



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0068802
(43) 공개일자 2013년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-0136184

(22) 출원일자 2011년12월16일

심사청구일자 2011년12월16일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이용민

대전광역시 유성구 구암동 606-14

손봉기

대전광역시 서구 만년동 상아아파트 101동 306호

서명원

경상북도 안동시 안막동 신안 현대아파트 101동 906호

(74) 대리인

김종관, 권오식, 박창희

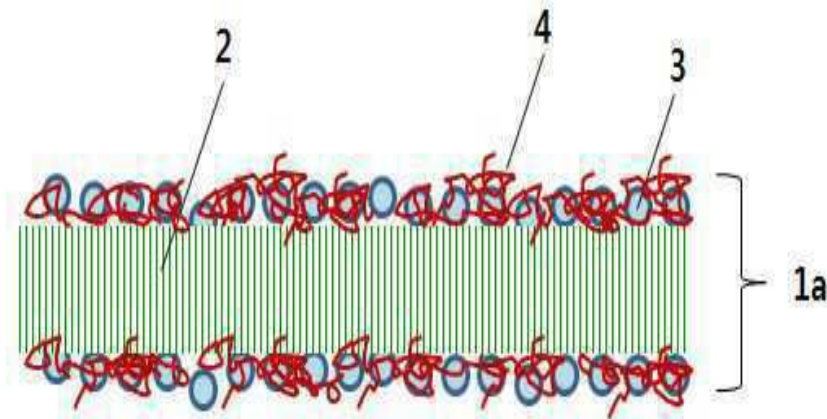
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본 발명은 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다. 보다 상세하게는 음이온고정화물질 도입에 따른 양이온전도도 및 전압안정성이 향상되고, 내열고분자 도입에 따른 세퍼레이터의 열적 안정성이 개선된 신규 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 09-017

부처명 교육과학기술부

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 차세대 리튬이차전지 핵심소재 개발

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2011.04.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 코팅층이 구비된 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음이온고정화물질은 IIIA족 원소를 포함한 무기물로서 비수계 전해액 내 음이온과 루이스산-루이스염기 상호 작용이 가능한 물질인

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 내열고분자는 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon), 폴리에테르설폰(polysthersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터.

청구항 4

제 1항에 있어서,

음이온고정화물질과 내열고분자의 중량비가 10:90 내지 99:1 인 세퍼레이터.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 기능성 코팅층의 기공 크기 및 기공도는 각각 0.01 내지 10 및 5 내지 95%인 세퍼레이터.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 기능성 코팅층의 두께는 1 내지 20 인 세퍼레이터.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막인 세퍼레이터.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리아미드(polyimide), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon), 폴리에테르설폰(polysthersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 2종 이상의 혼합물로 형성된 부직포인 세퍼레이터.

청구항 9

제 2항에 있어서,

상기 음이온고정화물질의 입자의 크기는 0.01 내지 10인 세퍼레이터.

청구항 10

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서,

상기 세퍼레이터가 제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 전기화학소자.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 음이온고정화물질 및 내열고분자를 코팅된 기능성 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 휴대전자기기 시장의 지속적 확대와 전기자동차 및 에너지저장장치 시장의 폭발적 성장에 대한 기대감으로 핵심 부품인 전기화학소자에 대한 관심이 급속히 높아지고 있다. 전기화학소자 중 가장 많이 적용되고 있는 소자가 이차전지로서, 작동전압, 에너지 및 출력 밀도 측면에서 리튬이차전지가 시장을 주도하고 있다. 리튬이차전지는 수계 전해액을 사용하는 납축전지, Ni-Cd, Ni-MH 등의 기존 이차전지에 비해 성능은 우수하지만, 비수계 전해액 사용에 따른 발화 및 폭발 등의 안전성 문제와 제조 공정이 까다로운 단점이 있다. 또한, 전기자동차와 에너지 저장장치 사용을 위해서는 고온신뢰성, 저온특성, 단가 등 해결되어야 할 문제가 다수 존재한다.

[0003] 비수계 전해액용 전기화학소자 설계에서 중요한 사항 중 하나는 비수계 전해액의 낮은 이온전도도를 극복하기 위해서 박막의 세퍼레이터를 사용해야 하는 것이다. 이를 위해 수계 전해액용 전기화학소자에서 사용되는 수백 마이크로미터 두께의 부직포가 아닌 수십 마이크로미터 두께의 미세 다공성 폴리올레핀계 세퍼레이터가 적용되고 있다. 미세 다공성 세퍼레이터는 폴리올레핀이라는 소재 특성과 연신을 포함하는 제조공정특성으로 인해 100 이상의 온도에서 극심한 열 수축 현상을 일어난다. 이 때, 양극과 음극의 내부 단락으로 인한 전지의 발화 및 폭발이 일어나게 된다.

[0004] 이와 같은 전기화학소자의 고온 안전성 문제를 해결하기 위하여, 대한민국 특허공개공보 제 10-2006-72065호, 제 10-2007-231호 등에서 다수의 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 된 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 이러한 세퍼레이터에서 있어서, 다공성 기재에 형성된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자들은 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 수행한다. 이로 인해 전기화학소자 과열시 다공성 기재가 열 수축되는 것을 억제하며, 다공성 기재가 손상되는 경우에도 양극과 음극이 직접 접촉하는 것을 방지한다.

[0005] 이와 같이 전기화학소자의 안전성 향상을 위하여 여러 가지 해결책이 제시되어 왔으나, 기존에 제시된 바인더

고분자 물질로는 고온에서 나노 무기물 입자들을 결착을 안정적으로 유지시키기 쉽지 않다. 따라서, 코팅층 도입 공정에 적용이 용이한 내열성 바인더 고분자 물질에 대한 개발이 지속적으로 요구되고 있다.

[0006] 또한, 코팅층 도입에 따른 전해질 영역의 저항 증가와 최근 양극 소재의 고전압화로 인해 신규 비수 전해액뿐만 아니라 기능성 세퍼레이터에 대한 개발 필요성이 크게 증대되고 있다. 대한민국 특허공개공보 제10-2007-80149호 등에 따르면 세퍼레이터 표면에 고분자형 음이온고분자물질을 도입하여 전해질의 양이온전도도, 전압안정성 등을 향상시킨 기능성 세퍼레이터가 제안되었다.

[0007] 이와 같이 전기화학소자용 세퍼레이터의 안전성 및 성능 향상을 위한 여러 가지 해결책이 제시되어 왔으나, 세퍼레이터의 열적 안정성뿐만 아니라 성능도 동시에 개선할 수 있는 신규 기능성 세퍼레이터의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 음이온고정화물질과 이를 고온에서도 잘 결착시킬 수 있는 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 달성하기 위하여 본 발명의 세퍼레이터는, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 음이온고정화물질 및 내열고분자가 동시에 포함된 코팅층을 구비된 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 음이온고정화물질은 IIIA족 원소를 포함한 무기물로서 비수계 전해액 내 음이온과 루이스산-루이스염기 상호 작용이 가능한 물질이면 사용할 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 음이온고정화물질로는 보론 옥사이드(B_2O_3), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 알루미늄 플루오라이드(AlF_3), 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$) 등의 무기물의 사용이 가능하다.

[0012] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 세퍼레이터의 열적 안정성 향상을 위해서 사용되는 내열고분자는 용융 온도가 200 이상이며 코팅 용매에 녹을 수 있어야 한다. 이러한 내열고분자 물질의 비제한적인 예로서 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon), 폴리에테르설폰(polysthersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 또는 이들의 혼합체 등이 있으며, 기타 내열성 엔지니어링 고분자를 제한 없이 사용할 수 있다.

[0013] 이와 같은 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재되어 리튬이차전지나 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따라 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터는 음이온고정화물질 도입에 따른 양이온전도도 및 전압안정성이 개선되고, 무기물 및 내열고분자 도입에 따른 열적안정성을 향상시킨다. 또한, 이를 포함한 전기화학소자의 경우 고온 성능 및 전지 안전성이 크게 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 2은 본 발명에서 다르게 제안하는 세퍼레이터를 개략적으로 도시한 단면도이다.

도 3은 본 발명의 실시예에 따라 제조된 세퍼레이터와 비교예에 따라 제조된 세퍼레이터의 고온 수치 안정성을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 본 발명과 본 발명의 동작상의 이점 및 본 발명의 실시에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 첨부 도면 및 첨부 도면에 기재된 내용을 참조하여야만 한다.
- [0017] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 설명함으로써, 본 발명을 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 설명하는 실시예에 한정되는 것이 아니다. 그리고, 본 발명을 명확하게 설명하기 위하여 설명과 관계없는 부분은 생략되며, 도면의 동일한 참조부호는 동일한 부재임을 나타낸다.
- [0018] 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, 본 발명에서 사용되는 수중 펌프 및 수처리 장치는 펌프와 복합금속촉매를 기반으로 하며, 전선을 포함하는 임의의 모든 소자를 다 포함한다.
- [0019] 이하, 본 발명을 상세히 설명하나, 본 발명의 범위는 이에 제한되지 않는다.
- [0020] 본 발명의 세퍼레이터는, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재에 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 음이온고정화물질 및 내열고분자가 동시에 포함된 기능성 코팅층이 구비된 것을 포함한다. 기능성 코팅층에 음이온고정화물질을 포함함으로써, 전해액내 리튬염의 해리도 및 음이온 고정화 효과로 인한 양이온전도도 및 전기화학적 안정성이 향상된다. 또한, 음이온고정화물질이 열적 안정성이 뛰어난 무기물 일 뿐만 아니라 내열고분자가 바인더로 사용되어 세퍼레이터의 고온 수지 안정성이 향상됨으로, 전기화학소자의 고온 안전성 향상에 기여한다.
- [0021] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 기능성 코팅층의 음이온고정화물질은 IIIA족 원소를 포함한 무기물로서 비수계 전해액 내 음이온과 루이스산-루이스염기 상호 작용이 가능한 물질이면 사용할 수 있다. 구체적인 음이온고정화물질로는 보론 옥사이드(B_2O_3), 알루미늄 옥사이드(Al_2O_3), 알루미늄 플루오라이드(AlF_3), 알루미늄 클로라이드($AlCl_3$) 등의 무기물을 단독 또는 이들 중 2종 이상 혼합하여 사용한다. 음이온고정화물질은 비수계 전해액 내 염의 음이온과 강한 상호작용을 통해, 염의 해리도를 증가시키고 음이온의 이동을 억제함으로써 전극의 전기화학반응에 필요한 양이온의 이동도인 양이온전도도를 크게 향상시킬 수 있다. 이는 전기화학소자의 고율 특성을 크게 향상시킬 수 있는 근거가 된다. 또한, 음이온의 전기화학적 산화분해반응을 억제하여 비수계 전해액의 전압 안정성을 개선함으로써, 고전압 구동이 필요한 전기화학소자에 적용이 가능하다.
- [0022] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 세퍼레이터의 열적 안정성 향상을 위해서 사용되는 내열고분자는 용융 온도가 200 이상이며 코팅 용매에 녹을 수 있어야 한다. 중량평균분자량이 100,000 ~1,000,000인 내열고분자 물질의 비제한적인 예로서 폴리이미드(polyimide), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon), 폴리에테르설폰(polysulfones), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 또는 이들의 혼합체 등이 있으며, 기타 내열성 엔지니어링 고분자를 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 기능성 코팅층의 음이온고정화물질 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 입경이 0.01 내지 10 범위인 것이 바람직하다. 0.01 미만인 경우 분산성이 저하되어 세퍼레이터의 물성을 조절하기가 용이하지 않고, 10를 초과하는 경우 기능성 코팅층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.
- [0024] 본 발명에 따라 세퍼레이터에 코팅된 기능성 코팅층의 음이온고정화물질과 내열고분자의 조성비는 예를 들어 10:90 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 50:50 내지 95:5이다. 음이온고정화물질과 내열고분자 바인더로 구성되는 기능성 코팅층의 두께는 특별한 제한은 없으나, 0.01 내지 20 범위가 바람직하다. 또한, 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 0.01 내지 10 범위가 바람직하며, 기공도는 5 내지 90% 범위가 바람직하다.
- [0025] 본 발명의 세퍼레이터의 기능성 코팅층 성분으로 전술한 음이온고정화물질 입자 및 내열고분자 이외에, 기타 첨

가제를 더 포함할 수 있다.

- [0026] 또한, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 기능성 코팅층이 형성되는 다공성 기재로는 통상적으로 전기화확소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다.
- [0027] 도 1을 참조하면, 본 발명의 세퍼레이터(1a)는 다공성 기재로서 폴리올레핀계 다공성 막(2)을 사용하고, 그 일면 또는 양면에 음이온고정화물질(3)과 내열고분자 바인더(4)로 이루어진 다공성 코팅층이 형성될 수 있다. 폴리올레핀계 다공성 막은 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [0028] 또한, 도 2를 참조하면, 본 발명의 세퍼레이터(1b)는 다공성 기재로서 부직포를 사용하고 그 일면 또는 양면에 음이온고정화물질(3)과 내열고분자 바인더(4)로 이루어진 다공성 코팅층이 형성될 수 있다. 부직포로는 전술한 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리아미드(polyimide), 폴리에틸렌테레프탈레이트
- [0029] (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketon), 폴리에테르설폰(polysthersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포인 것이 바람직하다.
- [0030] 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50가 바람직하고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 및 10 내지 95%인 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 따라 기능성 코팅층이 코팅된 세퍼레이터의 바람직한 제조방법을 아래에 예시하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 우선, 1) 내열고분자를 적절한 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조한다.
- [0033] 내열고분자를 혼합시킬 때 쓰이는 용매로는 끓는점 (boling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매를 용이하게 제거할 수 있기 때문이다. 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), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0034] 2) 제조된 고분자 용액에 음이온고정화물질을 첨가 및 분산시켜 무기물 입자 및 고분자 혼합물을 제조한다
- [0035] 고분자 용액에 음이온고정화물질을 첨가한 후, 음이온고정화물질 입자의 파쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 음이온고정화물질 입자의 입도는 상기에 언급된 바와 같이 0.001 내지 10기 바람직하다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 바람직하다.
- [0036] 음이온고정화물질 및 내열고분자로 구성되는 혼합물의 조성은 크게 제약이 없으나, 이에 따라 최종 제조되는 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터의 두께, 기공 크기 및 기공도를 조절할 수 있다.
- [0037] 3) 제조된 음이온고정화물질 및 내열고분자의 혼합물을 준비된 폴리올레핀 계열 세퍼레이터 기재상에 코팅하고 이후 건조함으로써, 본 발명의 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터를 얻을 수 있다.

- [0038] 이 때, 음이온고정화물질 및 내열고분자의 혼합물을 폴리올리핀 계열 세퍼레이터 기재상에 코팅하는 방법은 당 업계에 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 음이온고정화물질 및 내열고분자의 혼합물을 폴리올리핀 계열 세퍼레이터 기재상에 코팅시, 상기 세퍼레이터 기재의 양면 모두에 실시할 수 있으며 또한 한 면에만 선택적으로 실시할 수 있다.
- [0039] 상기와 같이 제조된 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터는 전기화학소자, 바람직하게는 리튬이차전지의 세퍼레이터로 사용할 수 있다. 특히, 코팅층 성분으로 액체 전해액 함침시 젤화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 세퍼레이터를 이용하여 전지를 조립한 수 전해액 주입에 의해 전해액과 고분자가 반응하여 겔형 유/무기 복합 전해질을 형성 할 수 있다.
- [0040] 또한, 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 본 발명의 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 및 전해액을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.
- [0041] 상기 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 2차 전지 중 리튬이차전지가 바람직하며, 이의 비제한적인 예로는 리튬금속이차전지, 리튬이온이차전지, 리튬폴리머이차전지 또는 리튬이온폴리머이차전지 등이 있다.
- [0042] 전기화학소자는 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면, 상기 전극과 세퍼레이터를 개재하여 조립하고, 이후 조립체에 전해액을 주입하여 제조한다.
- [0043] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염과 용매로 구성된다. 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^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마부티로락톤 (-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해또는 해리된 것이었으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0044] 이하, 실시예 및 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다음에 소개되는 실시예는 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명의 권리범위가 이에 한정되지는 아니한다.
- [0045]
- [0046] 실시예 1 (기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 제조)
- [0047] 기공도는 40%, 두께는 20인 폴리에틸렌 다공성 기재를 아세톤에 세척을 한 뒤 60의 진공오븐에서 6시간 이상 건조를 하여 준비하였다. 코팅용액은 음이온고정화물질인 평균입경이 500nm인 B_2O_3 과 중량평균분자량 150,000인 폴리이미드(polyimide)를 사용하였다. B_2O_3 / polyimide = 70 / 30 (중량%비)가 되도록 하여 80mL의 아세톤 첨가한 뒤 12시간 이상 볼밀(ball mill)법을 이용하여 분산시켰다.
- [0048] 이와 같이 제조된 코팅용액을 딥(dip) 코팅법을 이용하여 코팅두께가 약 3 정도로 조절하였다. 기공을 측정 장치(porosimeter)로 측정한 결과, 폴리에틸렌 다공성 기재에 함침 및 코팅된 활성층 내의 기공 크기 및 기공도는 각각 약0.5 및 약50% 였다.
- [0049] 실시예 2 (기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터 제조)

- [0050] B_2O_3 / polyimide = 90 / 10 (중량%비) 인 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 기공 크기 및 기공도는 각각 약0.4 및 55% 였다.
- [0051] 실시예 3 (리튬이차전지 제조)
- [0052] 양극 제조
- [0053] 양극 활물질로는 리튬코발트옥사이드($LiCoO_2$) 92 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF) 4 중량%에 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)을 활물질, 도전재 및 결합제의 2배 중량비로 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 15 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0054] 음극 제조
- [0055] 음극 활물질로 탄소 분말 85 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 8 중량%, 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF) 7 중량%에 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)을 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 음극 집전체인 두께가 20인 구리 박막에 도포 및 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- [0056] 전지 제조
- [0057] 상극 양극, 음극 및 실시예1 내지 2에서 제조된 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터를 스택킹(stack) 방식을 이용하여 단위 전지를 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트($LiPF_6$)이 용해된 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (EC/DEC=1:2, 부피비)계 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0058]
- [0059] 비교예 1
- [0060] 기공도는 40%, 두께는 20인 폴리에틸렌 다공성 기재를 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터의 성능 평가시 비교군으로 사용하였다.
- [0061] 비교예 2
- [0062] 음이온고정화물질 대신에 평균입경이 450nm의 SiO_2 을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0063] 실험예 1 (이온전도도, 양이온수율 측정)
- [0064] 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 아르곤 분위기의 글로브 박스내로 옮겨 1M의 리튬헥사플로로포스페이트($LiPF_6$)이 용해된 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트 (EC/DEC=1:2, 부피비)계 전해액에 함침

시킨 후, 두 개의 스테인레스 스틸 전극사이에 접촉시켜 폴리에틸렌이 코팅된 알루미늄 포장재로 밀봉한 다음 이온전도도를 측정하였다. 그결과 양이온수율 및 양이온전도도에서 본 발명의 분리막을 이용하는 경우 매우 우수한 성능을 나타내었다.

표 1.

구분	이온전도도 (mS/cm)	양이온수율	양이온전도도 (mS/cm)
실시예 1	0.53	0.34	0.18
실시예 2	0.59	0.45	0.27
비교예 1	0.51	0.20	0.10
비교예 2	0.54	0.21	0.11

실험예 2 (전압안정성)

음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터(실시예 1과 2)와 비교예 1과 2의 세퍼레이터를 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF₆)이 용해된 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트(EC/DEC=1:2, 부피비)계 전해액에 함침시킨 후, SUS/리튬 전지를 만들어서 전기화학적 안정성을 평가하였다. 기준전극으로는 리튬 전극을 작업 전극으로 SUS를 선택하여, 0V에서 7V까지 2mV/sec의 속도로 전압을 인가하여 그 결과를 나타내었다. 본 발명의 분리막을 가지는 전지의 경우 매우우수한 전압안정성을 나타내었다.

표 2.

구분	전압안정성 (V vs. Li ⁺ /Li)
실시예 1	5.0
실시예 2	5.3
비교예 1	4.5
비교예 2	4.5

실험예 3 (열적안정성)

음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터를 제조한 실시예 1, 실시예 2와 비교예 1과 2의 세퍼레이터를 일정한 크기인 3 x 3 cm² 로 자른 뒤 140 오븐에 30분간 넣은 뒤 열수축률을 관찰하였다. 그 결과 본 발명에 따른 분리막의 열수축율이 현저히 감소함을 확인하였다.

실험예 4 (리튬이차전지의 성능 평가)

본 발명에서 제조된 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터를 포함하는 리튬이차전지의 율별특성을 평가하기 위하여, 하기와 같이 수행하였다. 실시예 1 내지 2에서 제조된 음이온고정화물질 및 내열고분자가 포함된 기능성 코팅층이 구비된 세퍼레이터와 비교예 1과 2의 세퍼레이터를 전지용량이 3mAh인 단위 전지를 만들었다. 충전 속도는 0.2C로 고정하고, 각 전지들을 0.5C, 5C, 10C의 방전 속도로 사이클링을 하였으며, 이들의 방전 용량을 율별특성별로 도식하여 하기 표1에 기재하였다. 그 결과 본 발명에 따르는 분리막을 이용한 전지의 경우 매우 우수한 용량유지율을 보여주었다.

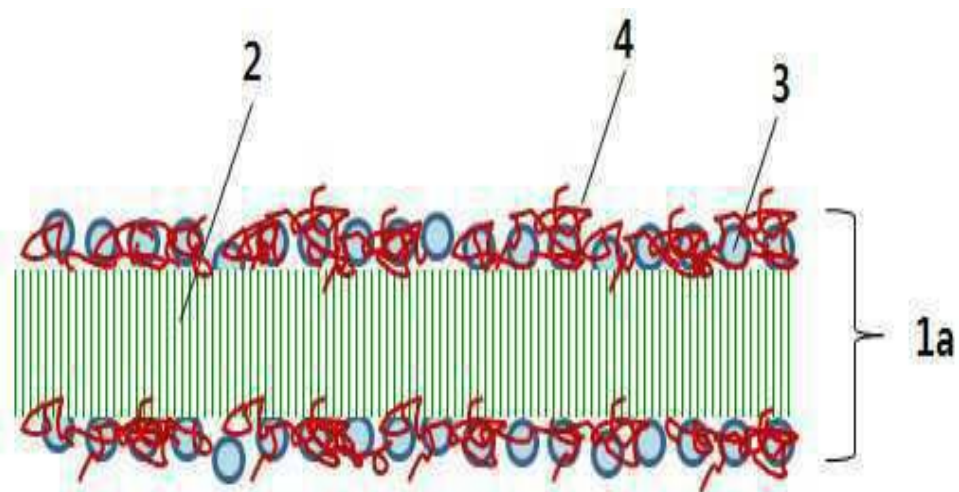
[0076] 표3

전지 방전속도	용량 유지율		
	0.5C	5C	10C
실시예 1	100%	95%	70%
실시예 2	100%	97%	85%
비교예 1	100%	85%	30%
비교예 2	100%	87%	35%

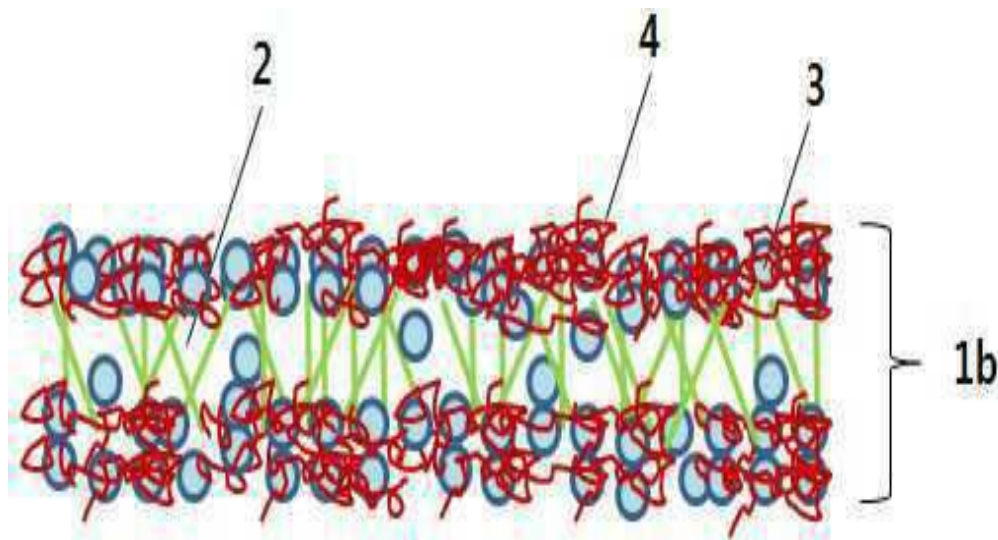
[0077]

도면

도면1



도면2



도면3

