

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0175930

(43) 공개일자 2024년12월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/426 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/417 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01) H01M 50/497 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/426 (2021.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0076222

(22) 출원일자 2023년06월14일

심사청구일자 2023년06월14일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이영석

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 506동 901호

하성민

대전광역시 유성구 신성남로 31, 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

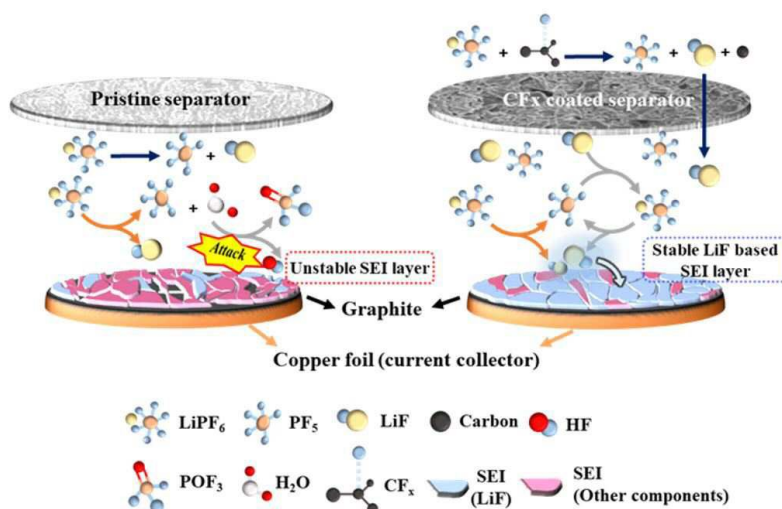
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고안정성 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 고안정성 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 다공성 지지체: 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 불화 카본 층을 포함하는 분리막으로, 상기 불화 카본 층은 불화 카본 입자 및 바인더를 포함하는 것인 분리막을 포함하는 내열성이 우수하고 장기간 동안 충방전 효율이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/417 (2021.01)

H01M 50/449 (2023.08)

H01M 50/489 (2023.08)

H01M 50/497 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02P 70/50 (2020.08)

(72) 발명자

임채훈

대전광역시 유성구 노은동로 111, 1007동 601호

명성재

대전광역시 유성구 공동로2번길 17-11

민충기

충청남도 천안시 서북구 변영로 278-12, 105동 104호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20006777

과제번호 K_G012000677704

부처명 산업통상자원부

과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원

연구사업명 탄소산업기반조성-고부가가치인조흑연소재기술 개발사업

연구과제명 바인더 및 코팅용 피치를 활용한 음극재용 실리콘 산화물인조흑연 복합체 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)동양환경

연구기간 2019.07.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체:

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 불화 카본 층을 포함하는 분리막으로,
상기 불화 카본 층은 불화 카본 입자 및 바인더를 포함하는 것인 분리막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 불화 카본 입자는 카본 입자에 플루오린 가스로 개질된 것인, 분리막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 불화 카본 입자는 불소와 탄소 원자 비율이 0.1 내지 1.0인 것인, 불화 카본 입자.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 카본 입자는 침상 코크스 입자, 천연 또는 인공 흑연 입자, 카본 블랙, 그래핀, 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합된 탄소입자를 포함하는 것인, 분리막.

청구항 5

제 2항에 있어서,

상기 카본 입자는 1 내지 10 μm 인 것인, 분리막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 바인더는 불소 고분자 수지를 포함하는 것인, 분리막.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 불화 카본 층은 상기 불화 카본 입자 및 상기 불소 고분자 수지의 함량이 1:99 내지 99:1인 것인, 분리막.

청구항 8

제 1항에 있어서,
상기 다공성 지지체는 폴리올레핀계 고분자 재질인 것인, 분리막.

청구항 9

제 1항에 있어서,
상기 불화 카본 층의 두께는 1 내지 100 μm 인 것인, 분리막.

청구항 10

제 1항에 있어서,
상기 분리막은 160 ° C 조건에서 수축되는 부피가 50 % 이하인 것인, 분리막.

청구항 11

제 1항에 있어서,
상기 분리막의 전해질 흡수량은 160% 이상인 것인, 분리막.

청구항 12

제 1항에 있어서,
상기 분리막의 이온전도도는 2 mS/cm 이상인 것인, 분리막.

청구항 13

제 1항에 있어서,
상기 분리막의 접촉각은 30 ° 이하, 분리막.

청구항 14

제 1항 내지 제 13항에서 선택되는 어느 하나의 분리막을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고안정성 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지난 수십년간 리튬 이온 배터리 (LIB)는 대기오염과 온실효과와 같은 환경문제 해결을 위하여 지속적으로 개발되고 있다. 또한, 전기 자동차와 같은 대형 ESS(Energy storage system)를 위하여 높은 전력이 요구되기 때문에 빠른 충·방전 속도에서의 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있는 배터리 소재가 지속적인 연구가 필요하다. 특히, 이러한 LIB의 고율속특성과 안정성을 개선하기 위해서는 분리막의 안정적인 열수축 및 높은 전해액 젖음성과 같은 특성이 요구된다.

[0003] 이러한 LIB의 고율속 특성과 배터리 안전성에 원인이 되는 주요 문제는 크게 세 가지로 나눌 수 있다.

- [0004] 첫째, 상용 분리막 사용시 낮은 전해액 젖음성의 문제이다. 이러한 낮은 젖음성으로 인하여 전해액 유지율이 저하되고, Li⁺ 이온 수송에 방해가 되어 전기화학적 성능에 영향을 미친다.
- [0005] 둘째, 상용 분리막 사용시, 열수축(치수 안정성)으로 인한 배터리의 단락 및 열폭주를 유발하는 문제이다. 분리막의 우수한 열 안정성은 높은 온도에서도 배터리의 안전성을 보장할 수 있다. 전통적으로 분리막의 주요 열적 특성, 젖음성을 향상시키기 위하여 고분자, 탄소 및 세라믹 재료를 포함한 다양한 물질이 플라즈마 및 전자빔 조사 처리, 딥코팅 등 다양한 표면 처리를 통하여 분리막 상에 처리하는 연구들이 진행되고 있다. 현재 상용으로 많이 사용되고 있는 폴리올레핀(Polyolefine)계 분리막은 전해액과의 젖음성 특성과 사이클 과정에서의 전해액을 보유하는 능력이 좋지 않으며 높은 열수축을 가지고 있어 고율속 특성 및 높은 사이클 안정성이 요구되는 LIB로서의 응용에 큰 악영향을 미치고 있다.
- [0006] 마지막으로, 충·방전 시 전해액으로 주로 사용되는 전해액(LiPF₆)의 분해에 의하여 형성된HF에 의한 SEI층의 파괴이다. 즉, LiPF₆의 분해에 의하여 형성되는 PF₅는 강력한 루이스 산으로 알려져 있으며, 아래 반응식 (1), (2) 와 같이 반응 중 HF의 생성으로 인하여 흑연(음극)층에 형성된 SEI층의 파괴가 발생하여 전기화학적 성능을 저하시킨다. 이러한 추가적인 전해질 부반응을 방지하고 안정적인 SEI층을 형성으로 전기화학적 성능을 개선하기 위하여, 흑연 음극 표면 처리, 전해액 내 첨가제 등을 이용한 다양한 연구들이 진행되고 있다.
- [0007] $\text{LiPF}_6 \rightarrow \text{LiF} + \text{PF}_5$ (1)
- [0008] $\text{PF}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{POF}_3 + 2\text{HF}$ (2)
- [0009] 그러나, 추가적인 전해질 부반응에 따른 전기화학적 성능 저하에 대한 문제는 여전히 발생하고있다. 따라서, 본 연구에서는 위와 같은 문제점을 해결하기 위하여 분리막의 코팅 물질로 CF_x(Carbon monofluoride)를 합성하였다. 이후 상용 PP분리막에 합성된 CF_x를 코팅하여 CF_x-PP 분리막을 제조하고 CF_x가 분리막의 물성에 미치는 영향을 고찰하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 일반적으로 사용되는 이차전지 분리막에 불화(CF_x) 코팅함에 따라, 우수한 이온전도성, 열수축이 우수하면서 동시에 이차전지에 적용시, 상기 이차전지의 음극에 SEI 층이 고르게 형성되어, 충방전효율 및 용량이 향상되는 이차전지 분리막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 불화 카본 층;을 포함하는 분리막으로, 상기 불화 카본 층은 불화 카본 입자 및 바인더를 포함하는 것인 분리막을 제공한다.
- [0012] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 입자는 카본 입자에 플루오린 가스로 개질된 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 입자는 불소와 탄소 원자 비율이 0.1 내지 1.0인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 카본 입자는 침상 코크스 입자, 천연 또는 인공 흑연 입자, 카본 블랙, 그래핀, 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합된 탄소입자를 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 카본 입자는 1 내지 10 μm인 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 바인더는 불소 고분자 수지를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 층은 상기 불화 카본 입자 및 상기 불소 고분자 수지의 함량이 1:99 내지 99:1인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다공성 지지체는 폴리올레핀계 고분자 재질인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 층의 두께는 1 내지 100 μm 인 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 분리막은 160 ° C 조건에서 수축되는 부피가 50 % 이하인 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 분리막의 전해질 흡수량은 160% 이상인 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 분리막의 이온전도도는 2 mS/cm 이상인 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 분리막의 접촉각은 30 ° 이하일 수 있다.

[0024] 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 이차전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명의 불화(CFx) 코팅된 분리막은 우수한 이온전도성, 열수축이 우수하면서 동시에 이차전지 분리막에 적용 시, 상기 이차전지의 음극에 SEI 층이 고르게 형성되며, 충방전효율 및 용량이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 CFx 복합 층이 적층된 분리막의 SEI 층이 형성되는 메카니즘을 도시한 이미지이다.

도 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분리막 표면을 관측한 SEM 이미지이다.

도 3은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분리막의 열수축, 전해질 흡수, 접촉각 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분리막을 포함하는 이차전지의 속도 성능 및 순환성능을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 충방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 1-3 주기 순환 전압전류를 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 100 사이클 후 양극 표면을 XPS 측정한 이미지이다.

도 8은 제조된 불화 탄소 입자의 각 원소를 XPS로 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

[0028] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일 반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효 과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0029] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0030] 또한 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.

[0031] 본 발명에서의 CFx는 상기 x 값이 0.1 내지 2의 범위를 갖는 것을 의미한다.

[0032] 본 발명은 다공성 지지체: 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 불화 카본 층을 포함하는 분리막으로, 상기 불화 카본 층은 불화 카본 입자 및 바인더를 포함하는 것인 분리막을 제공한다.

[0033] 상기 다공성 지지체는 일반적으로 이차전지의 분리막으로 사용되는 다공성 지지체로서, 구체적으로 상기 다공성 지지체의 재질은 폴리에틸렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리테닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼재된 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 폴리에틸렌은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 다공성 지지체의 두께는 상한으로 1 μm 이상, 2 μm 이상, 3 μm 이상 5 μm 이상, 10 μm 이상, 15 μm 이상, 20 μm 이상, 25 μm 이상, 30 μm 이상일 수 있으며, 하한으로 100 μm 이하, 80 μm 이하, 60 μm 이하, 50 μm 이하 40 μm 이하일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 100 μm, 5 내지 80 μm, 10 내지

60 μm , 20 내지 50 μm , 30 내지 40 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 다공성 지지체에 존재하는 기공 크기 및 기공도는 각각 0.01 μm 내지 50 μm , 10 μm 내지 40 μm 또는 20 μm 내지 30 μm 및 10vol% 내지 95vol%, 25vol% 내지 75vol% 또는 40vol% 내지 50vol%일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0035] 상기 다공성 지지체에 불화 카본 층이 적층된 형태일 수 있으며, 상기 불화 카본 층은 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 구현될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 상기 불화 카본 층은 불화 카본 입자 및 바인더를 포함하는 것일 수 있다.
- [0037] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 입자는 카본 입자에 플루오린 가스로 개질된 것일 수 있다.
- [0038] 상기 카본 입자는 침상 코크스 입자, 천연 또는 인공 흑연 입자, 카본 블랙, 그래핀, 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상이 혼합된 탄소입자일 수 있으며, 구체적으로 침상 코크스 입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 카본 입자는 상한으로 1 μm 이상, 2 μm 이상, 3 μm 이상, 5 μm 이상 일 수 있으며, 하한으로 20 μm 이하, 15 μm 이하 10 μm 이하 일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 20 μm , 3 내지 15 μm , 5 내지 10 μm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 카본 입자에 플루오린 가스를 주입시켜 카본 입자 표면에 CF_x가 코팅이 된 불화 카본 입자를 제공할 수 있다.
- [0041] 상기 불화 카본 입자는 카본 입자를 고온에서 처리하여 카본 입자의 불순물을 제거하고, 이후 진공상태, 상온 (25° C) 조건에서 플루오린 가스를 주입하고 이를 500 ° C 고온에서 장시간동안 반응시켜 제조할 수 있다.
- [0042] 즉, 상기 불화 카본 입자는 카본 입자 표면을 CF_x로 코팅한 입자를 의미한다.
- [0043] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 입자는 불소와 탄소 원소 비율이 0.1 내지 1.0인 것일 수 있으며, 구체적으로 0.4 내지 1.0 일 수 있으며, 구체적으로 0.8 내지 1.0 미만일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 상기 불화 카본 입자의 불소 원소와 탄소 원소의 비율이 상기 조건을 만족함에 따라 불화 카본 입자간의 결합이 더욱 우수하여, 음극에 SEI 층을 균일하게 형성하는 데 효과적일 수 있다.
- [0045] 상기 제조된 불화 카본 입자를 다공성 지지체에 적층 시키기 위해 고분자 바인더를 사용할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 바인더는 불소 고분자 수지를 포함하는 것 일 수 있다. 상기 불소 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트라이클로로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-트리플루오로클로로에틸렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-에틸렌 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 불화 카본 층은 상기 불화 카본 입자 및 상기 불소 고분자 수지의 함량이 1:99 내지 99:1인 것일 수 있으며, 구체적으로 80:20 내지 99:1 일 수 있으며, 구체적으로 90:10 내지 99:1일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 불화 카본 입자 및 상기 불소 고분자 수지의 함량이 80:20 내지 99:1을 만족함에 따라, 상기 불화 카본 층의 공극이 더욱 균질하게 형성되어 액체 전해질의 흡수가 용이하며, 더욱 효과적인 이온 전도 채널을 형성할 수 있다.
- [0049] 상기 불화 카본 층은 상기 불화 카본 입자 및 불소 고분자 수지를 혼합한 슬러리를 다공성 지지체 일면 또는 양면에 도포하고 이를 건조시켜 제조할 수 있다.
- [0050] 상기 슬러리는 유기용매로 분산시켜 제조될 수 있으며, 상기 유기용매는 극성 유기용매일 수 있으며, 구체적으로 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethyl formamide, DMF), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 용매를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0051] 상기 불화 카본 층의 두께는 상한으로 1 μm 이상, 2 μm 이상, 3 μm 이상, 5 μm 이상, 10 μm 이상, 하한으로 100 μm 이하, 80 μm 이하, 50 μm 이하, 30 μm 이하, 20 μm 이하, 15 μm 이하일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 100 μm , 5 내지 50 μm , 10 내지 20 μm , 10 내지 15 μm 일 수 있으며, 구체적으로 10 내지 20 μm 를 만족할 경우 상기

분리막이 더욱 우수한 이온전도도, 높은 용량 유지율을 가질 수 있다.

[0052] 상기 분리막의 열 수축은 160 ° C 조건에서 수축되는 분리막의 부피가 50 % 이하, 40 % 이하, 30 % 이하, 20 % 이하, 10 % 이하, 5 % 이하, 1 % 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.

[0053] 또한, 전해질 흡수는 상한으로 160 % 이상, 170 % 이상, 180 % 이상 190% 이상, 200 % 이상, 하한으로 300% 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 또한, 상기 분리막의 이온 전도도는 2 mS/cm 이상, 2 내지 10 mS/cm, 2 내지 5 mS/cm, 3 내지 5 mS/cm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0055] 또한, 상기 분리막의 접촉각은 30 ° 이하, 20 ° 이하, 10 ° 이하, 5 ° 이하, 3 ° 이하, 1 ° 이하 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0056] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 분리막을 포함하는 이차전지를 제공할 수 있다.

[0057] 상기 분리막, 즉 불화 탄소 층이 적층된 분리막을 이차전지 분리막으로 사용할 경우, 특별하게도 음극 표면에 SEI 층이 균질하게 형성될 수 있다. 상기 균일하게 생성된 SEI 층으로 인하여 상기 이차전지의 충방전효율이 우수한 장점이 있다.

[0058] 즉, 분리막 표면에 코팅된 불화 탄소 층으로 인해 충·방전 시 흑연 음극 표면에 안정적인 SEI층을 형성하여 전기화학적 성능 개선에 영향을 줄 수 있다.

[0060] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0062] [분리막의 면적 측정]

[0063] 전극 표면의 표면 형태와 단면은 필드 방출 주사 전자 현미경 (FE-SEM, Hitachi, S-5500, 일본)을 사용하여 관찰하였다. 분리막의 열 수축은 120-160° C로 1시간 동안 오븐에 노출한 후 분리막의 치수 변화를 측정하여 평가하였다. 열 수축율은 식 (2)를 사용하여 계산하였다. 여기서 Ab와 Aa는 각각 열 처리 전과 후의 분리막의 면적을 나타낸다.

[0064] [식 1]

$$\text{Thermal shrinkage (\%)} = \frac{Aa - Ab}{Aa} \times 100$$

[0065]

[0067] [표면 열전도도 분포 측정]

[0068] 열 적외선 카메라 (VarioCAM HD head (1024x768))를 사용하여 샘플의 표면 열전도도 분포를 측정하였다.

[0070] [접촉각 측정]

[0071] 접촉각은 Contact angle analyzer (Phoenix 300, Surface Electro Optics Co. Ltd, 한국)를 사용하여 측정하였다.

[0073] [분리막의 전해질 흡수 측정]

[0074] 분리막의 전해질 흡수 측정은 하기 식2을 사용하여 계산하였다.

[0075] [식 2]

$$\text{Electrolyte uptake (\%)} = \frac{Wa - Wb}{Wb} \times 100$$

[0076]

[0077] 상기 식 2에서 W_b 와 W_a 는 각각 액체 전해질 흡수 전과 후의 분리막 무게를 나타낸다.

[0079] [분리막의 이온전도도 측정]

[0080] 분리막의 이온 전도도는 분리막을 두 개의 리튬 금속 전극 사이에 삽입하고 전기화학 작업장치 (EIS, IVIUMnSTAT, 네덜란드)를 사용하여 측정하였다. 상기 이온전도도는 주파수 범위가 10^{-2} Hz에서 10^5 Hz, 진폭은 10 mV로 조건에서 측정하였으며, 분리막의 이온 전도도는 다음 식을 사용하여 계산하였다.

[0081] [식 3]

$$\text{Ionic conductivity } (\sigma) = \frac{d}{RA} \times 100$$

[0082]

[0083] 상기 식 3에서 σ 는 이온전도도이며, d 는 분리막의 두께, A 는 리튬 금속의 면적, 그리고 R 은 분리막의 저항이다.

[0085] [코팅형 리튬이차전지 제조]

[0086] 음극재, 바인더(스티렌-부타디엔 러버) 및 증점제(CMC)를 90:5:5의 중량비로 혼합한 후 탈이온수에 분산시켜 음극재 슬러리 조성물을 제조하였다. 상기 조성물을 구리 호일 집전체에 코팅하였다. 상기 음극을 작동전극으로 하고, 리튬 금속을 상대전극으로 사용하여, 2032 코인타입의 반쪽 전지를 제작하였다. 이 때, 작동전극과 상대전극 사이에 상기 제조된 분리막을 삽입하고, 전해액으로는 디에틸카보네이트(DEC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다.

[0088] [C-rate 성능 및 사이클링 성능]

[0089] 다중 채널 배터리 사이클러(Won-A Tech, 한국)를 사용하여 전지의 전기화학적 성능을 3.0 V에서 4.2 V의 전압 범위에서 평가하였다. C-율 특성은 0.1C에서 5.0C까지 측정되었으며, 사이클 성능은 1.0C의 전류 밀도에서 진행하였다.

[0090] 또한, 100 사이클 후 전극/전해질 계면에 발생하는 전하 전달 반응의 저항과 전극 내 리튬 이온의 확산을 확인하기 위해 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS) 프로파일을 수행했다. 충전/방전 사이클 후 전극의 표면 기능 그룹 변화는 ThermoFisher Scientific (영국 East Grinter)의 K-Alpha XPS 장비를 사용하여 X-선 광전자 분광법 (XPS)을 통해 분석하였다.

[0092] [불화 탄소 입자 제조]

[0093] 상기 불화 탄소 입자는 침상 코크스 분말($<8 \mu\text{m}$ 입자 크기, PMCTECH, 한국)에 직접 플루오화 처리하여 제조되었다.

[0094] 상기 침상 코크스 분말을 니켈로 만들어진 반응기에 적재하고, 물 같은 불순물을 제거하기 위해 100°C 에서 2시간 동안 100°C 로 탈수처리하였다. 탈수 과정 이후에는 반응기의 온도를 진공 상태에서 25°C 로 낮추었다. 이후, 상기 반응기 내부로 플루오린 가스 (99.8%, Messer Griesheim GmbH, 독일)가 1.0 바 압력으로 주입되고, 그 후 상기 반응기의 온도를 $10^\circ\text{C}/\text{분}$ 으로 500°C 까지 상승시킨 후 8시간 동안 유지하였다. 반응이 끝나고 반응기의 온도를 실온으로 냉각시켜 CFx 코팅 입자를 수득하였다.

[0095] 상기 제조된 불화 탄소 입자의 각각의 원소함량은 XPS로 측정되어 하기 표 1 및 도 8에 기재하였다.

표 1

[0097]

	Elemental contents (atomic %)			F/C (%)
	C1s	O1s	F1s	

불화 탄소 입자	51.44	1.97	46.59	0.9
----------	-------	------	-------	-----

[0099] [실시예 1]

[0100] 제조된 불화 탄소 입자와 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 95:5 중량 비율로 혼합하고 N-메틸피롤리돈(NMP)에 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 상업용 PP 분리막(평균 두께 37 μm , Celgard® 2400 Monolayer Membrane)의 일면에 도포하였다. 이후 CFx 입자로 코팅된 분리막은 80 ° C의 대류 오븐에서 8시간 동안 건조되었다. 상기 분리막에 코팅된 불화 탄소 입자 코팅막의 두께는 평균 13 μm 으로 측정되었다.

[0102] [실시예 2]

[0103] 실시예 1에서 분리막에 불화 탄소 입자 코팅막의 두께를 평균 13 μm 대신에 63 μm 으로 코팅한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0105] [비교예 1]

[0106] 실시예 1에서 상업용 분리막을 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0108] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 표면 형상을 알아보기 위하여 FE-SEM 분석을 수행하였으며 그 결과를 도 2에 나타내었다. 각 샘플에 대한 SEM을 비교하였을 때, 비교예 1에서는 sub-micron 기공 구조를 확인할 수 있었으며, 실시예 1 및 실시예 2의 경우 PVDF 바인더에 의하여 불화 탄소 입자가 상호 연결되어 매우 촘촘하게 덮여 있음을 확인하였다.

[0109] 이러한 밀집된 불화 탄소 입자 사이에 다수의 공극이 형성되어 분리막의 액체 전해질의 흡수를 용이하게 하고 효과적인 이온 전도 채널을 형성할 수 있을 것으로 사료된다. 또한, 불화 탄소 입자 코팅막은 높은 내열성 특성을 갖는 불화 탄소 입자의 존재로 인하여 복합 분리막이 열적으로 수축되는 것을 방지할 수 있을 것으로 사료된다.

[0110] 하기 표 2는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 분리막의 접촉각, 열 수축, 전해질 흡수 및 이온전도도를 측정한 것이다.

표 2

[0112]

	Thickness (μm)	Contact angle (°)	Thermal shrinkage in 160 ° C (%)	Electrolyte uptake (%)	Ionic conductivity (mS cm^{-1})
실시예 1	50 $\pm$ 4.1	0	0.7	209.8	3.5
실시예 2	100 $\pm$ 3.8	6	0.8	190.8	2.3
비교예 1	37 $\pm$ 2.0	58	62.5	150.2	1.3

[0114] 표 2에 기재된 바와 같이, 비교예 1의 Electrolyte uptake (%) 150.2%, 실시예 1은 209.8%, 실시예 2은 190.8%으로 측정되었으며, 접촉각의 경우 비교예 1은 58 °, 실시예 1, 실시예 2의 경우 0 °의 가까운 접촉각을 나타내었다. 이는 비교예와 비교하여 불화 탄소 입자 코팅막이 적층된 분리막은 우수한 젖음성을 보였으며, 코팅된 분리막은 코팅된 층의 다수의 공극으로 인하여 추가적인 액체 전해질을 보유할 수 있기 때문에 더 높은 전해액 흡수율을 보이는 것으로 확인된다.

[0115] 비교예 1의 저항은 25.62 Ω , 이온전도도는 1.3 mS/cm 로 확인되었으며, 반면 실시예 1 및 실시예 2의 저항은 각

각 2.13 Ω, 3.70 Ω, 이온 전도도는 각각 3.5 mS/cm, 2.3 mS/cm으로 측정되었다.

[0116] 실시예 1 내지 실시예 2에서는 비교예 1에 비해, 저항이 12배 감소하고, 이온전도도는 2.2 mS/cm 증가한 것을 확인할 수 있다. 이는 불화 탄소 입자 코팅막층이 분리막에 적층됨에 따라 발생된 현저한 효과이다. 다만, 불화 탄소 입자 코팅막의 두께가 60 μm 초과되어 적층될 경우 오히려 이온전도도가 약간 저하되는 것을 확인 할 수 있다.

[0118] 표 3 및 도 4(a)는 0.1C/0.1C의 전류 밀도에서 분리막의 CFx 코팅이 C-rate 성능에 미치는 영향을 측정한 그래프이다. 도 4에서 방전 전류밀도가 증가함에 따라 모든 샘플들의 방전 용량은 감소하였으나, 다양한 방전 전류 밀도에서 실시예 1 내지 2가 비교예 1에 비해 방전용량이 전체적으로 높게 나타난 것을 확인 할 수 있었다. 특히, 2.0, 5.0C에서의 용량 유지율은 실시예 1은 각각 48.2, 17.9%, 실시예 2는 45.9, 14.9%, 비교예 1은 16.9, 3.2% 측정된 비교예 1에 비해 높은 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

표 3

[0120]

	0.1C (mAh/g)	0.2C (mAh/g)	0.5C (mAh/g)	1.0C (mAh/g)	2.0C (mAh/g)	5.0C (mAh/g)	0.1C (mAh/g)
실시예 1	218.2	204.8	181.2	160.1	105.2	39.1	211.0
실시예 2	218.8	197.1	176.3	154.0	100.5	32.7	207.1
비교예 1	189.9	181.8	150.9	104.1	32.1	6.1	186.2

[0122] 또한, 표 4 및 도 4(b) 100사이클 동안 1.0C의 일정한 방전 전류밀도에서의 사이클링 성능을 나타낸 것으로, 초기 방전 용량은 실시예 1 내지 2가 비교예 1 보다 항상 높은 것으로 측정된다. 비교예 1의 초기 방전용량은 183.3 mAh/g, 100 사이클 후 방전용량은 157.2 mAh/g을 유지하였으며, 실시예 1의 초기 방전용량은 200.6 mAh/g, 100 사이클 후 방전용량은 177.0 mAh/g을 유지하였으며 실시예 2의 초기 방전용량은 190.6 mAh/g, 100사이클 후 방전 용량은 169.0 mAh/g의 용량으로 측정되었다.

[0124] 표 4 및 도 4(b)를 살펴보면 100 사이클 이후 실시예 1, 실시예 2의 방전 용량 유지율이 비교예1에 비하여 개선된 것을 확인할 수 있었다. 이처럼 개선된 사이클링 성능을 보이는 이유는 표면 공극 구조에 의하여 이온 수송이 촉진되며 전해질 흡수가 비교예 1보다 우수하여 사이클링 시 전해액 누출 방지하는 것에 도움을 주고, 특히, 분리막 표면에 코팅된 불화 코팅 층으로 인해 충·방전 시 흑연 음극 표면에 안정적인 SEI층을 형성하여 전기화학적 성능 개선에 영향을 준 것으로 확인된다.

표 4

[0126]

	Specific capacity (mAh/g)				Capacity retention (%) (100 th /1 st)
	Cycle number				
	1 st	10 th	50 th	100 th	
실시예 1	200.6	190.5	180.5	177.0	88.1
실시예 2	190.6	180.5	171.2	169.0	88.7
비교예 1	183.3	176.7	170.5	157.2	85.8

[0128] 도 5 및 도 6은 Li/Li+에 대하여 0.01 - 2.5 V사이에서 0.1C의 일정한 속도의 방전 전류 밀도로 3번째 사이클까지 진행한 정전류 충·방전 프로파일을 나타내었다. 모든 샘플의 0.2 V에서 전위 평탄도는 LiC₆로서 흑연층 내 리튬이온 상호작용의 스테이징 효과와 관련이 있으며, 0.6 V에서의, 전위 평탄도는 비교예 1에 비하여 실시예 1

및 실시예 2에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다. 또한, 0.6 V에서 관찰되는 전위 평탄도는 음극 표면에서 전해액의 분해 및 환원에 의한 것으로, 분해/환원된 전해액은 흑연 표면에 SEI층을 형성한다. 따라서, 비교예 1과 비교하여 실시예 1 및 실시예 2 샘플의 표면에 더 많은 SEI층을 형성한 것으로 사료된다.

[0130] 도 5 및 표 5에는 충·방전 용량 및 쿨롱 효율을 나타내었다. 실시예 1 내지 2는 비교예 1에 비하여 1-3 사이클의 비용량이 높았으며, 초기 사이클 동안 실시예 1 및, 실시예 2의 방전 용량은 각각 180.6, 179.3 mAh/g으로, 비교예 1(175.7 mAh/g) 대비 2.7, 2.0% 더 높게 측정되었다.

표 5

[0132]

Cycle	Step	Specific capacity (mAh/g)		
		실시예 1	실시예 2	비교예 1
1 st	Charge	200.6	190.6	178.3
	Discharge	180.6	179.3	175.7
	* C.E. (%)	90.3	94.0	98.4
2 nd	Charge	201.2	191.2	178.3
	Discharge	196.8	185.7	175.9
	* C.E. (%)	97.8	97.2	98.7
3 rd	Charge	199.4	188.1	178.7
	Discharge	197.3	182.8	177.2
	* C.E. (%)	98.9	97.2	99.1

[0134] 도 6는 Cyclic voltammetry를 이용하여 전해질 분해/환원 및 SEI층 형성을 자세히 확인한 결과를 나타내었다. 모든 CV 곡선에서 0.45 - 0.5 V에서의 산화 반응 피크가 관찰되었으며, 이는 리튬이온의 탈/삽입 과정에 기인하였다. 0 - 1.5 V에서의 환원 반응 피크는 2,3 사이클에선 유의미한 피크가 나타나지 않았다. 다만, 모든 시료의 초기 사이클에서 약 0.6 V에서 환원 반응 피크가 나타났으며, 특히, 실시예 1 및 실시예 2의 약 0.6 V에서의 환원 피크는 비교예 1에 비하여 크고 선명하였다. 이는 분리막에 코팅된 CFx가 충·방전시 용해되어 흑연 전극상의 분해된 전해질을 감소시키는데 도움을 줄 수 있으며, SEI층을 균일하게 형성시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0136] 도 7에는 흑연 음극에 대한 SEI층의 조성을 조사하기 위하여 100회 충·방전 사이클을 거친 흑연 음극 표면의 XPS 분석 결과를 나타내었다. 표 6 에는 각각의 피크 면적을 적분하여 100사이클 후 전극 표면의 상대 원자 함량을 나타내었다.

표 6

[0137]

	Element content (at.%)			
	Lithium	Fluorine	Carbon	Oxygen
실시예 1	37.9	10.2	29.1	22.8
실시예 2	29.3	8.7	34.3	27.7
비교예 1	23.7	3.9	39.0	33.4

[0139] 실시예 1 및 실시예 2 의 lithium 원자 함량은 37.9, 29.3%로 비교예 1(23.7%) 보다 많은 것을 확인하였다. 이는 대부분의 SEI 성분은 lithium으로 구성되어 있으므로 SEI층은 비교예 1보다 실시예 1 및 실시예 2 표면에 더 많이 형성된 것으로 사료된다. 불소 원자 함량 또한 실시예 1 내지 2의 불소 원자 함량은 10.1, 8.2 %로 비교예 (3.89%) 보다 많은 함량을 가지고 있는 것을 확인하였다.

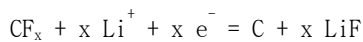
[0140] 이에 모든 전극에 불소계 SEI층이 형성되었으며, 불화 탄소 입자가 코팅된 분리막을 이용한 전극의 경우 SEI층

이 더 많이 형성된 것으로 확인된다. 또한, 음극 표면에 어떠한 SEI 성분이 주로 형성되었는지 확인하기 위하여 C1 s, F1 s 및 Li1 s 코어 레벨 피크를 표 7에 비교하여 나타내었다.

표 7

C1 s	Concentration (%)		
	실시예 1	실시예 2	비교예 1
284.50 (sp ²)	53.4	52.5	51.1
288.08 (C=O)	2.9	2.2	4.6
289.63 (O-C=O)	43.7	45.3	44.3
F1 s			
684.5 (LiF)	65.6	59.8	34.1
686.8 (LiPO _y F _z)	34.4	40.2	65.9
Li1 s			
54.8 (Li ₂ CO ₃)	56.8	64.8	82.3
55.5 (LiF)	43.2	35.2	17.7

결합 에너지 284.5 (C-C(sp²)), 288.08 (C=O) 및 289.63 (O-C=O) eV에서 세개의 주요 피크를 확인하였다. F1 s 코어 레벨 스펙트럼에서는 684.5 (LiF), 686.8 (LiPO_yF_z) eV에서 주요 피크가 확인되었으며 모든 샘플에서 LiF 피크가 관찰되었지만, CF_x가 코팅된 샘플들의 경우 더 많은 함량의 LiF 결합이 나타났다. Li1s 코어 레벨 스펙트럼에서는 54.8 (Li₂CO₃), 55.5 (LiF) eV에서 주요 피크가 나타났으며 비교예 1에 비하여 실시예 1 내지 2가 사용된 셀에서 더 많은 LiF 피크를 확인할 수 있었다. 이는 분리막 상의 코팅 물질인 CF_x의 아래와 같은 리튬 일차전지 방전 과정과 같은 반응에 따라 LiF가 형성되며, 탄소가 전환되는 전기화학적 반응을 한다.



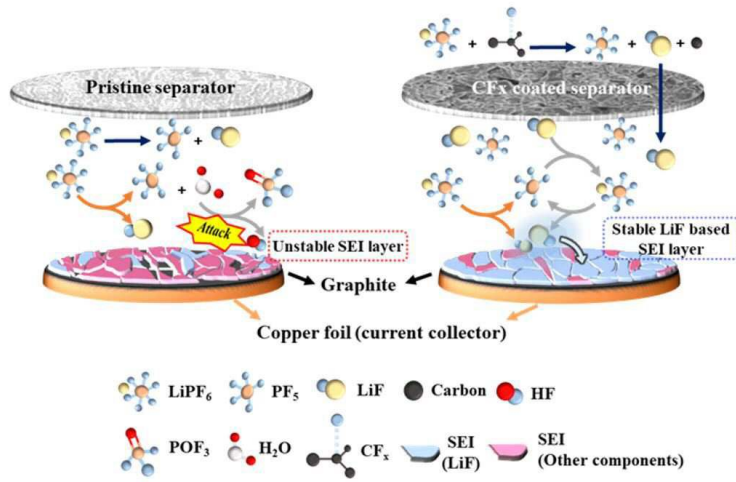
이러한 반응을 기반으로 도 1에서 제시한 메커니즘 같이 전해액의 부반응 없이 흑연 기반 음극 표면에 안정적인 LiF기반의 SEI층 형성 불화 탄소 입자 코팅 분리막을 사용한 전극 표면에 전해액의 부반응 없이 흑연 기반 음극 표면에 더 많은 안정적인 LiF기반 SEI층을 형성한 것을 확인하였다.

이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

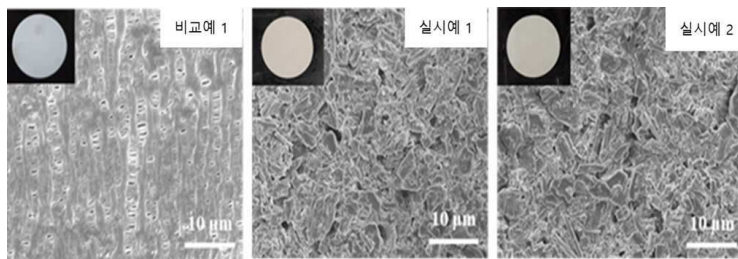
따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

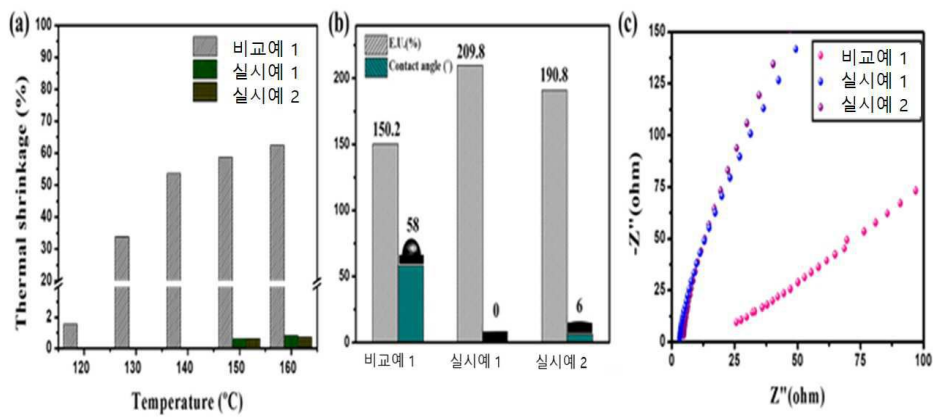
도면1



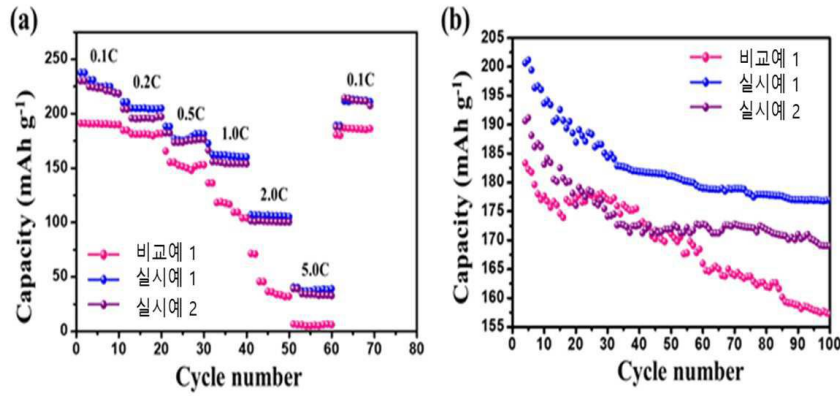
도면2



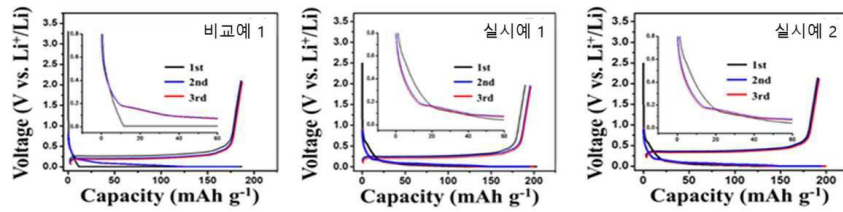
도면3



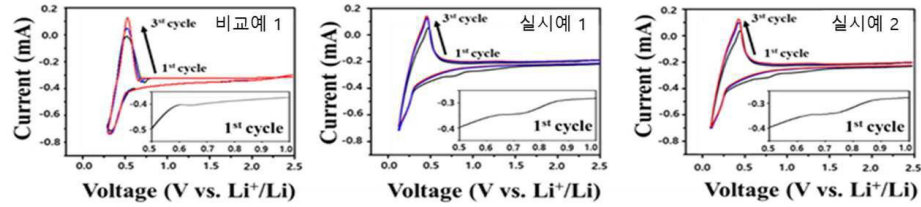
도면4



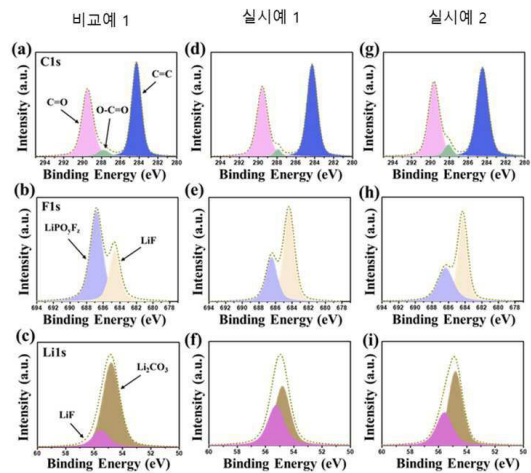
도면5



도면6



도면7



도면8

