(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0125688
(43) 공개일자 2019년11월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 2/14* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0049800
(22) 출원일자 2018년04월30일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 헌릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
고기석
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73(권선동, 수원아이파크시티3단지) 314동 1204호
여열매
경기도 안성시 양성면 덕봉길 102
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

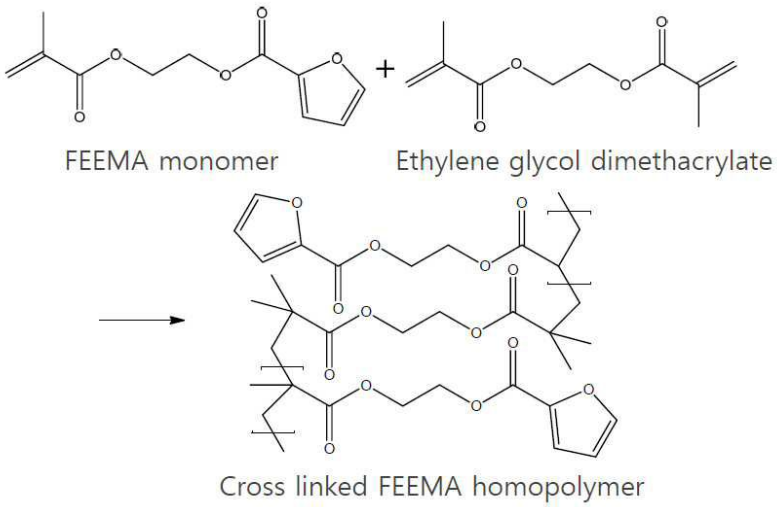
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지 및 그 제조방법**

(57) 요 약

개시된 실시예는 퓨란(Furan)계 고분자로 제조된 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 포함하여 열적 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다. 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 전해질; 및 상기 양극 및 음극 사이에 위치하고, 마이크로입자를 포함하는 코팅층을 포함하는 분리막;을 포함하고, 상기 마이크로입자는 제1 FEEMA (Furoyl ether ethyl methacrylate) 폴리머가 가교화된 가교 구조를 갖는 제2 FEEMA 폴리머를 포함하는 리튬 이차전지.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
H01M 2/1653 (2013.01)
(72) 발명자
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6(송도동, 송도 풍림아이원1단지아파트) 113동 203호
이윤성
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23(권선동, 수원아이파크시티4단지) 413동 1103호
이경진
대전광역시 유성구 대학로 99(궁동) W3-453
김효진
대전광역시 유성구 대학로 99(궁동) W3-451

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극;

음극;

전해질; 및

상기 양극 및 음극 사이에 위치하고, 마이크로입자를 포함하는 코팅층을 포함하는 분리막;을 포함하고,

상기 마이크로입자는 제1 FEEMA (Furoyl ether ethyl methacrylate) 폴리머가 가교화된 가교 구조를 갖는 제2 FEEMA 폴리머를 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate에 의해 가교화된 제1가교구조를 갖는 리튬 이차전지.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 FEEMA폴리머는 1~5mol%의 상기 제1가교제를 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 FEEMA 폴리머는 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제에 의해 가교화된 상기 가교 구조를 갖는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1 FEEMA (Furoyl ether ethyl methacrylate) 폴리머가 가교화된 가교 구조를 갖는 제2 FEEMA 폴리머를 포함하는 마이크로입자를 제조하고;

상기 마이크로입자를 포함하는 코팅액을 제조하고;

상기 마이크로 입자 코팅액을 분리막에 도포하여 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 것;을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 제1 FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate에 의해 가교화된 제1가교구조를 갖는 리튬 이차전지의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 FEEMA폴리머는 1~5mol%의 상기 제1가교제를 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 마이크로입자를 제조하는 것은,

상기 제1 FEEMA폴리머와 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제 1:1의 몰비율로 반응시키는 것;을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 코팅액을 제조하는 것은,

바인더와 계면활성제가 첨가된 분산액에 상기 마이크로 입자를 추가하여 코팅액을 제조하는 것;을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 분리막을 제조하는 것은,

상기 마이크로 입자 코팅액을 분리막에 도포하고;

상기 코팅액이 도포된 분리막을 건조하여 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 것;을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로, 리튬 이차전지는 전기 활성 물질을 수용함으로써 납전지나 니켈/카드뮴전지에 비해 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 크다. 이에 따라, 리튬 이차전지는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 에너지 저장수단으로 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지 분리막은 미세 기공을 가진 고분자 재료로 음극과 양극의 전기적 단락을 막고, 내부 과열 발생 시 분리막 기공이 폐쇄되며 전지 작동을 멈추는 셧다운 (shutdown) 기능을 가진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 개시된 실시예는 퓨란(Furan)계 고분자로 제조된 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 포함하여 열적 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 전해질; 및 상기 양극 및 음극 사이에 위치하고, 마이크로입자를 포함하는 코팅층을 포함하는 분리막;을 포함하고, 상기 마이크로입자는 제1 FEEMA (Furoyl ether ethyl methacrylate) 폴리머가 가교화된 가교 구조를 갖는 제2 FEEMA 폴리머를 포함한다.

[0006] 또한, 상기 제1 FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate에 의해 가교화된 제1가교구조를 가질 수 있다.

[0007] 또한, 상기 제1 FEEMA폴리머는 1~5mol%의 상기 제1가교제를 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 상기 제2 FEEMA 폴리머는 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제에 의해 가교화된 상기 가교 구조를 가질 수 있다.

[0009] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지의 제조방법은 제1 FEEMA (Furoyl ether ethyl methacrylate) 폴리머가 가교화된 가교 구조를 갖는 제2 FEEMA 폴리머를 포함하는 마이크로입자를 제조하고; 상기 마이크로입자를 포함하는 코팅액을 제조하고; 상기 마이크로 입자 코팅액을 분리막에 도포하여 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 것;을 포함한다.

[0010] 또한, 상기 제1 FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate에 의해 가교화된 제1가교구조를 가질 수 있다.

[0011] 또한, 상기 제1 FEEMA폴리머는 1~5mol%의 상기 제1가교제를 포함할 수 있다.

[0012] 또한, 상기 마이크로입자를 제조하는 것은, 상기 제1 FEEMA폴리머와 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제 1:1의 몰비율로 반응시키는 것;을 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 코팅액을 제조하는 것은, 바인더와 계면활성제가 첨가된 분산액에 상기 마이크로 입자를 추가하여 코팅액을 제조하는 것;을 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 분리막을 제조하는 것은, 상기 마이크로 입자 코팅액을 분리막에 도포하고; 상기 코팅액이 도포된 분리막을 건조하여 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 것;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0015] 개시된 실시예에 따른 분리막에 코팅된 마이크로 입자는 100도 이상의 고온에서 역 딜스-앨더(Retro diels-alder)반응이 일어나 분리막의 기공을 폐쇄하게 되어 배터리의 화재 및 폭발을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 제1 FEEMA 폴리머의 가교구조를 도시한다.

도 2는 개시된 실시예에 따른 마이크로 입자의 제조를 위한 제1 FEEMA 폴리머와 제2가교제의 구조를 도시한다.

도 3은 개시된 실시예에 따른 셧 다운 온도를 나타내는 그래프이다.

도 4는 개시된 실시예에 따른 분리막의 충방전 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다. 본 명세서가 실시 예들의 모든 요소들을 설명하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적인 내용 또는 실시 예들 간에 중복되는 내용은 생략한다.

[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.

[0019] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0020] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면 및 표를 참조하여 상세히 설명한다. 우선 리튬 이차전지에 대해 설명한 후, 개시된 실시예에 따른 바인더에 대해 설명한다.

[0021] 리튬 이차전지는 일반적으로, 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함한다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0022] 전극은 전극 활물질 및 바인더를 포함한다. 구체적으로는 개시된 실시예에 따른 전극은 전극 집전체 위에 전극 활물질, 바인더 및 용매, 도전재를 혼합한 전극 슬러리를 일정 두께로 도포한 후, 그것을 건조 및 압연하여 형성될 수 있다.

[0023] 음극 제조에 사용되는 음극 활물질은 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극활물질이면 어느 것이나 가능하다. 음극 활물질은 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 물질과, 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어질 수 있다.

[0024] 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 물질로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 플러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이 예시될 수 있

다.

[0025] 비정질탄소로는 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 MCMB, MPCF 등이 있다. 또한, 리튬과 합금화가 가능한 금속은 Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ni, Ti, Mn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이 예시될 수 있다. 이들 금속 재료는 단독 또는 혼합 또는 합금화하여 사용될 수 있다. 또한, 상기 금속은 탄소계 물질과 혼합된 복합물로써 사용될 수 있다.

[0026] 개시된 실시예에 따르면, 음극 활물질은 전술한 흑연계 음극활물질을 포함할 수 있고, 흑연계 음극활물질과 실리콘(Si)계 음극 활물질의 복합체를 포함할 수도 있다.

[0027] 실리콘계 음극 활물질은, 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함하는 의미이다. 상기 합금의 대표적인 예로는 실리콘 원소에 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 티타늄(Ti) 등의 고용체, 금속간 화합물, 공정합금 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0028] 개시된 실시예에 따른 바인더로는, 흑연계 음극에 사용되는 수계 바인더인 Carboxymethyl cellulose(이하 CMC)/Styrene-butadiene Rubber(이하 SBR)이 사용될 수 있다. 음극이 흑연 및 실리콘 복합체를 포함하는 경우, 바인더는 접착성 향상을 위해, 흑연계 음극에 사용되는 수계 바인더인 CMC/SBR과 실리콘계 음극의 접착강도 및 부피 팽창 억제를 위한 Heparin, Dopamine이 중합된 Heparin 및 LiPAA(Lithium polyacrylate)와 같은 고분자 바인더가 혼합된 바인더로 구현될 수 있다.

[0029] 개시된 실시예에 따른 양극 제조시 사용되는 양극 활물질은, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 포함한다. 구체적으로 양극활물질은 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것이 사용될 수 있다.

[0030] 개시된 실시예에 따른 전극에는 전술한 전극 활물질과 바인더 이외에도, 첨가제로서 분산매, 도전재, 점도 조절제, 충진제 등의 기타의 성분들이 더 포함될 수 있다.

[0031] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0032] 분리막은 내부 과열 발생 시 분리막 기공이 폐쇄되며 전지 작동을 멈추는 셧다운 (shutdown) 기능을 가진다. 개시된 실시예에 따른 분리막은 80도 이하에서 전해액에 팽윤되지 않으며, 115도 근처에서 역 딜스-알더 반응에 의해 가교구조가 해체되어 셧다운 기능을 수행할 수 있다. 이에 대한 구체적인 내용은 후술된다.

[0033] 전해질은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하며, 충방전 특성 개량, 과충전 방지 등을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염으로는, 예를 들면, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiCl, LiBr, LiI, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiB(C_6H_5)_4$, $Li(SO_2F)_2N$ (LiFSI) 및 $(CF_3SO_2)_2NLi$로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0034] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스터, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스터로는 γ-부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 또한, 상기 비수성 유기 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0036] 이하, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지의 분리막이 구체적으로 설명된다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 중량%(wt%)이다.

[0037] 개시된 실시예에 따른 음극은 그 표면에 마이크로 입자를 포함하는 코팅층을 포함한다. 마이크로 입자는 퓨란

작용기를 포함하는 폴리머, 예를 들면, Furoyl ether ethyl methacrylate(이하 FEEMA)의 가교구조를 갖는다.

[0038] 도 1은 제1 FEEMA 폴리머의 가교구조를 도시한다. 도 1에 도시된 것처럼, FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate와 반응하여 제1가교구조를 갖는 제1 FEEMA 폴리머를 형성한다.

[0039] FEEMA폴리머는 제1가교제인 ethylene glycol dimethacrylate는 free radical polymerization을 통해 중합되며, 제1가교제의 mol%에 따라 가교도가 조절될 수 있다. 가교역할을 하는 ethylene glycol dimethacylate의 mol%에 따라 가교도가 조절된다.

[0040] 가교제를 포함하지 않은, FEEMA폴리머를 필름형태의 시편으로 제작하여, 전해액에 함침한 상태로 80도의 온도에서 5시간동안 방치한 후 관찰하면, 팽윤에 의해 형상이 파괴되는 것을 관찰할 수 있다. 그러나, 개시된 실시예처럼, 1 mol% 이상 10 mol% 이하로 제1가교제가 포함되면, 필름형태의 FEEMA폴리머는 전해액에 함침한 상태로 80도의 온도에서 5시간동안 방치한 후에도 형상을 유지하는 것을 관찰할 수 있었다. 즉, 제1가교제의 첨가에 의한 제1가교구조 형성을 통해, 전해액에 의한 팽윤을 억제할 수 있음을 확인할 수 있었다. 전술한 제1가교구조에 의한 팽윤 억제는 후술할 제2 FEEMA폴리머를 포함하는 마이크로 입자의 형상유지 능력의 향상으로 이어질 수 있다. 한편, 제1가교제가 10 mol%로 포함되면, 후술할 제1실시예에 따라 마이크로 입자 제조 시, 제1 FEEMA폴리머의 높은 가교도에 따라 제1 FEEMA 폴리머가chloroform에 녹지 않아서 마이크로 입자를 제조하기 어렵다. 따라서, 제1가교제는 1 mol% 이상 5 mol% 이하로 포함되는 것이 바람직하다.

[0041] 도 2는 개시된 실시예에 따른 마이크로 입자의 제조를 위한 제1 FEEMA 폴리머와 제2가교제의 구조를 도시한다.

[0042] 제2 가교구조를 갖는 제2 FEEMA폴리머는, 도 2에 도시된 것처럼, 전술한 제1 FEEMA폴리머(a)와 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제(b)의 반응에 의해 제2가교구조를 갖는다. 제1 FEEMA 폴리머의 퓨란기와 제2가교제의 maleimide기가 딜스-알더(Diels-alder) 반응을 하여 제1 FEEMA 폴리머를 가교화시킨다. 제2가교제인 Bismaleimide계 가교제로는 1,1′ - (Methylenedi-1,4-phenylene)bismaleimide가 사용될 수 있다.

[0043] 개시된 실시예에 따른 마이크로 입자는 전술한 제1 FEEMA폴리머와 제2가교제의 가교결합에 의해 제2가교구조를 갖게 되는 제2 FEEMA폴리머를 포함한다. 제2 FEEMA폴리머는 115도 정도의 온도에서 역 딜스-알더 반응이 일어나 가교구조가 해체된다.

[0044] 전술한 제2 FEEMA폴리머를 포함하는 마이크로 입자는 분리막 표면에 코팅되어 코팅층을 형성한다. 마이크로 입자 코팅층은 115도 부근에서 전술한 역 딜스-알더 반응에 의해 가교구조가 해체되어 분리막의 기공을 폐쇄함으로써, 셧다운 기능을 수행한다.

[0045] 도 3은 개시된 실시예에 따른 분리막의 셧다운 온도를 나타내는 그래프이다.

[0046] 도 3에 도시된 레퍼런스 분리막은 세라믹 코팅된 분리막이고, 개시된 실시예에 따른 분리막은 1mol%의 제1가교제를 포함하는 마이크로 입자 코팅층을 포함하는 분리막이다. 전술한 레퍼런스 분리막과 개시된 실시예에 따른 분리막을 적용하여 파우치 타입의 셀을 제작하고, 파우치 셀의 중앙에 온도 측정을 위한 써모커플을 부착하여 온도를 측정하였다.

[0047] 파우치 셀의 단자를 1kHz 임피던스 측정기에 연결한 후 컨벡션 오븐에 투입하고, 오븐의 승온속도를 2℃/min로 설정한 후 오븐 온도를 올리면서 파우치셀의 저항을 측정하였다. 파우치셀에 부착한 써모커플의 온도와 임피던스 측정값으로부터 도 3에 도시된 것처럼, 온도에 따른 임피던스 저항 그래프를 획득하였다. 도 3에 도시된 것처럼, 분리막의 셧다운 특성에 의해 저항값이 급격히 상승하는 온도 구간을 확인할 수 있었고, 개시된 실시예에 따른 분리막이 적용된 파우치 셀의 셧다운 온도는 115도, 레퍼런스 분리막이 적용된 파우치 셀의 셧다운 온도는 130도로 나타났다. 즉, 개시된 실시예에 따른 분리막의 셧다운 온도가 기존의 130도에서 115도로 저감됨으로써, 고온에서 셧다운 기능이 조기에 활성화되어 배터리 셀의 안정성이 확보된 것을 알 수 있다.

[0048] 도 4는 개시된 실시예에 따른 분리막의 충방전 테스트 결과를 나타낸 그래프이다. 전술한 레퍼런스 분리막과 개시된 실시예에 따라 마이크로 입자가 코팅된 분리막을 적용하여 코인 셀 타입 하프 셀을 제작하였다. 코인셀을 충방전기를 사용하여 충전/방전시켜 사이클 회수에 따른 방전용량 데이터를 획득하고, 상기 방전 용량 데이터로부터 충방전 사이클에 따른 방전 용량 유지율 (첫번째 방전 용량 기준)을 획득하여 레퍼런스 분리막과 개시된 실시예에 따른 분리막의 충방전 수명 특성을 비교하였다. 도 4에 도시된 것처럼, 개시된 실시예에 따른 분리막을 사용해도, 레퍼런스 분리막을 사용했을 때와 비교하여 충방전 수명특성이 큰 차이 없이 유사한 것을 알 수 있다. 즉, 마이크로 입자 코팅에 의한 전지 성능의 열화가 없음을 알 수 있다.

[0049] 이하, 개시된 실시예에 따른 마이크로 입자의 제조방법과 마이크로 입자 제조방법과 마이크로 입자가 코팅된 분

리막의 제조방법이 설명된다.

[0050] <실시예 1>

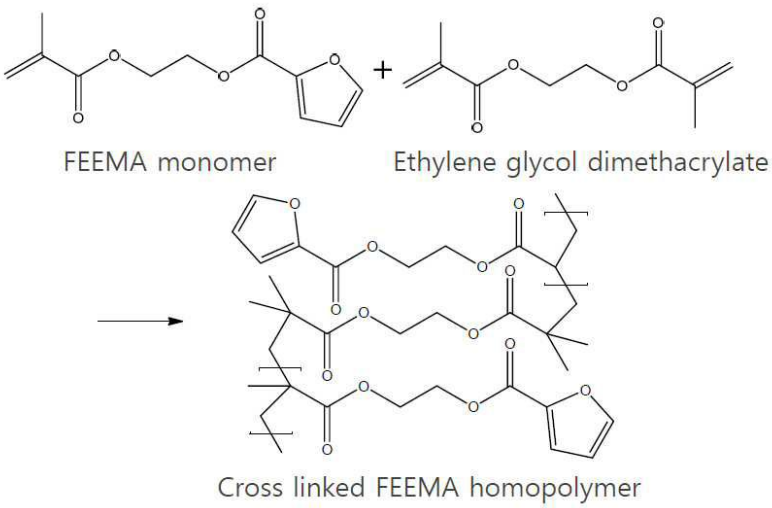
[0051] 실시예 1은 15%의 Gum Arabic 4.5 g과 H2O 30 g을 혼합한 solution(1번 solution)을 준비하고, 제1 FEEMA 폴리머 0.17g과 chloroform 0.75 ml를 혼합하고, 1,1′ - (Methylenedi-1,4-phenylene)bismaleimide 0.136 g과 chloroform 1.0 ml를 혼합한 물질을 준비(2번 solution)한다. 이때, FEEMA 폴리머와 제2가교제인 bismaleimide는 1:1의 몰 비로 혼합한다. 50 ml 플라스크에 12 ml의 1번 solution용액 투입하고, 1번 solution용액 투입된2번 solution을 플라스크에 투입한다. Isophorone diisocyanate(IPDI) 0.5 ml를 플라스크에 추가로 투입한다. 플라스크를 밀봉한다음 hot plate에서 60 ℃, 800 rpm으로 24시간 동안 반응을 진행하고, 반응 종료 후 ethanol과 H2O를 이용하여 워싱함으로써, 마이크로 입자를 제조한다.

[0052] <실시예 2>

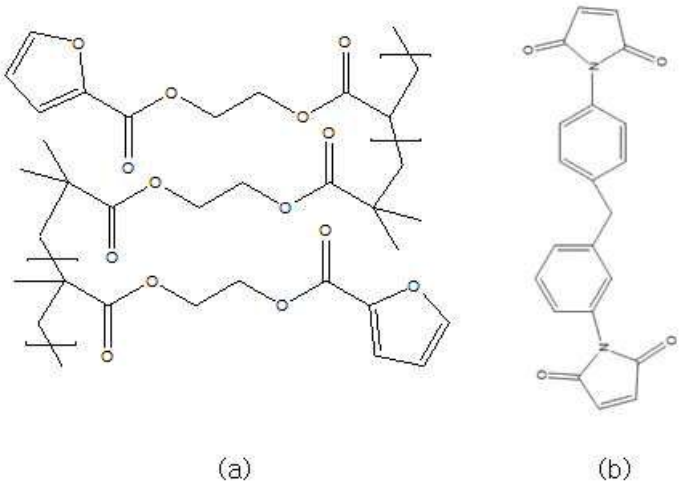
[0053] 실시예2는 실시예1에 따라 제조된 마이크로 입자를 이용하여 분리막을 제조한다. 초순수에 SBR 바인더를 섞어 3wt% 분산액을 만든다. 계면활성제인 Pluronic F-127을, 투입한 SBR 무게 대비 50% 첨가한다. 상기 분산액에 마이크로 입자의 고형분비가 10%가 되도록 투입하여 코팅액을 제조한다. 상기 코팅액을 스프레이건을 사용하여 PE 분리막 위에 도포한다. 코팅액이 도포된 분리막을 60도 오븐에 넣어 12시간 건조하여 코팅된 분리막을 획득한다.

도면

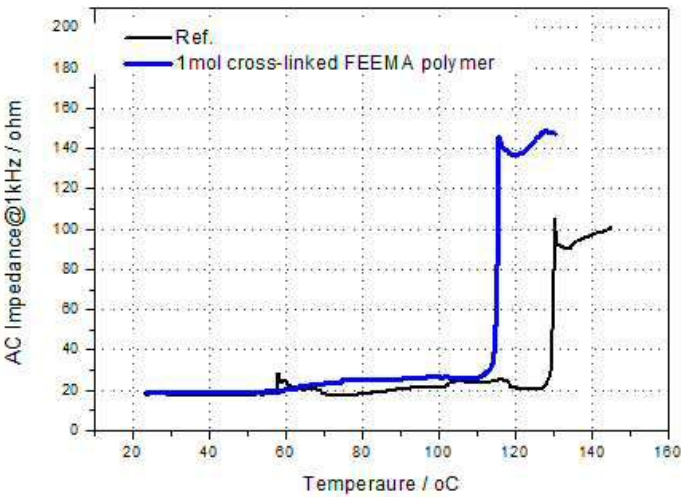
도면1



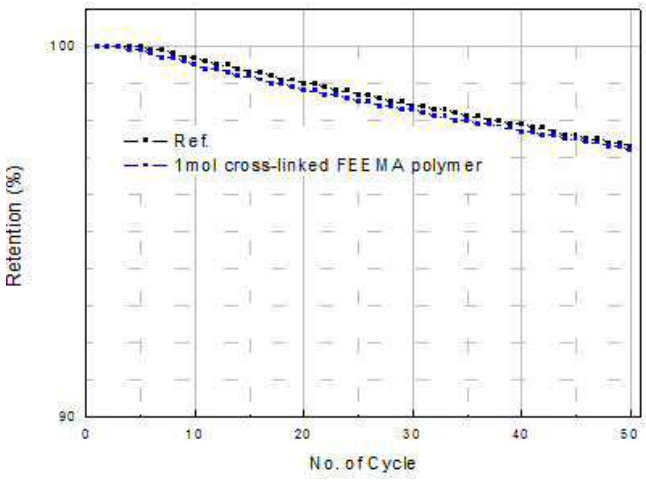
도면2


(a)
(b)

도면3


Ref.
1mol cross-linked FEEMA polymer
AC Impedance@1kHz / ohm
Temperaure / oC
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200

도면4


Ref.
1mol cross-linked FEEMA polymer
Retention (%)
No. of Cycle
90
100
0
10
20
30
40
50