제2 고분자 섬유 표면을 감싸는 형태로 위치하도록 형성되는 것일 수 있다. 이에, 상기 다공성 부직포 내 복수의 제2 고분자 섬유들 사이의 기공 구조가 유지될 수 있어, 이온 전도도가 확보될 수 있다. 나아가, 제2 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.

[0114] 도 1은, 두 단계의 이중전기방사를 통한 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법 및 제조된 분리막의 모식도이다.

[0115] 이는, 상기 제1 시트 상에, 제2 고분자를 포함하는 제3 용액 및 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 동시에 분사하는 단순한 공정에 의하여, 전술한 바와 같이 우수한 특성의 분리막을 제조하는 방법에 해당된다. 상기 제4 용액은 전도성 물질이 용매 상에 분산되어 있는 콜로이드 용액의 형태를 보인다.

[0116] 구체적으로, 제1 시트 위에, 상기 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 상기 제2 고분자를 포함하는 제3 용액과 동시에 방사함으로써, 복수의 제2 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)를 형성함과 동시에, 상기 전도성 물질이 상기 복수의 제2 고분자 사이의 기공에 충진된 구조의 제2 시트를 형성할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 전도성 물질은 상기 제2 고분자의 표면을 감싸는 형태로 형성될 수 있다.

[0117] 상기 제1 시트 상에, 제2 고분자를 포함하는 제3 용액, 및 전도성 물질을 포함하는 제4 용액을 동시에 방사하는 방사 단계;는, 이중 전기 방사(electospinning), 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이

들의 조합을 통해 수행되는 것일 수 있다.

[0118] 상기 제3 용액 내 제2 고분자의 함량은, 상기 제3 용액 총량 100중량%에 대하여, 5중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있으며, 제3 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.

[0119] 제3 용액 내 제2 고분자의 함량이 30 중량%를 초과하는 경우 상기 제3 용액의 방사가 원활하지 않은 문제, 구체적으로, 상기 제3 용액이 방사되는 노즐의 끝에서 굳어져 방사가 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 5 중량% 미만인 경우에는 상기 제3 용액이 고르게 방사되지 못하고 비드(Bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다.

[0120] 상기 제4 용액 내 전도성 물질의 함량은, 상기 제4 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.01중량% 이상 30중량% 이하인 것일 수 있으며, 제4 용액의 용매는 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthalol), 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.

[0121] 제4 용액 내 전도성 물질의 함량이 30 중량%를 초과하는 경우 상기 제4 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.

[0122] 또한, 상기 방사 단계;에서, 상기 제3 용액의 방사 속도는 1㎕/min 이상 10㎕/min 이하인 것일 수 있고, 상기 제4 용액의 방사 속도는 30㎕/min 이상 80㎕/min 이하인 것일 수 있다. 상기 제3 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 제3 용액이 고르게 방사되지 못하여 비드(bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 제4 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 제4 용액이 균일하게 방사되지 못하고 커다란 방울 상태로 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

[0123] 제2 시트 내 물질의 구체적인 종류는 전술한 바와 같으므로 생략한다.

[0124] 상기 제2 압착단계;에서, 압착은 분리막을 제조하기에 적합한 압착 방식이면 되고, 특정 방식에 한정되는 것은 아니다. 예시적으로, 롤 프레싱(Roll pressing)에 의해 수행되는 것일 수 있다.

[0126] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[0127] 상기 전기 화학 소자는, 예시적으로, 리튬이차전지, 수퍼커패시터(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.

[0129] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0131] **제조예 : 원료 용액의 제조**

[0132] **제1 용액의 제조** 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone, PVP, 중량평균 분자량: 150000g/mol, Aldrich) 및 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile, PAN, 중량평균 분자량 : 1300000g/mol, Aldrich)을 디메틸아세트아마이드(N, N-dimethylacetamide, DMF)에 70℃에서 12시간 동안 용해시켜, 제1 용액을 제조하였다.

[0133] 상기 제1 용액 내 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 중량비는 1:1이고, 제1 용액 내 폴리비닐피롤리돈(PVP)과 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 합량은, 제1 용액 총량 100중량%에 대해 20중량%가 되도록 하였다.

[0134] **제2 용액의 제조** 먼저, 표면 기능기화(surface functionalized) 무기나노입자로서, SH-SiO_2를 (3-머캅도프로필)트리에톡시실레인((3-mercaptopropyl)triethoxysilane. MPTMS, Aldrich) 를 전구체로 하여, 졸-겔법으로 합성하였다.

[0135] 이후, 상기 합성된 SH-SiO_2를 아세톤, 및 n-부탄올이 7:3의 부피비로 혼합된 용매에 넣고 분산시켜, 콜로이드 용액 형태의 제2 용액을 제조하였다.

[0136] 상기 제2 용액 내 SH-SiO_2의 함량은, 제2 용액 총량 100중량%에 대해 5중량%가 되도록 하였다.

[0137] **제3 용액의 제조** 폴리에터이미드 (polyetherimide, PEI, 제품명: Ultem 1000)를 디메틸아세트아마이드(N, N-dimethylactamide, DMA) 및 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)가 1:1중량비로 혼합된 용매에 용해시켜 제3 용액을 제조하였다.

[0138] 상기 제3 용액 내 폴리에터미이드(PEI)의 함량은, 제3 용액 총량 100중량%에 대하여, 25중량%가 되도록 하였다.

[0139] **제4 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 제4 용액을 제조하였다.

[0140] 상기 제4 용액 내 카본나노튜브의 함량은, 제4 용액 총량 100중량%에 대하여, 0.5중량%가 되도록 하였다.

[0142] **실시예 1 : 전기화학소자용 분리막의 제조**

[0143] 상기 제1 용액 및 제2 용액을 전기 방사 장치(구입처: 나노엔씨)에 투입한 후, 상기 제1 용액의 분사 속도는 3.5㎕/min으로, 상기 제2 용액의 분사 속도는 50㎕/min으로 하여, 285분 동안 동시에 방사(이중 전기 방사)한 뒤, 롤 프레싱(구입처 : ㈜기배이앤티)하여 분리막을 제조하였다.(이하, 이를 '제1 시트'라 한다.) 상기 제1 시트의 두께는, 도 2b에서 확인할 수 있듯 약 25um이었다.

[0145] **실시예 2 : 전기화학소자용 분리막의 제조**

[0146] 상기와 동일한 전기 방사 장치를 이용하여, 상기 제1 시트 상에, 상기 제3 용액 및 제4 용액을 각각 분사속도 5㎕/min, 65㎕/min로 동시에 방사(이중 전기 방사)한 뒤, 롤 프레싱하여, 약 25um 두께의 제1 시트 상에 약 3um 두께의 제2 시트가 형성된 분리막을 수득하였다.(도 2b)

[0148] **실시예 3 : 리튬 이차 전지의 제작**

[0149] 상기 실시예 1에서 얻어진 분리막을 이용한 파우치형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0150] 양극으로는, 알루미늄(Al) 집전체 표면에 양극 혼합물 슬러리를 도포한 뒤, 롤 프레싱하여 활물질의 로딩이 약 7mg/cm^2 인 양극을 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리는, 양극 활물질로 Li-rich 층상계 양극활물질인 $4.9Li_2MnO_3 0.51LiNi_{0.37}Co_{0.24}Mn_{0.39}O_2$ 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.

[0151] 음극으로는 Li 금속을 사용하였다.

[0152] 전해질로는 유기용매(EC:DMC = 약 1:1(v:v))에 $LiPF_6$ 의 농도가 약 1 M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0153] 상기 양극 및 음극 사이에, 상기 실시예 1에서 얻어진 분리막을 배치하고, 상기 전해액을 주입하여 파우치형 이차 전지를 제조하였다.

[0155] **실시예 4 : 리튬 이차 전지의 제작**

[0156] 상기 실시예 2에서 얻어진 분리막을 이용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 3과 같은 방법으로 파우치형 이차 전지를 제조하였다.

[0158] **실시예 5 : 리튬 이차 전지의 제작**

[0159] 양극활물질 슬러리로, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 양극 활물질 85중량%, 도전재로 카본 블랙 7.5중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVdF) 7.5중량%를 용제인 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 첨가하여 슬러리 형태로 제조한 것을 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 4와 같은 방법으로 파우치형 이차 전지를 제조하였다.

[0161] **비교예 1**

[0162] 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분리막을 이용하여, 상기 실시예 2와 같은 방법으로 파우치형 이차전지를 제조하였다.

[0164] **비교예 2**

[0165] 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분리막을 이용하여, 상기 실시예 5와 같은 방법으로 파우치형 이차전지를 제조하였다.

[0167] **실험예 1 : 육안 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진 관찰**

[0169] 상기 실시예 2에서 제조된 분리막에 대하여, 육안관찰 및 SEM 사진(장치명 : S-4800, 제조사 : Hitachi) 관찰을 하였으며, 그 결과는 하기 도 2에 나타내었다.

[0170] 도 2의 a는 실시예 2의 제1 시트에 해당하는 SEM 사진으로 평균 직경 약 1.5 um인 다공성 부직포 내 고분자 섬유 (PAN/PVP nanofiber) 사이에 존재하는 평균 입경 약 1um 내지 100um의 수~수십um의 큰 기공들이 이 평균 입경이 약 1 um인, 싸이올기(-SH)로 표면 기능기화된 무기나노입자 (SH-silica)에 의해 완벽하게 충진 된 것을 볼 수 있다. 또한, 충진된 무기나노입자 간, 또는 무기나노입자와 다공성 부직포 내 고분자 섬유 간에 평균 직경이 약 100 nm인 균일한 기공이 형성됨을 알 수 있다. 또한, 상기 제1 시트 내의 기공도는 약 55 %이었다.

[0171] 도 2의 c는 실시예 2의 제2 시트에 해당하는 SEM 사진으로 평균 직경 약 1 um인 다공성 부직포 내 고분자 섬유 (PEI nanofiber)를 따라 카본나노튜브가 균일하게 감싼 형상을 볼 수 있다. 이것은 고분자 섬유(PEI) 와 카본나노튜브 사이의 상호작용에 의한 것으로, 제2 시트 내 평균 직경이 약 0.001um 이상 10um 이하 범위의 균일한 기공 구조가 유지되고 있음을 알 수 있다. 또한, 상기 제2 시트 내의 기공도는 약 75 %이었다.

[0172] 도 2의 b는 실시예 2의 외관 사진 및 분리막 단면을 관찰한 사진이다. 실시예 2의 분리막은 제1 시트와 제2 시트 두 가지 층으로 구성되어 있기 때문에 앞 뒤로 다른 색을 띠며, 매우 유연한 물성을 갖는다. 단면 사진에서 제 1시트의 다공성 부직포 내에 존재하는 큰 기공들이 무기나노입자에 의해 완벽하게 충진 되었으며, 도입된 무기나노입자에 인해 균일한 기공구조를 형성하는 것을 볼 수 있다. 제2 시트는 제1 시트에 비해 얇은 두께를 갖기 때문에 이온 전도를 방해하지 않으면서 우수한 전기전도성을 보여, 전기화학소자의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0173] 이중전기방사 기법 및 롤 프레싱을 활용하여 제조한 실시예 2의 경우에는 다공성 부직포 내 고분자 섬유와 무기나노입자가 혼성화되어 분리막을 형성하기 때문에, 분리막을 접었다 핀 후에도 무기나노입자가 탈리되지 않으며, 균일한 기공 구조를 유지되는 것을 확인 할 수 있다. 또한, 제1 시트와 제2 시트가 탈리 되지 않는 것을 확인 할 수 있다. (도 2 d 및 e)

[0175] **실험예 2 : 전지 특성 평가**

[0177] **(1) 방전 용량 측정**

[0178] 상기 비교예 1, 실시예 3, 및 실시예 4의 파우치형 이차 전지에 대하여 충전 전류 속도는 0.2C로 유지하고, 방전 전류 속도를 5.0C로 하였을 때 방전 거동에 대하여 도 3에 나타내었다. 또한, 방전 전류 속도를 0.2C 에서 10C까지 증가시키면서 방전 용량을 관찰한 결과를 도 4에 나타내었다.

[0179] 방전 전류 속도가 증가할수록 실시예 3, 및 4의 파우치형 이차 전지는 비교예 1 보다 높은 방전 용량을 보인다. 이는 실시예 3, 및 4의 파우치형 이차 전지에 각각 포함되는 실시예 1, 및 2의 분리막이 비교예 1에 들어가는 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 분리막보다 높은 기공도 및 균일한 기공 구조를 갖기 때문이다. 또한, 실시예 4의 파우치형 이차 전지가 가장 높은 방전 용량을 보이는 이유는 실시예 4에 포함되는 실시예 2의 분리막이 도입된 제2 시트로 인해 우수한 전자전도도 및 이온전도도를 갖기 때문이다.

[0180]

[0181] **(2) 수명 특성**

[0182] 상기 비교예 1, 실시예 3, 및 실시예 4의 파우치형 이차 전지에 대하여 충전 및 방전 전류 속도를 1.0C로 하여, 150 사이클 후의 방전 용량 결과를 관찰한 결과는 도 5에 나타내었다.

[0183] 실시예 4의 파우치형 이차 전지는 150 사이클 후에 가장 높은 방전 용량을 보인다. 이는 실시예 4의 이차 전지에 포함되는 실시예 2 분리막의 제1 시트에 의한 높은 기공도 및 균일한 기공구조와 제2 시트에 의한 우수한 전기전도성의 시너지 효과(synergistic effect) 때문이다.

[0185] **(3) 고온 수명 특성**

[0186] 상기 비교예 1 및 실시예 4의 파우치형 이차 전지에 대하여, 충전 및 방전 전류 속도를 1.0C로 하여, 고온 (60 ℃) 에서 50 사이클 후의 방전 용량 결과를 도 6에 나타내었다.

[0187] 실시예 4의 파우치형 이차 전지는 비교예 1의 이차 전지 보다 우수한 고온 수명 특성을 보인다. 이는 실시예 4에 포함되는 실시예 2 분리막의 기능성 다공성 부직포 내 고분자 섬유 (PAN/PVP nanofiber) 및 무기나노입자 (SH-silica) 때문이다.

[0188] 양극에서 용출되어 분리막을 거쳐 음극으로 이동 한 후, 음극에서 환원되어 전지 특성을 저하시키는 Mn 이온 등의 금속 이온을 기능성 다공성 부직포 섬유 및 표면 기능기화된 무기나노 입자를 통해 포획함으로써 고온 수명 특성을 향상 시켰다.

[0189] 구체적으로, Mn 이온 등의 금속 이온을 잡아줄 수 있는 PVP는 PAN과 혼입됨으로써 전해질 내 안정성이 확보될 수 있음과 동시에, 금속 이온을 포획할 수 있다. 또한 표면 기능기화된 무기나노 입자는 표면의 싸이올기(-SH)의 비공유 전자쌍이 금속 이온과 배위결합을 통해 금속 이온을 포획할 수 있다.

[0190]

[0191] 도 6에서 보인 고온 수명 특성 관찰 후, 양극의 표면의 SEM 사진(장치명 : S-4800, 제조사 : Hitachi) 관찰을 하였으며, 그 결과는 하기 도 7에 나타내었다.

[0192] 비교예 1에 포함된 양극 표면은 부산물에 의해 많이 오염이 된 반면, 실시예 4에 포함된 양극 표면은 상대적으로 깨끗한 표면이 관찰 된다.

[0193]

[0194] 또한, 도 6에서 보인 고온 수명 특성 관찰 후, 음극으로 이동한 금속 이온의 양을 ICP-MS (ELAN DRC-II, Perkin Elmer)을 통하여 분석하였으며, 그 결과는 하기 도 8에 나타내었다.

[0195] 실시예 4에 포함된 음극에서 비교예 1에 포함된 음극보다 적은 양의 금속이온이 검출 된 것을 확인할 수 있다. 이것은 실시예 4에 포함된 실시예 2의 분리막에서 기능성 다공성 부직포 섬유 및 표면 기능기화된 무기나노입자를 통해 양극에서 용출된 Mn^{2+} 등의 금속 이온을 포획하였기 때문이다.

[0197] (4) LMNO 양극에의 적용

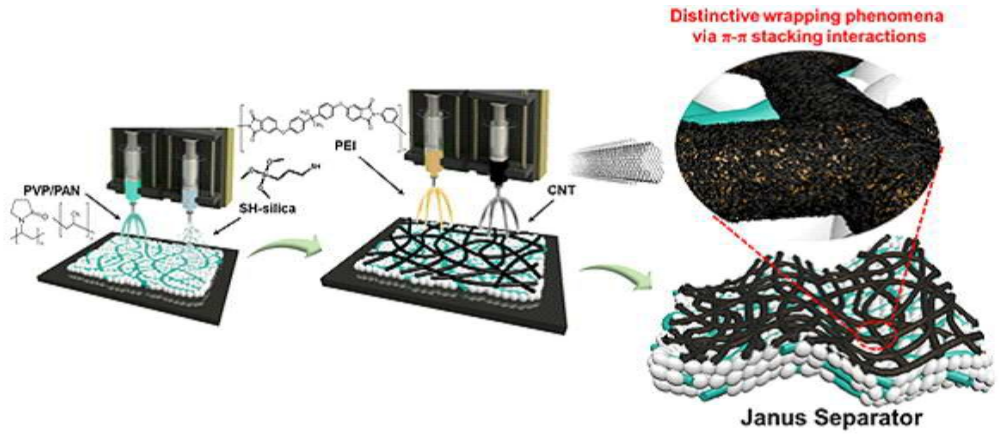
[0198] 상기 비교예 2 및 실시예 5의 파우치형 이차 전지에 대하여, 충전 및 방전 전류 속도를 1.0C로 하여, 고온 (55 ℃) 에서 100 사이클 후의 방전 용량 결과를 도 9에 나타내었다.

[0199] 실시예 5의 파우치형 이차 전지는 비교예 2의 이차 전지 보다 우수한 고온 수명 특성을 보인다. 이는 실시예 5에 포함되는 실시예 2 분리막의 기능성 다공성 부직포 섬유 (PAN/PVP nanofiber) 및 표면 기능기화된 무기나노 입자 (SH-silica) 때문이다. 양극에서 용출되어 분리막을 거쳐 음극으로 이동 한 후, 음극에서 환원되어 전지 특성을 저하시키는 금속 이온을 기능성 다공성 부직포 섬유 및 무기나노 입자를 통해 포획함으로써 고온 수명 특성을 향상 시켰다. 이를 통하여 실시예 2 분리막의 범용성을 확인할 수 있다.

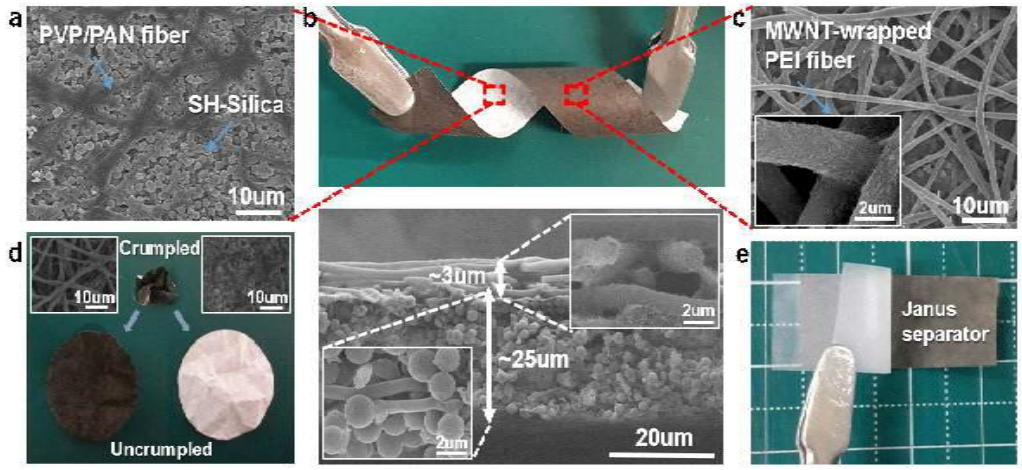
[0201] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

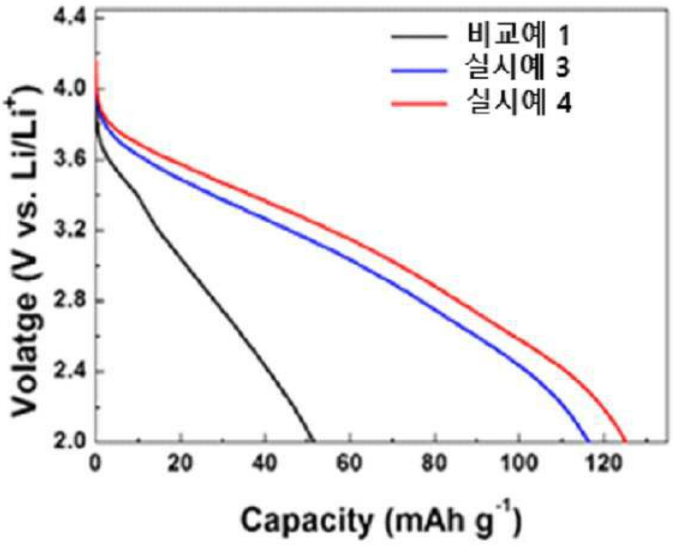
도면1



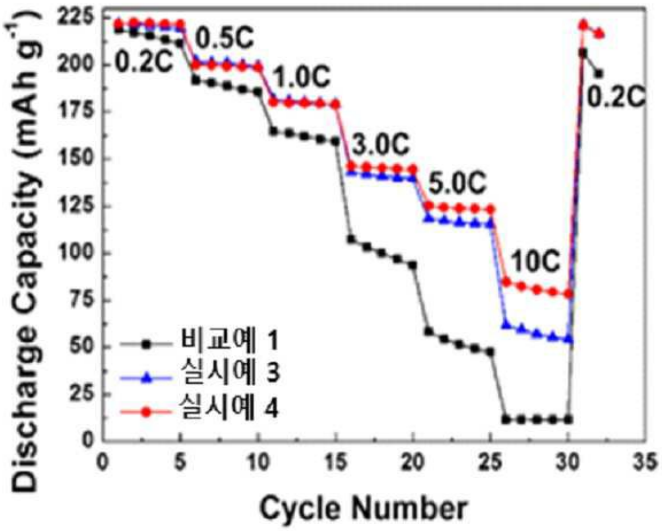
도면2



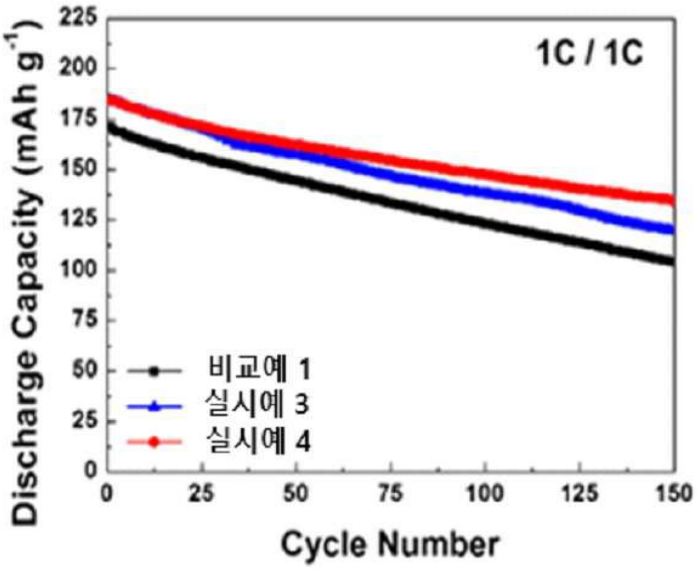
도면3


비교예 1
실시예 3
실시예 4
Volatge (V vs. Li/Li+)
Capacity (mAh g-1)
4.4
4.0
3.6
3.2
2.8
2.4
2.0
0
20
40
60
80
100
120

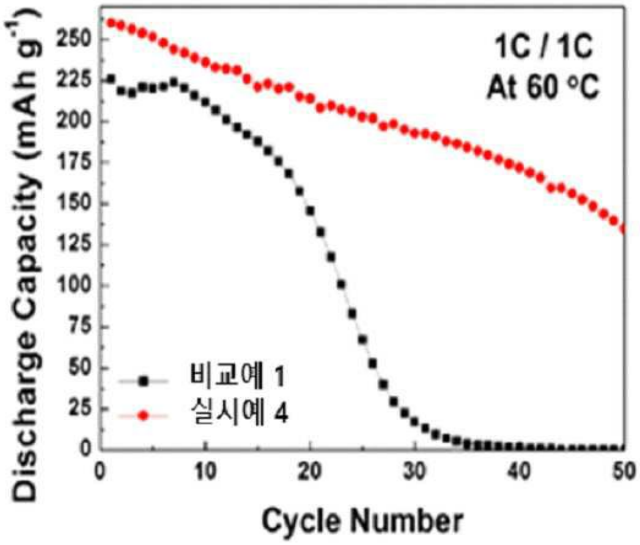
도면4


Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
0.2C
0.5C
1.0C
3.0C
5.0C
10C
0.2C
비교예 1
실시예 3
실시예 4
225
200
175
150
125
100
75
50
25
0
0
5
10
15
20
25
30
35

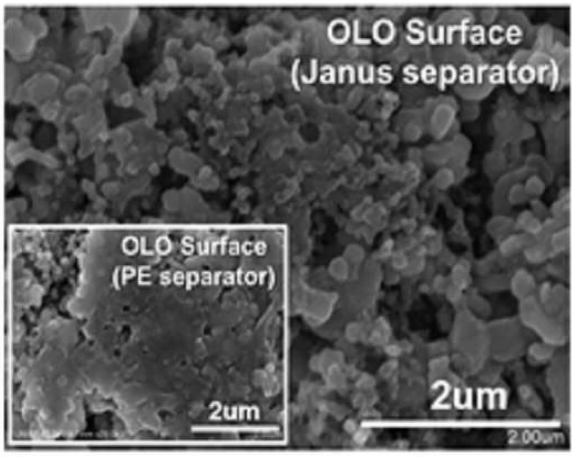
도면5


1C / 1C
Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
비교예 1
실시예 3
실시예 4
0
25
50
75
100
125
150
175
200
225

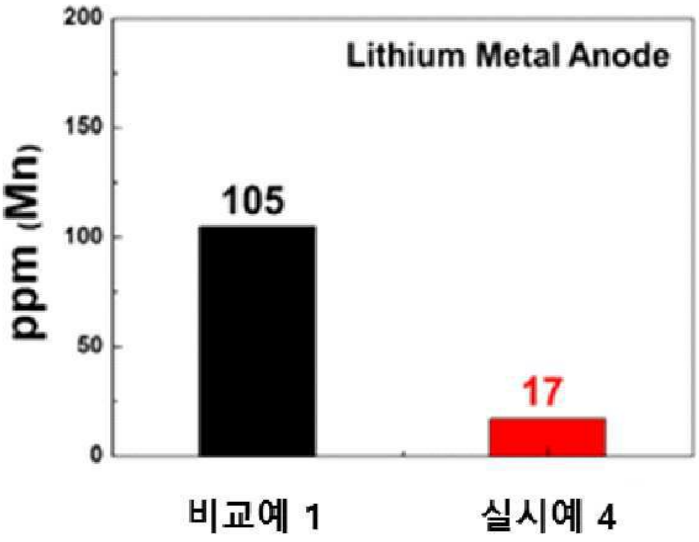
도면6


1C / 1C
At 60 °C
Discharge Capacity (mAh g-1)
Cycle Number
비교예 1
실시예 4
0
10
20
30
40
50
25
75
100
125
150
175
200
225
250

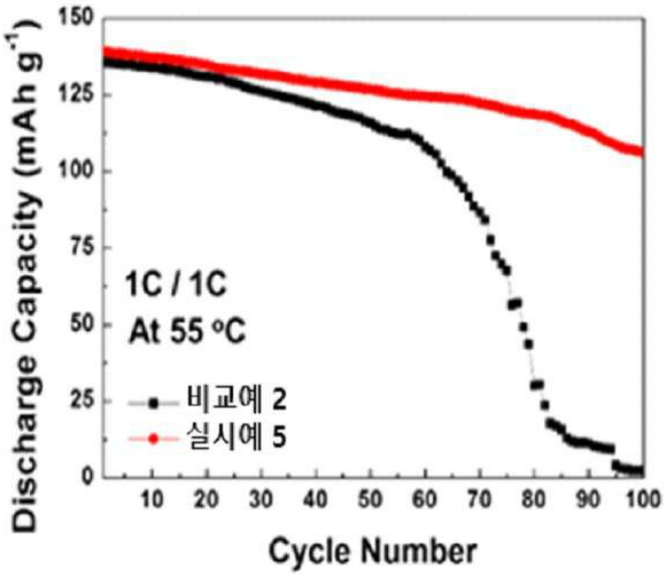
도면7


OLO Surface
(Janus separator)
OLO Surface
(PE separator)
2um
2um
2.00um

도면8


Lithium Metal Anode
ppm (Mn)
200
150
100
50
0
105
17
비교예 1
실시예 4

도면9


Discharge Capacity (mAh g-1)
150
125
100
75
50
25
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
Cycle Number
1C / 1C
At 55 °C
비교예 2
실시예 5