



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098846
(43) 공개일자 2018년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0025490
(22) 출원일자 2017년02월27일
심사청구일자 2017년02월27일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이경진
대전광역시 유성구 어은로 57, 101동 401호(어은
동, 한빛아파트)
김효진
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 503동 1701호(
전민동, 엑스포아파트)
(74) 대리인
유철현

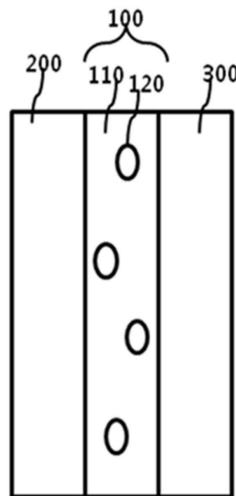
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 다공성 복합 분리막, 이를 포함하는 이차전지 및 상기 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 양극, 음극을 포함하는 이차전지에 적용되고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막에 관한 것이다. 본 발명의 실시예에 따른 다공성 복합 분리막은 기공이 형성된 다공성 기재와, 상기 다공성 기재의 표면을 코팅하는 고분자 기재를 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415145934

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지인력양성(에특)

연구과제명 미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙

기 여 율 1/1

주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2017.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극을 포함하는 이차전지에 적용되고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막에 있어서,

기공이 형성된 다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 표면을 코팅하는 고분자 기재를 포함하는 다공성 복합 분리막.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 기공은 상기 고분자 기재에 의해 일부가 폐쇄된 다공성 복합 분리막.

청구항 3

제2 항에 있어서,

상기 고분자 기재는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로겐화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어진 다공성 복합 분리막.

청구항 4

제3 항에 있어서,

상기 고분자 기재는 상기 고분자 물질을 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 상기 다공성 기재의 표면에 코팅된 다공성 복합 분리막.

청구항 5

제3 항에 있어서,

상기 이차전지의 온도가 상승하면 상기 고분자 기재가 용융되어, 상기 기공이 전부 폐쇄되는 다공성 복합 분리막.

청구항 6

제1 항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리알릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고폴리머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합

물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포인 다공성 복합 분리막.

청구항 7

이차전지에 적용되는 다공성 복합 분리막의 제조방법에 있어서,

기공이 형성된 다공성 기재를 제공하는 단계; 및

상기 다공성 기재 상에 고분자 물질을 코팅하여 상기 다공성 기재 상에 고분자 기재를 형성하는 단계;를 포함하는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 8

제7 항에 있어서,

상기 고분자 물질은 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어진 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 9

제8 항에 있어서,

상기 고분자 물질의 코팅은 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 이루어지는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 10

제8 항에 있어서,

상기 고분자 기재를 형성하는 단계는, 상기 다공성 기재 상에 고분자 중합을 유도하는 개시제를 증착하는 것을 포함하는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 11

제10 항에 있어서,

상기 개시제와 상기 고분자 물질의 단량체를 이용하여 상기 다공성 기재 상에서 상기 단량체를 중합하여 상기 고분자 물질이 상기 다공성 기재 상에 코팅되는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 12

제11 항에 있어서,

상기 고분자 물질이 상기 다공성 기재의 표면에 코팅될때, 상기 기공의 크기가 조절되는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 13

제12 항에 있어서,

상기 기공은 상기 고분자 물질에 의해 일부가 폐쇄되는 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 14

제10 항에 있어서,

상기 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸

퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, 하이드로젠 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), AIBN(2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일물 또는 2종 이상의 혼합물인 다공성 복합 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제7 항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고티머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포인 다공성 복합 분리막의 제조방법.

청구항 16

양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막을 포함하는 이차전지에 있어서,

상기 다공성 복합 분리막은,

기공이 형성된 다공성 기재와,

상기 다공성 기재의 표면을 코팅하는 고분자 기재를 포함하는 이차전지.

청구항 17

제16 항에 있어서,

상기 기공은 상기 고분자 기재에 의해 일부가 폐쇄된 이차전지.

청구항 18

제17 항에 있어서,

상기 고분자 기재는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어진 이차전지.

청구항 19

제18 항에 있어서,

상기 고분자 기재는 상기 고분자 물질을 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 상기 다공성 기재의 표면에 코팅된 이차전지.

청구항 20

제16 항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르

(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고티머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포인 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 복합 분리막, 이를 포함하는 이차전지 및 상기 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 다공성 기재의 기공의 크기를 비교적 간단한 방법으로 조절함으로써, 고출력과 고안전성의 다공성 복합 분리막 등에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학 소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 리튬 이차전지와 같은 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

[0003] 상기 리튬 이차전지는 전극조립체의 구조에 따라 분류될 수 있는데, 그 대표적인 예로 긴 시트형의 양극들과 음극들을 분리막이 개재된 상태에서 권취된 셀리-롤(권취형) 전극조립체, 소정 크기의 단위로 절취한 다수의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 순차적으로 적층된 스택형(적층형) 전극조립체, 소정 단위의 양극과 음극들을 분리막을 개재한 상태로 적층한 바이셀(Bi-cell) 또는 풀셀(Full cell)들을 분리막 시트로 권취된 스택/폴딩형 전극조립체 등을 들 수 있다.

[0004] 한편, 전극조립체 성분에 있어서, 분리막은 음극과 양극 사이의 물리적인 접촉을 방지하는 동시에 기공을 통하여 리튬 이온을 통과시키는 역할을 하는 것으로, 그 자체로서는 충·방전시 전기화학적 반응에 참여하지는 않지만, 공극율, 친수성, 재질 등에 따라 전지의 싸이클 성능 및 안전성에 큰 영향을 미칠 수 있다.

선행기술문헌

[0005] 공개특허공보 제10-2015-0050328호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명자들은 고출력 리튬이온 전지의 안전성 개선을 위하여 다공성 복합 분리막 상에 세라믹과 같은 무기물을 코팅하는 방식들을 개선하기 위해 노력하였다. 세라믹과 같은 무기물을 코팅하는 경우 다공성 복합 분리막이 두꺼워져 제조된 전지 자체의 성능에 영향을 줄 수 있어 이를 개선하는 발명을 하였다.

[0007] 따라서 본 발명의 목적은 다공성 복합 분리막의 두께를 증가시키지 않으면서도, 이차전지의 고출력 및 고안전성을 담보할 수 있는 다공성 복합 분리막, 이를 포함하는 이차전지 및 상기 분리막의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적 및 이점은 하기의 발명의 상세한 설명, 청구범위 및 도면에 의해 보다 명확하게 된다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 양극, 음극을 포함하는 이차전지에 적용되고, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막은, 기공이 형성된 다공성 기재와, 상기 다공성 기재의 표면을 코팅하는 고분자 기재를 포함할 수 있다.

[0010] 상기 기공은 상기 고분자 기재에 의해 일부가 폐쇄될 수 있다.

- [0011] 상기 고분자 기재는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어질 수 있다.
- [0012] 상기 고분자 기재는 상기 고분자 물질을 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 상기 다공성 기재의 표면에 코팅될 수 있다.
- [0013] 상기 이차전지의 온도가 상승하면 상기 고분자 기재가 용융되어, 상기 기공이 전부 폐쇄될 수 있다.
- [0014] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고티머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포일 수 있다.
- [0015] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차전지에 적용되는 다공성 복합 분리막의 제조방법은, 기공이 형성된 다공성 기재를 제공하는 단계와, 상기 다공성 기재 상에 고분자 물질을 코팅하여 상기 다공성 기재 상에 고분자 기재를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 고분자 물질은 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어질 수 있다.
- [0017] 상기 고분자 물질의 코팅은 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 이루어질 수 있다.
- [0018] 상기 고분자 기재를 형성하는 단계는, 상기 다공성 기재 상에 고분자 중합을 유도하는 개시제를 증착하는 것을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 개시제와 상기 고분자 물질의 단량체를 이용하여 상기 다공성 기재 상에서 상기 단량체를 중합하여 상기 고분자 물질이 상기 다공성 기재 상에 코팅될 수 있다.
- [0020] 상기 고분자 물질이 상기 다공성 기재의 표면에 코팅될때, 상기 기공의 크기가 조절될 수 있다.
- [0021] 상기 기공은 상기 고분자 물질에 의해 일부가 폐쇄될 수 있다.
- [0022] 상기 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, 하이드로젠 퍼옥사이드, 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), AIBN(2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일물 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0023] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리

에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고틀리머(cyclic lefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포일 수 있다.

[0024] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막을 포함하는 이차전지는, 상기 다공성 복합 분리막이 기공이 형성된 다공성 기재와, 상기 다공성 기재의 표면을 코팅하는 고분자 기재를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 기공은 상기 고분자 기재에 의해 일부가 폐쇄될 수 있다.

[0026] 상기 고분자 기재는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체인 고분자 물질로 이루어질 수 있다.

[0027] 상기 고분자 기재는 상기 고분자 물질을 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의해 상기 다공성 기재의 표면에 코팅될 수 있다.

[0028] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고틀리머(cyclic lefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포일 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 의한 경우, 다공성 복합 분리막의 두께를 증가시키지 않으면서도, 이차전지의 고출력 및 고안전성을 담보할 수 있는 다공성 복합 분리막, 이를 포함하는 이차전지 및 상기 분리막의 제조방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 이차전지의 단면도이다.

도 2는 다공성 복합 분리막의 제조방법을 나타낸 순서도이다.

도 3은 다공성 복합 분리막의 제조과정을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따라 제조된 다공성 복합 분리막의 사진이다.

도 5는 본 발명에 따라 제조된 다공성 복합 분리막의 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 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 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상

세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

- [0032] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0033] 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. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.
- [0035] 이하, 본 발명의 실시예들에 따른 다공성 복합 분리막, 이의 제조방법 및 이를 적용한 이차전지를 설명한다.
- [0036] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 다공성 복합 분리막 및 이를 적용한 이차전지가 나타나 있다. 이차전지(10)는 양극(200), 음극(300)을 포함하고, 양극(200)과 음극(300) 사이에 위치하는 다공성 복합 분리막(100)을 포함할 수 있다.
- [0037] 양극(200)은 양극 활물질을 양극 전류집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 양극 활물질로는 종래 전기화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 비제한적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_2\text{-ZNiZO}_4$, $\text{LiMn}_2\text{-ZCoZO}_4$ (여기서, $0 < Z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 및 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 양극 전류집전체로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 사용할 수 있다.
- [0038] 음극(300)은 음극 활물질을 음극 전류집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 음극 활물질은 예컨대 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$)의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다. 한편, 음극 전류집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 전극과 분리막 사이에 삽입될 수 있는 전해질은 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^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 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.
- [0040] 상기 전해질의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 본 발명의 분리막을 전지에 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [0041] 계속해서, 양극(200)과 음극(300) 사이에 다공성 복합 분리막(100)은 기공(120)이 형성된 다공성 기재(110)와 다공성 기재(110)의 표면을 코팅하는 고분자 기재(도 3의 115 참조)를 포함할 수 있다.
- [0042] 다공성 기재(110)는 양극(200)과 음극(300)의 단락을 방지하여, 이차전지의 성능저하를 방지하여야 한다. 또한, 다공성 기재(110)에 형성된 기공(120)은 전해질의 이동을 가능하게 한다.
- [0043] 다공성 기재(110)는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르

(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고티머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 셀룰로오스계 재질 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포 등을 사용할 수 있다.

[0044] 다공성 기재(110)의 제조에 사용 가능한 방사방법으로는 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning) 이외에 일반적인 전기방사(electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electrobrown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.

[0045] 다공성 기재(110)의 표면 상에 고분자 기재(115)가 코팅되어 있다. 고분자 기재(115)는 다공성 기재(110)에 형성된 기공(120)의 일부를 폐쇄한다. 즉, 기공(120)은 고분자 기재(115)에 의해 일부가 폐쇄된다. 기공(120)이 일부 폐쇄됨에 따라 양극(200)과 음극(300)의 단락을 효과적으로 방지할 수 있다.

[0046] 이러한, 고분자 기재(115)는 고분자 물질로 형성될 수 있다. 고분자 기재(115)는 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리부틸렌(polybutylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리옥시에틸렌 또는 폴리옥시프로필렌으로부터 선택되는 1종 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 조합물; 또는 (메타)아크릴레이트계 화합물, (메타)아크릴로니트릴계 화합물, (메타)아크릴산계 화합물, (메타)아크릴아미드계 화합물, 방향족 탄화수소 화합물, 스티렌계 화합물, 할로젠화 비닐계 화합물, 부타디엔계 화합물, 올레핀계 화합물, 아세트알데히드, 포름알데히드, 우레탄계 화합물, 우레아계 화합물, 비닐알코올계 화합물, 비닐산계 화합물 및 아미드계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 또는 공중합체일 수 있다.

[0047] 다공성 기재(110)의 표면에 고분자 기재(115)를 코팅시키는 방법으로는 화학적 코팅방법 또는 물리적 코팅방법이 있다. 이 화학적 코팅방법에는 비제한적으로 촉매를 이용한 촉매 중합법과 같은 중합법, 다공성 기재(110)의 표면 처리에 의한 고분자의 결합 방법, 화학적 기상 성장법(chemical vapor deposition, CVD)과 같은 화학적 침착(chemical deposition) 등이 있다. 한편, 물리적 코팅방법으로는 다공성 기재(110)의 표면에 고분자를 코팅하는 통상적 코팅 방법, 예컨대 용융방사 코팅, 용액방사 코팅 또는 전기방사 코팅, 열 용착에 의한 고분자의 결합 방법, 또는 물리적 기상 성장법(physical vapor deposition, PVD)과 같은 물리적 침착(physical deposition) 등이 있을 수 있지만 이에 국한되지 않는다.

[0048] 한편, 다공성 기재(110)가 셀룰로오스계 재질의 부직포로 형성될 경우, 다공성 기재(110)가 셧다운(shutdown)기능을 갖지 못 할 수 있다. 이때, 다공성 기재(110) 상의 고분자 기재(115)가 용융되어 기공(120)을 폐쇄시켜 이차전지의 폭발이나 급격한 온도 상승을 방지한다. 즉, 이차전지(10)가 국부적인 급격한 이온 운동으로 발열이 이루어지거나 다공성 복합 분리막(100) 전체적으로 셧다운 온도에 도달하는 경우, 다공성 기재(110) 상의 고분자 기재(120)이 용융되어, 다공성 기재(110)의 기공(120)이 고분자 기재(120)로 전부 폐쇄되는 셧다운(shutdown)이 이루어질 수 있다.

[0049] 계속해서, 도 1 내지 도 3을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 복합 분리막의 제조방법을 설명한다.

[0050] 먼저, 기공(120)이 형성된 다공성 기재(110)를 제공한다(S10). 다공성 기재(110)는 상술한 다공성 기재(110)와 실질적으로 동일한 것으로, 반복되는 설명은 생략한다.

[0051] 계속해서, 제공된 다공성 기재(110) 상에 고분자 물질을 코팅하여 다공성 기재(110) 상에 고분자 기재(115)를 형성한다(S20). 다공성 기재(110) 상에 고분자 기재(115)를 형성하는 것은 다음과 같다.

[0052] 제공된 다공성 기재(110)를 진공챔버에 인입시킨다. 진공챔버에 인입된 다공성 기재(110)에 대향하도록 증착물질을 배치한다. 다공성 기재(110) 상에 고분자 기재를 형성하기 위해, 다공성 기재(110) 상에서 고분자 중합을 유도한다. 이를 위해, 다공성 기재(110) 상에 고분자 중합을 유도하는 개시제(111)를 증착시킨다. 증착은 진공챔버 내에서 이루어지며, 70℃ 내지 100℃의 온도 분위기에서 수행될 수 있다.

[0053] 고분자 중합을 유도하는 개시제는 벤조일 퍼옥사이드, 아세틸 퍼옥사이드, 디라우릴 퍼옥사이드, 디-tert-부틸 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트, 큐밀 하이드로퍼옥사이드, 하이드로젠 퍼옥사이드, 2,2'-아조

비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), AIBN(2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일물 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0054] 계속해서, 다공성 기재(110)의 표면 상에 개시제(111)를 증착시킨 후, 상술한 고분자 물질의 단량체(112)를 챔버내에 인입시켜, 단량체(112)를 기상(氣相)화하여, 개시제(111)가 증착된 다공성 기재(110)의 표면상으로 단량체(112)를 확산시킨다.

[0055] 다공성 기재(110)의 표면 상의 개시제(111)에 의해, 단량체(112)가 다공성 기재(110) 상에서 중합된다. 이에 의해, 다공성 기재(110) 상에서 고분자 물질이 합성되는데, 합성과 동시에 다공성 기재(110)의 표면을 코팅하는 고분자 기재(115)가 형성된다.

[0056] 한편, 고분자 기재(115)가 다공성 기재(110)의 표면을 코팅함과 동시에, 다공성 기재(110)에 형성된 기공(120)의 일부가 고분자 기재(115)에 의해 폐쇄된다. 즉, 다공성 기재(110)에서 중합되는 고분자 물질에 의해 기공(120)의 일부가 폐쇄된다. 정리하면, 고분자 기재(115)가 다공성 기재(110)의 표면을 코팅함과 동시에, 고분자 기재(115)에 의해 기공(120)의 크기가 조절될 수 있다. 기공(120)의 크기는 중합되는 고분자 물질의 양, 챔버내 반응시간 등에 의해 임의적으로 조절될 수 있다.

[0057] 상술한 단계에 의해, 높은 기공도와 우수한 기계적 물성 및 낮은 열 수축률을 갖는 다공성 복합 분리막(100)이 제조될 수 있다. 또한, 전지효율이 높은 리튬 이차전지를 제조하는데 유용하게 사용될 수 있다.

[0058] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의해 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0060] 실시예: 다공성 복합 분리막의 제조

[0061] 셀룰로오스계 부직포인 다공성 기재를 진공챔버에 인입시키고, 챔버내 온도를 80℃로 하였다. 계속해서, 개시제로 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile) 0.06ml를 사용하였다. 화학적 기상증착법(chemical vapor deposition, CVD)을 이용하여 챔버 내에서, 상기 개시제를 다공성 기재 상에 증착 시켰다. 계속해서, 80℃의 온도 분위기에서 아크릴로나이트릴 0.06ml를 CVD 방법으로 개시제에 의해 다공성 기재 상에 폴리아크릴로나이트릴을 중합하였다. 이에 의해, 최종적으로 다공성 복합 분리막을 제조하였다.

[0063] 비교예: 폴리아크릴로나이트릴을 코팅하지 않음

[0064] 다공성 기재 상에 폴리아크릴로나이트릴을 코팅하지 않은 다공성 복합 분리막을 준비하였다.

[0066] 도 4 및 도 5를 참조하면, 다공성 기재 상에 폴리아크릴로나이트릴을 코팅한 다공성 복합 분리막은 표면 색이 어두워짐(도 4의 b, c 참조)을 알 수 있었다. 또한, 도 6의 주사전자현미경(scanning electron microscope, SEM)을 보면, 폴리아크릴로나이트릴로 코팅된 다공성 기재(도 5의 b, c 참조)의 경우, 코팅되지 않은 경우(도 5의 a 참조)보다 기공의 크기가 작아짐을 알 수 있었다.

[0067] 계속해서, 다공성 기재에 폴리아크릴로나이트릴이 코팅된 다공성 복합 분리막(b, c)과 폴리아크릴로나이트릴을 코팅하지 않은 다공성 복합 분리막(a)의 두께를 측정하였다(Filmetrics F40을 사용). 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0068] [표 1]

구분	두께 (μm)
폴리아크릴로나이트릴을 코팅하지 않은 다공성 복합 분리막(a)	72.8
폴리아크릴로나이트릴 (0.06mℓ)을 코팅한 다공성 복합 분리막(b)	72.9
폴리아크릴로나이트릴 (0.12mℓ)을 코팅한 다공성 복합 분리막(c)	73.1

[0069]

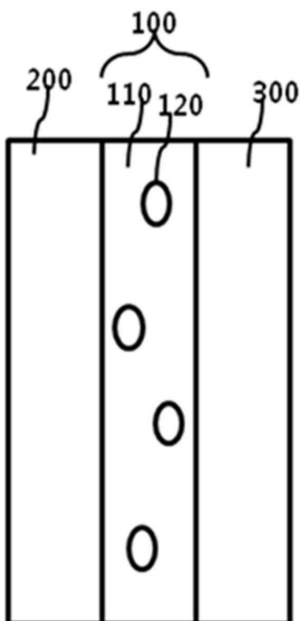
[0070] 표 1을 참조하면, 표면에 폴리아크릴로나이트릴을 처리한 경우(b, c)와 그렇지 않은 경우(a)의 두께 차이는 거의 발생하지 않았음을 알 수 있었다.

[0072] 고출력 리튬이온 전지의 안전성 개선을 위하여 다공성 복합 분리막 상에 세라믹과 같은 무기물을 코팅하는 방식들이 많이 이용되었다. 이 경우 다공성 복합 분리막이 두꺼워져 제조된 전지 자체의 성능에 영향을 줄 수 있다. 본 발명에 의할 경우, 다공성 기재의 기공의 크기를 비교적 간단한 CVD방법을 통하여 조절함으로써, 고출력과 고안전성의 분리막을 제조할 수 있다. 또한, 다공성 복합 분리막의 두께에 거의 영향이 없으면서도 기공의 크기를 비교적 용이하게 조절할 수 있는 장점이 있다.

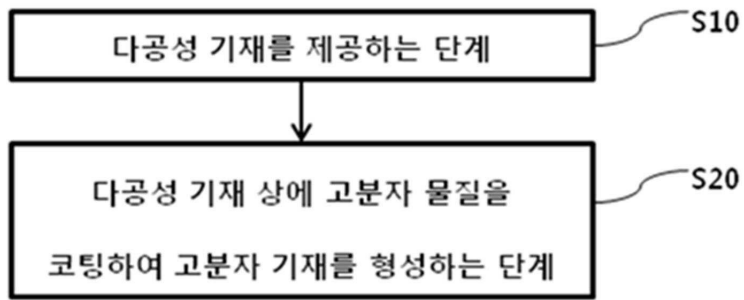
[0073] 이상 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

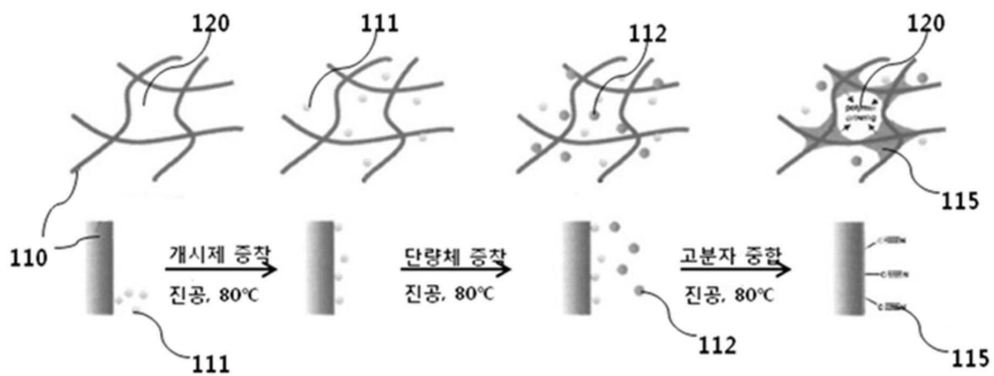
도면1



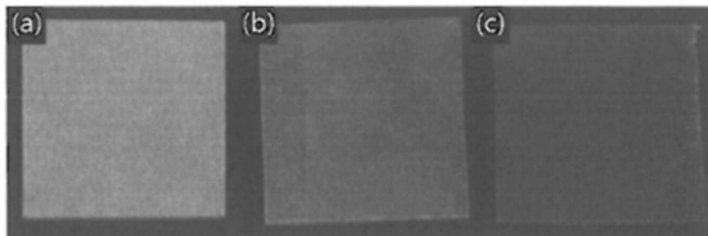
도면2



도면3



도면4



도면5

