



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0138667
(43) 공개일자 2023년10월05일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 50/449</i> (2021.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 10/42</i> (2014.01) <i>H01M 50/403</i> (2021.01)
 <i>H01M 50/417</i> (2021.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 50/449</i> (2023.08)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-0036546
 (22) 출원일자 2022년03월24일
 심사청구일자 2022년03월24일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 이현욱
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 김민호
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 박창현
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인태백</p> |
|---|--|

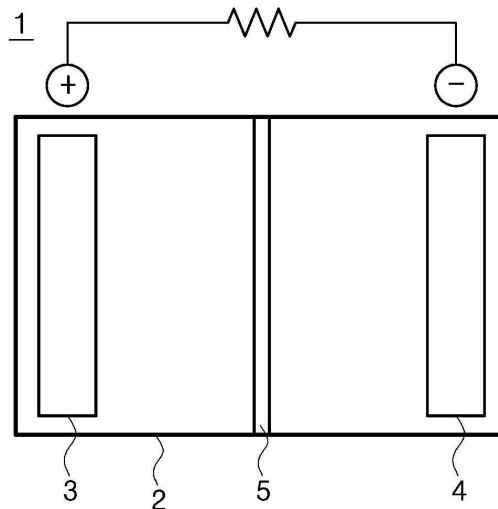
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬이차전지 및 리튬이차전지의 분리막 제조방법**

(57) 요약

본 발명은, 내부에 전해액이 충전되어 있는 전지케이스; 상기 전지케이스 일측에 배치되는 양극전극; 상기 전지케이스 타측에 배치되는 음극전극; 상기 양극전극과 상기 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체; 및 상기 분리막본체에 형성되어 전이금속 이온의 통과를 차단 또는 감소시키는 코팅층을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/417 (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711128883
과제번호	2019R1C1C1009324
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	대기 비개방 극저온 투과전자현미경 분석법을 통한 이차전지 민감소재 분석 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

내부에 전해액이 충전되어 있는 전지케이스;
상기 전지케이스 일측에 배치되는 양극전극;
상기 전지케이스 타측에 배치되는 음극전극;
상기 양극전극과 상기 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체; 및
상기 분리막본체에 형성되어 전이금속 이온의 통과를 차단 또는 감소시키는 코팅층을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
상기 양극 전극은, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬 망간산화물, 리튬니켈코발트망간산화물 및 리튬니켈코발트알루미늄산화물 중 어느 하나의 재질인 리튬 이차전지.

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 분리막본체는, 폴리올레핀 계열의 재질로 이루어진 리튬이차전지.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 코팅층은, 프리시안블루코팅층인 리튬이차전지.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 프리시안블루 코팅층은, 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

리튬 이차전지의 양극전극 및 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체; 및
상기 분리막본체에 형성되어 전이금속 이온의 통과를 차단 또는 감소시키는 코팅층을 포함하는 리튬이차전지의 분리막.

청구항 7

청구항 6에 있어서,
상기 코팅층은, 프리시안블루코팅층인 리튬이차전지의 분리막.

청구항 8

청구항 7에 있어서,
상기 프리시안블루 코팅층은, 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 분리막.

청구항 9

리튬이온전지의 양극전극과 음극전극 사이에 배치되는 리튬이차전지의 분리막 제조방법에 있어서,

(A) 분리막본체를 표면처리 시키는 단계; 및

(B) 표면 처리된 상기 분리막본체에 전이금속 이온의 통과를 감소시키는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지의 분리막 제조방법.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 (A)단계는, 상기 분리막본체를 플라즈마 처리 공정으로 표면처리시키는 리튬이차전지의 분리막 제조방법.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 (B)단계는, 상기 코팅층이 프러시안 블루재질로 이루어지는 리튬이차전지의 분리막 제조방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 (B)단계는, 상기 프러시안블루 코팅층이 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)로 이루어지도록 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬이차전지 및 리튬이차전지의 분리막 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 전이 금속의 이온통과를 조절하여 전지의 용량 및 사이클 특성을 개선하도록 하는 리튬이차전지 및 분리막 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 니켈카드뮴 전지, 니켈수소전지 등보다 에너지밀도가 높고, 수명이 길어, 최근 컴퓨터, 휴대기기 등 다양한 분야에 널리 이용되고 있으며, 향후 전자기기 뿐만 아니라 전기자동차용 중대형 이차전지 소재로서도 주목을 받고 있다.

[0003] 도 1 및 도 2를 참고하면 이와 같은 리튬 이차전지(1)는 전해액이 충전되어 있는 전지케이스(2);와, 상기 전지 케이스(2) 일측에 배치되어 리튬이온(3a)을 공급하도록 하는 양극전극(3); 상기 전지케이스(2) 타측에 배치되는 음극전극(4); 상기 양극전극(3)과 상기 음극전극(4) 사이에 배치되는 분리막본체(5);를 구비하고 있다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지(1)는 양극전극(3)에서 부반응으로, 양극재를 구성하는 전이금속(니켈, 코발트, 망간 등)이 전해액에 2가 양이온 상태로 녹는 전이금속 용출 현상이 빈번히 발생하는 경우가 있다. 상기 전이금속 용출 현상으로 인하여 발생하는 전이금속 이온(3b)은 음극전극(4)으로 이동하여 음극전극(4) 표면에서 리튬덴드라이트 생성과 같은 부반응을 가속화한다.

[0005] 이와 같은 부반응으로 인하여, 리튬 이차전지(1)는 용량이 감소되고, 안정성이 하락된다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-2011253호(발명의 명칭 : 촉매층이 코팅된 리튬설퍼전지용 다층구조 분

리막 및 이를 이용한 리튬선택전지)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 창출된 것으로서 전이금속 이온의 통과를 감소시켜 음극전극에서의 부반응을 억제하도록 하여 성능이 향상되도록 하는 리튬이차전지를 제공하고자 하는데 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은, 내부에 전해액이 충전되어 있는 전지케이스; 상기 전지케이스 일측에 배치되는 양극전극; 상기 전지케이스 타측에 배치되는 음극전극; 상기 양극전극과 상기 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체; 및 상기 분리막본체에 형성되어 전이금속 이온의 통과를 차단 또는 감소시키는 코팅층을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0009] 상기 양극 전극은, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬 망간산화물, 리튬니켈코발트망간산화물 및 리튬니켈코발트알루미늄산화물 중 어느 하나의 재질로 된다.

[0010] 상기 분리막본체는, 폴리올래핀 계열의 재질로 이루어진다.

[0011] 상기 코팅층은, 프러시안블루코팅층으로 이루어진다.

[0012] 상기 프러시안블루 코팅층은, 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)인 것을 특징으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 리튬이차전지의 양극전극 및 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체; 및 상기 분리막본체에 형성되어 전이금속 이온의 통과를 차단 또는 감소시키는 코팅층을 포함한다.

[0014] 상기 코팅층은, 프러시안블루코팅층으로 이루어진다.

[0015] 상기 프러시안블루 코팅층은, 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)인 것을 특징으로 한다.

[0016] 또, 본 발명은, 리튬이온전지의 양극전극과 음극전극 사이에 배치되는 리튬이차전지의 분리막 제조방법에 있어서, (A) 분리막본체를 표면처리 시키는 단계; 및 (B) 표면 처리된 상기 분리막본체에 전이금속 이온의 통과를 감소시키는 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지의 분리막 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 (A)단계는, 상기 분리막본체를 플라즈마 처리 공정으로 표면처리시킨다.

[0018] 상기 (B)단계는, 상기 코팅층이 프러시안 블루재질로 이루어진다.

[0019] 상기 (B)단계는, 상기 프러시안블루 코팅층이 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)로 이루어지도록 한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따른 리튬이차전지 및 리튬이차전지의 분리막 제조방법에 의하면, 양극전극과 음극전극 사이에 배치되는 분리막본체가 프러시안블루 재질로 이루어진 코팅층이 구비됨으로써, 음극에서의 부반응을 억제시키도록 하고 높은 용량 및 안정성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 종래의 리튬이차전지의 단면도이다.

도 2는 도 1의 전이금속 이온의 이동을 보여주는 개략도이다.

도 3은 본 발명에 따른 리튬 이차전지의 단면도이다.

도 4는 도 3의 전이금속 이온 차단을 보여주는 개략도이다.

도 5는 도 2의 분리막만을 도시한 도면이다.

도 6은 본 발명에 따른 분리막 제조방법의 흐름도이다.

도 7은 도 4에서 (A)단계 표면처리 차이에 따른 분리막본체 코팅층 형성 차이를 나타내는 표면 사진이다.

도 8은 도 4에서 (A)단계 표면처리 차이에 따른 분리막본체의 친화성 차이를 나타내는 표면 사진이다.

도 9는 2-4.3V의 고전압범위에서 0.5C의 전류밀도로 NCM, 흑연전지를 구동하여 사이클에 따른 용량변화를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 본 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.
- [0023] 도 3 내지 도 5를 참고하면 본 발명에 따른 리튬 이차전지(100)는 전지케이스(110), 양극전극(120), 음극전극(130), 분리막본체(140), 코팅층(150)을 포함한다.
- [0024] 상기 전지케이스(110)는 내부에 전해액(미도시)이 충전이 되고 상기 양극전극(120)과 상기 음극전극(130) 및 상기 분리막본체(140)가 배치되고 상기 전해액이 충전되기 위한 일정 크기를 가진다.
- [0025] 이때 상기 전해액은 리튬염과 유기용매일 수 있다.
- [0026] 상기 양극전극(120)은 상기 전지케이스(110)의 일측에 내부에 배치가 되어 상기 음극전극(130)으로 리튬 이온(121)을 공급하고 전기화학 반응에 의해 전자를 생성하고 소모할 수 있으며 외부 회로(미도시)에 전자를 제공한다.
- [0027] 상기 양극전극(120)은 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬 망간산화물 중 어느 하나의 재질로 이루어진 전이금속 산화물이 사용될 수 있으며 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0028] 상기 음극전극(130)은 흑연재질로 이루어지며, 상기 분리막본체(140)를 사이에 두고 상기 양극전극(120)과 이격되어 상기 전지케이스(110) 타측에 배치가 되고 전기화학적 반응에 의해 전자를 생성하고 소비할 수 있으며 외부 회로(미도시)에 전자를 제공한다.
- [0029] 상기 분리막본체(140)는 상기 전지케이스(110)에 상기 양극전극(120)과 상기 음극전극(130) 사이에 배치가 되어 상기 음극전극(130)과 상기 양극전극(120)을 물리적으로 분리하여 상기 양극전극(120)과 상기 음극전극(130)이 접촉하여 쇼트되는 것을 방지한다.
- [0030] 상기 분리막본체(140)는, 폴리에틸렌 계열의 재질로 이루어질 수 있다.
- [0031] 상기 코팅층(150)은 상기 분리막본체(140)의 외주면에 형성된다.
- [0032] 상기 코팅층(150)은 프러시안블루코팅층으로, 금속 헥사시아노메탈레이트(hexacyanometallate)로서, 메탈사이아나이드(Metal cyanide) 수용액에 염화 금속이나, 질산화 금속을 가하여 만들어진 프러시안 블루(Prussian Blue)로 이루어진다.
- [0033] 이와 같이 도 4를 참고하면 상기 코팅층(150)은 프러시안블루코팅층이 되기에 상기 양극전극(120)으로부터 상기 분리막본체(140)측으로 유동되는 상기 리튬이온(121)의 유동은 지속적으로 유지되도록 하되, 상기 양극전극(120)의 전이금속 용출 현상에 의한 전이금속 이온(122)이 상기 분리막본체(140)측으로 유동되는 경우 상기 전이금속 이온(122)의 상기 음극전극(130) 측으로의 통과를 감소 또는 차단 시킨다.
- [0034] 이에 따라 상기 리튬 이차전지(100)는 상기 코팅층(150)에 의해 상기 음극전극(130)으로 상기 전이금속 이온(122)의 통과가 감소 또는 차단되도록 하여 상기 전이금속 용출현상 발생 시에도 상기 음극전극(130)에서 부반응 발생이 발생하는 것을 방지함으로써 상기 음극전극(130)으로부터 발생하는 리튬덴드라이트가 생기는 것을 방지하고 안정성이 유지되도록 한다.
- [0035] 이하부터는 도 5 내지 도 9를 참고하여 본 발명에 따른 리튬이차전지(100)의 분리막본체(140) 제조방법에 대해 설명하도록 한다.
- [0036] 도 6을 참고하면, 본 발명의 분리막본체(140) 제조 방법은 표면처리단계(A), 코팅층 형성단계(B)를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 상기 표면처리단계(A)는 상기 분리막본체(140)를 표면처리 시키는 단계이다.

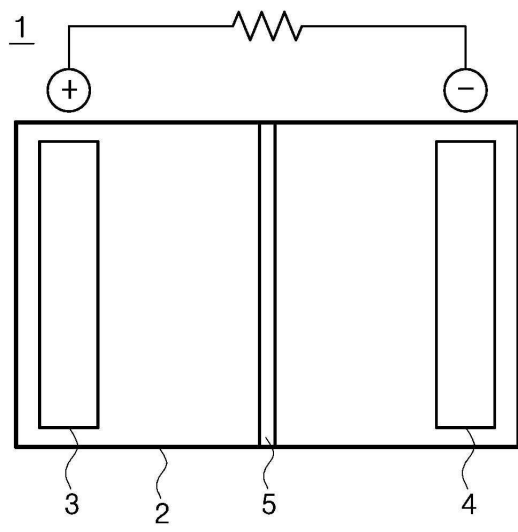
- [0038] 상기 표면처리단계(A)는, 별도의 플라즈마 발생기(미도시)를 이용하여 폴리올래핀 계열의 상기 분리막본체(140)의 표면을 플라즈마 처리 한다.
- [0039] 상기 플라즈마 처리를 한 분리막본체(140)의 표면은 친수성 성질을 가지게 되며, 후술한 코팅층(150)이 상기 분리막본체(140)의 표면에 용이하게 형성될 수 있게 된다.
- [0040] 상기 코팅층 형성단계(B)는 표면 처리된 상기 분리막본체(140)에 코팅층(150)을 형성하는 단계이다.
- [0041] 상기 코팅층 형성단계(B)는 상기 분리막본체(140)를 프러시안 블루 합성용액(미도시)이 충전된 용기(미도시)에 침지하여 상기 분리막본체(140)의 표면에 상기 코팅층(150)을 형성시킨다.
- [0042] 이때 프러시안 블루 합성용액은 메탈사이아나이드(Metal cyanide)로 이루어지도록 한다.
- [0043] 도 7 및 도 8을 참고하면 상기 코팅층 형성단계(B)에서 상기 표면처리단계(A)로부터 플라즈마 처리공정된 분리막본체의 표면(P)은 별도의 증류수(미도시)를 떨어트렸을 때 접촉각이 54.2 도로 플라즈마 처리공정되지 않은 분리막본체의 표면(P')에 별도의 증류수(미도시)를 떨어트렸을 때 접촉각이 107.7도로 이루어지는 것에 비해 작은 각도로 친수성을 보이기에 상기 프러시안 블루 합성용액에 담그어 합성 시 상기 분리막본체(140)의 코팅층리가 짧은 시간에 코팅층이 형성되는 것을 확인할 수 있다.
- [0044] 이에 따라 상기 분리막본체(140)는 상기 코팅층 형성단계(B)에서 보다 짧은 시간에 상기 코팅층(150)을 형성시킬 수 있게 한다.
- [0045] 도 9는 2-4.3V의 고전압범위에서 0.5C의 전류밀도로 NCM, 흑연전지를 구동하여 사이클에 따른 용량변화를 도시한 도면이다.
- [0046] 도 9에서 청색은 본 발명의 일실시예에 따른 코팅층(150)이 형성된 분리막 본체(140)이고, 주황색은 비교예로서 코팅층(150)이 없는 분리막본체의 결과이다.
- [0047] 도 9를 참고하면, 초기에서 500사이클로 반복하여 실험한 결과, 본 발명의 일실시예에 따른 코팅층(150)이 형성된 분리막본체는 용량이 170 mAh/g에서 100mAh/g로 감소되고, 비교예인 코팅층(150)이 없는 분리막본체는 150mAh/g에서 40mAh/g 으로 감소된다.
- [0048] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막본체(140)는 용량이 70mAh/g 정도 감소되는 것인데 반하여, 비교예인 코팅층(150)이 없는 분리막본체는 110mAh/g 정도 감소된다.
- [0049] 이에 따라 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막본체(140)는 비교예인 코팅층(150)이 없는 분리막본체에 비해 사이클 수명이 더 연장되는 것을 알 수 있다.
- [0050] 이와 같이 상기 분리막본체(140)는 상기 표면처리 단계(A)와 상기 코팅층 형성단계(B)에 의해 보다 짧은 시간에 프러시안 블루재질로 이루어진 상기 코팅층(150)을 형성되도록 제조하여 상기 리튬이차전지(100)의 우수한 수명특성과 높은 용량 및 안정성을 확보하도록 한다.

부호의 설명

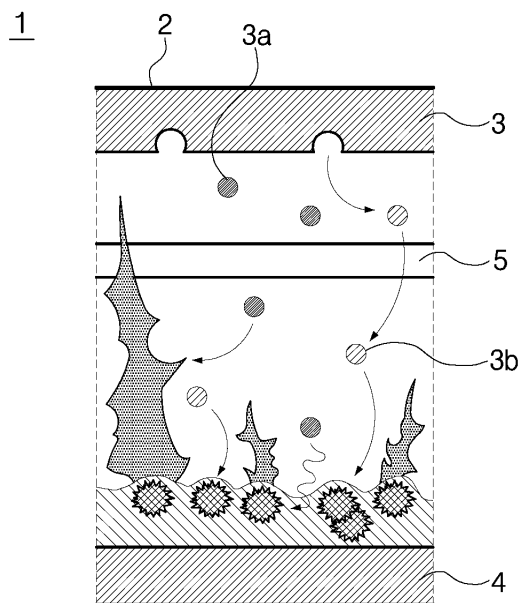
- | | | |
|--------|--------------|-------------|
| [0051] | 100 : 리튬이차전지 | 110 : 전지케이스 |
| | 120 : 양극전극 | 121 : 리튬이온 |
| | 122 : 전이금속이온 | 130 : 음극전극 |
| | 140 : 분리막본체 | 150 : 코팅층 |

도면

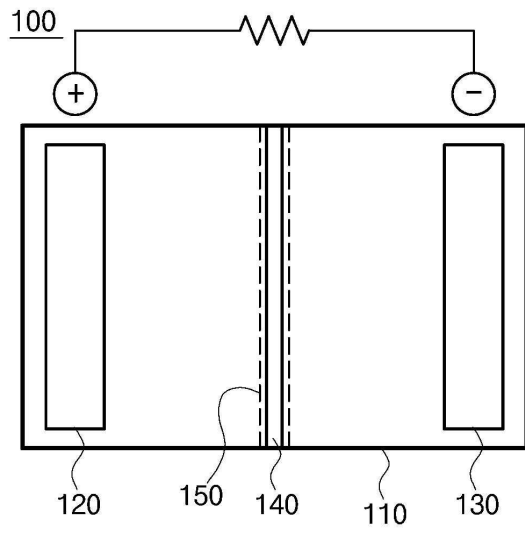
도면1



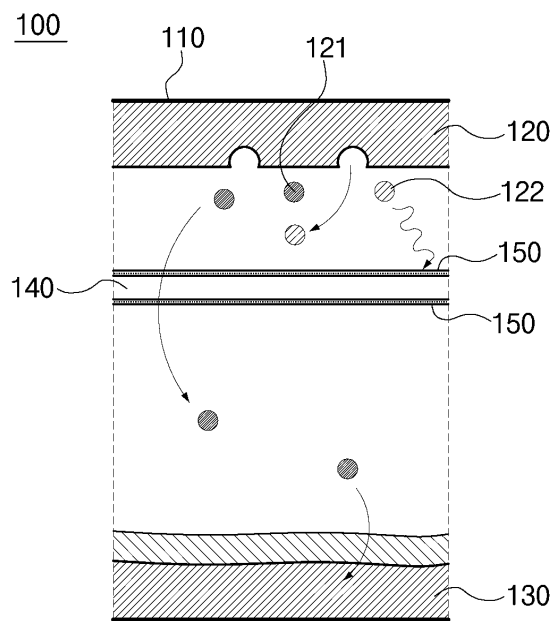
도면2



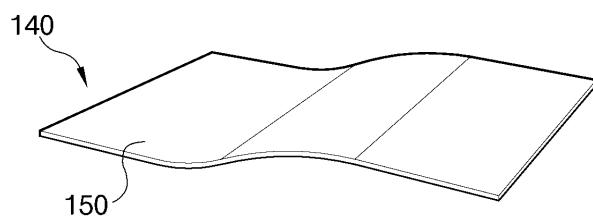
도면3



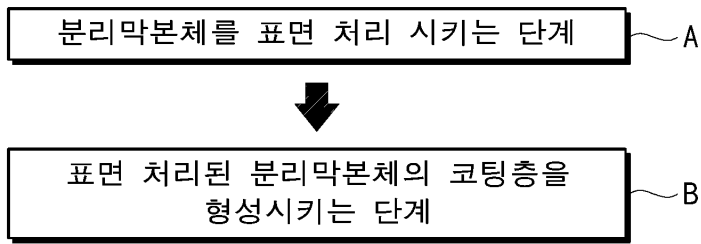
도면4



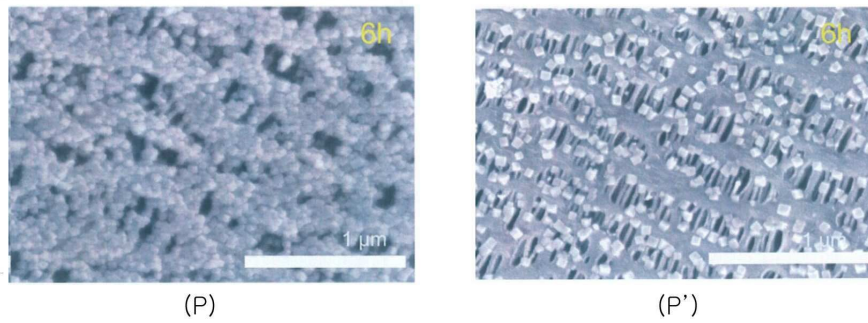
도면5



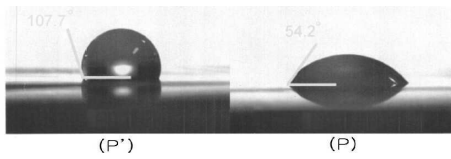
도면6



도면7



도면8



도면9

