



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월11일
 (11) 등록번호 10-1611404
 (24) 등록일자 2016년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0012418
 (22) 출원일자 2014년02월04일
 심사청구일자 2014년02월04일
 (65) 공개번호 10-2015-0091780
 (43) 공개일자 2015년08월12일
 (56) 선행기술조사문헌

Journal of Power Sources 2007, Vol 164,
 pp.351-364
 Journal of Membrane Science, 2012, Vol.
 394-395, pp.175-183
 KR1020030067864 A
 KR1020130107550 A

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

박수진

울산광역시 남구 팔등로 85, 112동 2801호(신정동, 울산신정푸르지오아파트)

이상영

부산광역시 해운대구 세실로 174, 109동 1602호(좌동, 삼성아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

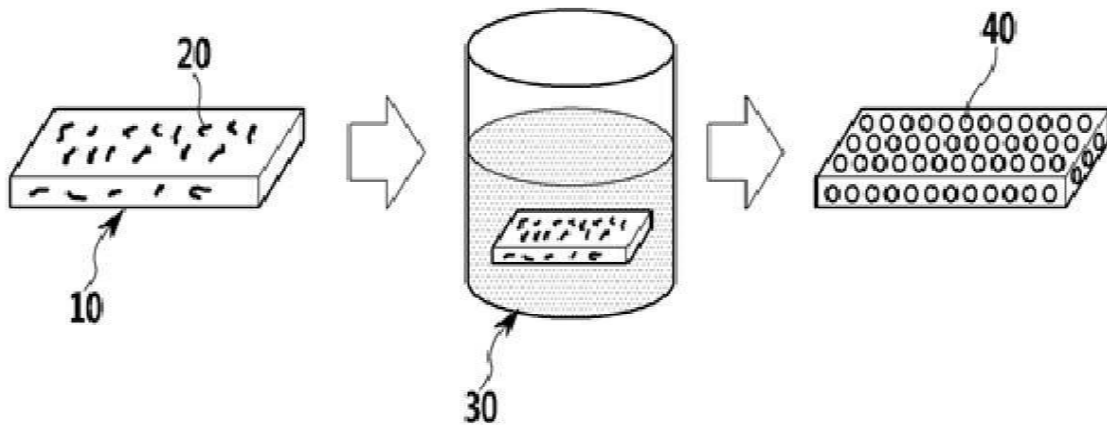
심사관 : 홍성란

(54) 발명의 명칭 리튬이차전지용 분리막 및 그 제조 방법

(57) 요약

리튬 이차전지용 분리막 및 그 제조방법이 개시된다. 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법은, 블록공중합체를 준비 하는 단계, 상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계, 상기 기능성 작용기가 도입된 블록공중합체에 기공을 형성 하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

유승민

울산광역시 울주군 언양읍 반연리 유니스트길 50,
502호(울산과학기술대학교, 자연과학관)

김정환

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, 303동
1002호(울산과학기술대학교 학생기숙사)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013K000210

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신기술 융합형 성장동력사업

연구과제명 플렉서블 고체형 필름전지 개발

기여율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.07.01~2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 블록공중합체를 포함하는 분리막이되,
 상기 블록공중합체 내 일부 블록 단위 A는 기공으로 전환되고,
 상기 블록공중합체 내 일부 또는 전부인 블록 단위 B에는 기능성 작용기가 도입되고,
 상기 분리막 전체에서, 상기 기공이 상호 연결되어 열린 기공(open porous) 형태로 존재하는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 1]

A-block-B

상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기능성 작용기는,

글리시독시프로필트리메톡실란 (Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether), 글리시돌(Glycidol)로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 것인, 리튬이차전지용 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 기능성 작용기가 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate)를 포함하는 경우, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아

크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 하이드록시 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴릭 엑시드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기가 더 도입된 것인, 리튬이차전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 기공의 평균 직경은 0.001 내지 10 μm 인 것인, 리튬이차전지용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서.

상기 분리막의 기공도는 55 내지 60 체적 퍼센트(vol %) 인 것인, 리튬이차전지용 분리막.

청구항 6

하기 화학식 1로 표시되는 블록공중합체를 준비 하는 단계;

상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계; 및

상기 기능성 작용기가 도입된 블록공중합체를 이용하여, 분리막을 제조하는 단계;

상기 블록공중합체 내 블록 A 및 B에 대해 선택적 용해도를 가지는 용매에, 상기 분리막을 투입하여, 기공이 형성된 분리막을 수득하는 단계; 및

상기 기공이 형성된 분리막을 플라즈마 처리하여, 열린 기공을 포함하는 분리막을 수득하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법:

[화학식 1]

A-block-B

상기 화학식 1에서,

A 및 B는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나이고,

상기 A 및 B는 특정 용매에 대한 용해도가 상이하다.

청구항 7

제6항에 있어서,
 상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계;에서,
 상기 블록 공중합체 내 일부 또는 전부인 블록 단위 B에 상기 기능성 작용기가 도입되는 것인,
 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
 상기 블록 공중합체 내 일부 또는 전부인 블록 단위 B에 상기 기능성 작용기가 도입되는 것은,
 아마이드 결합 반응, 에스테르 반응 또는 가교 반응 중 어느 하나 이상의 반응에 의한 것인, 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 있어서,
 상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계;에서,
 상기 기능성 작용기를 포함하는 물질:상기 블록공중합체의 몰(mol)비는 99:1 내지 50:50 인 것인, 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 10

제6항에 있어서,
 상기 기능성 작용기를 포함하는 물질 내 기능성 작용기는,
 글리시독시프로필트리메톡실란(Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether), 글리시돌(Glycidol) 로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나인 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 11

제6항에 있어서,
 상기 블록공중합체 내 블록 A 및 B에 대해 선택적 용해도를 가지는 용매에, 상기 분리막을 투입하여, 기공이 형성된 분리막을 수득하는 단계;는,
 상기 블록공중합체 내 일부 블록 단위 A는 기공으로 전환되는 것인,
 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 12

제6항에 있어서,
 상기 블록공중합체 내 블록 A 및 B에 대해 선택적 용해도를 가지는 용매에, 상기 분리막을 투입하여, 기공이 형성된 분리막을 수득하는 단계;에서,
 상기 블록공중합체 내 블록 A 및 B에 대해 선택적 용해도를 가지는 용매는, 에탄올인 것인, 리튬이차전지용 분

리막의 제조방법.

청구항 13

제6항에 있어서,
 상기 기공이 형성된 분리막을 플라즈마 처리하여, 열린 기공을 포함하는 분리막을 수득하는 단계;에서,
 상기 기공이 형성된 분리막 전체의 기공이 상호 연결되어, 상기 열린 기공 형태로 전환되는 것인,
 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 리튬이차전지용 분리막을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 블록공중합체를 이용한 리튬 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 및 변환 기술에 대한 중요성이 높아지면서, 다양한 종류의 에너지 변환 장치에 대한 관심이 크게 증대하고 있다. 그 중에서도 리튬 이차 전지가 크게 주목받고 있다.

[0003] 리튬 이차전지에서 전지의 특성을 좌우하는 중요한 구성요소 중 하나는 전지를 구성하는 양극과 음극 사이에 위치한 분리막(separator)이다.

[0004] 분리막은 리튬 이차전지의 양극 및 음극의 단락을 방지하는 기능뿐만 아니라 리튬 이온이 이동할 수 있는 통로 기능을 한다. 따라서 분리막은 이온의 통로 기능을 충족시켜 원하는 이온 전도성을 나타낼 수 있도록 높은 기공

도 및 균일한 기공 구조를 가져야 한다.

[0005] 또한, 분리막은 기본적인 이온 전도성 이외에도 열적 안정성 및 우수한 전해액 젖음성 등을 가져야 한다.

[0006] 한편, 분리막은 양극과 음극 사이에 위치하여, 기본적으로 전기화학 반응에 참여 하지 않는 불활성 특성을 나타 내지만, 기능성 작용기의 도입 등을 통하여 전지성능을 향상 시킬 수 있다.

[0007] 따라서, 균일한 기공 구조를 가져 이온 전도성이 우수하면서도 열적 안정성 및 전해액 젖음성 등이 우수한 리튬 이차전지용 분리막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 구현례는 블록공중합체의 미세 상분리 및 용매의 선택성 차이를 이용한 고다공성 구조의 형성, 다 양한 기능성 작용기 도입을 통한 전해질 내 불필요한 부산물들을 흡착 할 수 있는 고성능 리튬 이차 전지용 기 능성 분리막 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막은 하기 화학식 1로 표시되는 블록공중합체를 포함한다.

[0010] [화학식 1]

[0011] A-block-B

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] A 및 B는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이 트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리아크릴산 (poly(acrylic acid)), 폴리(ε-카프로락톤)(poly(ε-Caprolactone)), 폴리디메틸실록산 (poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비 닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메 톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세 닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프 로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene)) 로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막은 하기 화학식 2로 표시되는 블록공중합체를 포함한다.

[0015] [화학식 2]

[0016] A-block-B-block-C

[0017] 상기 화학식 2에서,

[0018] A, B 및 C는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴 리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레 이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리아크릴산 (poly(acrylic acid)), 폴리(ε-카프로락톤)(poly(ε-Caprolactone)), 폴리디메틸실록산 (poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비 닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메 톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸

아크릴레이트(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene)) 로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 이다.

- [0019] 상기 분리막은 기능성 작용기를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 상기 기능성 작용기는 글리시독시프로필트리메톡실란 (Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether) , 글리시돌(Glycidol) 로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0021] 상기 기능성 작용기가 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate)를 포함하는 경우, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 하이드록시 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴릭 엑시드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기가 더 도입될 수 있다.
- [0022] 상기 분리막의 기공의 평균 직경은 0.001~10 μm일 수 있다.
- [0023] 상기 분리막의 기공도는 10~95 체적 퍼센트(vol %), 또는 30~90 체적 퍼센트(vol %)일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법은 블록공중합체를 준비 하는 단계; 상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계; 상기 기능성 작용기가 도입된 블록공중합체에 기공을 형성 하는 단계; 를 포함한다.
- [0025] 상기 블록공중합체는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 블록공중합체일 수 있다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] A-block-B
- [0028] [화학식 2]
- [0029] A-block-B-block-C
- [0030] 상기 화학식 1 또는 화학식 2 에서
- [0031] A 및 B 및 C는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)), 폴리(ε-카프로락톤)(poly(ε-Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))

로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 일 수 있다.

- [0032] 상기 기능성 작용기는 글리시독시프로필트리메톡실란(Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether), 글리시돌(Glycidol) 로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0033] 상기 기능성 작용기를 도입하는 단계에서 상기 기능성 작용기를 포함하는 물질 : 상기 블록공중합체의 몰(mol) 비는 99:1~50:50 일 수 있다.
- [0034] 또한, 기공 형성이 완료된 분리막의 기공의 평균 직경은 0.001~10 μm 일 수 있다.
- [0035] 또한, 기공 형성이 완료된 분리막의 기공도는 10~95 체적 퍼센트(vol %) 또는 30~90 체적 퍼센트(vol %) 일 수 있다.
- [0036] 상기 기공을 형성하는 단계에서 사용 되는 용매는 에탄올 일 수 있다.

발명의 효과

- [0037] 본 발명의 일 구현례 의한 리튬 이차전지용 분리막은 상호 연결된 기공 구조 (interconnected porous network) 를 가지며, 고다공성 구조 및 균일한 크기의 기공을 가진다.
- [0038] 따라서, 이온 전도성을 향상 시킬수 있으며, 고에너지, 고출력의 전지를 제공 할 수 있다.
- [0039] 또한, 기능성 작용기를 도입하여 전해액과의 친화성 향상이 향상 될 수 있다.
- [0040] 또한, 전해질 내 불필요한 물질을 흡착하여 전지성능을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명의 일 구현례 의한 리튬이차전지용 분리막의 기능성 작용기 및 블록공중합체는 극성을 지니므로 우수한 전해액 젖음성(wettability)을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 본 발명의 일 구현례에 따른 리튬 이차전지용 분리막을 제조 하는 공정을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 구현례에 따른 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 나타낸 도면이다.
- 도 3a은 비교예에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 주사전자현미경 (scanning electron microscope) 사진이다.
- 도 3b는 본 발명의 실시예1 에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 주사전자현미경 (scanning electron microscope) 사진이다.
- 도 3c는 본 발명의 실시예2 에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 주사전자현미경 (scanning electron microscope) 사진이다.
- 도 4a는 폴리스티렌-블록-2-바이닐피리딘(Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine)에 작용기 도입 전에 제조된 분리막의 투과 전자현미경사진이다.
- 도 4b는 실시예1에 사용된 작용기 도입후에 제조된 분리막의 투과 전자현미경사진이다.
- 도 5은 실시예에 의해 제조된 분리막과 비교예에서 사용한 분리막을 교류 임피던스를 이용하여 저항을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 실시예에 의해 제조된 리튬 이차전지와 비교예에 의해 제조된 리튬 이차전지의 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 7은 실시예에 의해 제조된 리튬 이차전지와 비교예에 의해 제조된 리튬 이차전지의 50사이클(cycles) 후의 용량을 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.
- 도 8은 실시예에 의해 제조된 분리막과 비교예에서 사용한 분리막의 망간 흡착 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] 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 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0044] 따라서, 몇몇 실시예들에서, 잘 알려진 기술들은 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 구체적으로 설명되지 않는다. 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 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 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0045] 이하, 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지용 분리막에 대하여 설명하기로 한다.
- [0046] 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지용 분리막은 하기 화학식 1로 표시되는 블록공중합체를 포함한다.
- [0047] [화학식 1]
- [0048] A-block-B
- [0049] 상기 화학식 1에서,
- [0050] A 및 B는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리(아크릴아미드)(poly(acrylamide)), 폴리(에틸렌)(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 일 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명의 또 다른 구현례에 의한 리튬 이차전지용 분리막은 하기 화학식 2로 표시되는 블록공중합체를 포함한다.
- [0052] [화학식 2]
- [0053] A-block-B-block-C
- [0054] 상기 화학식 2에서,
- [0055] A, B 및 C는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl

pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나 일 수 있다.

- [0056] 또한 분리막은 기능성 작용기를 더 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 기능성 작용기는 글리시드옥시프로필트리메톡시실레인(Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether), 글리시돌(Glycidol)로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0058] 보다 상세하게, 블록공중합체가 피리딘(pyridine)기 또는 글리시딜(Glycidyl)기를 포함하는 경우, 블록공중합체와 기능성 작용기를 포함하는 물질이 아미드 결합 반응하여 블록공중합체에 기능성 작용기가 도입 될 수 있다.
- [0059] 또는, 블록공중합체가 카르복실기를 포함하는 경우, 블록공중합체와 아민기를 가진 기능성 작용기를 포함하는 물질이 아미드 결합 반응하여 블록공중합체에 기능성 작용기가 도입 될 수 있다.
- [0060] 또는, 블록공중합체가 카르복실기를 포함하는 경우, 블록공중합체와 하이드록실기를 가진 기능성 작용기를 포함하는 물질이 에스테르 반응하여 블록공중합체에 기능성 작용기가 도입 될 수 있다.
- [0061] 또는, 블록공중합체가 이중결합을 포함하는 경우, 이중결합을 가진 기능성 작용기를 포함하는 물질과 가교(cross-linking)반응하여 기능성 작용기가 블록공중합체에 도입될 수 있다.
- [0062] 상기 기능성 작용기가 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate)를 포함하는 경우, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메타)아크릴레이트 및 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 하이드록시 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴릭 액시드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기가 더 도입될 수 있다.
- [0063] 추가로 더 도입되는 작용기는, 기능성 작용기의 글리시딜기와 블록공중합체와 결합하고 남은 아크릴레이트의 이중결합과, 추가로 더 도입되는 기능성 작용기의 아크릴레이트와 반응하여 결합될 수 있다.
- [0064] 상기 기능성 작용기의 도입으로 리튬이차전지용 분리막 제조시, 팽윤부피비(swelling volume ratio)의 증가로 고 다공성 구조의 분리막이 구현 가능 하다. 따라서 전지의 출력 특성이 개선되어, 고출력 고에너지의 전지 생산이 가능하다.
- [0065] 또한, 도입되는 기능성 작용기에 따라 전해질의 친화성이 달라지기 때문에 사용하는 전해질에 따라 도입되는 기능성 작용기를 선택할 수 있다.
- [0066] 또한, 상기 기능성 작용기의 도입에 의하여 분리막의 표면에 카르복실기가 있는 경우에는, 양극 활물질의 양이온을 전기적인 인력에 의하여 트래핑(trapping)하는 효과가 있어 Mn^{2+} 등의 양이온이 용출 되는 것을 방지할 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 도입된 기능성 작용기를 통해, 리튬 이차전지가 작동하면서 발생하는 불필요한 부산물 등을 흡착하여 제거할 수 있다.
- [0068] 이하, 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법에 대하여 설명 한다.
- [0069] 도1은 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법을 나타낸 도면이다.
- [0070] 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막의 제조 방법은, 블록공중합체(10)를 준비 하는 단계; 상기 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하는 단계; 상기 기능성 작용기가 도입된 블록공중합체에 기공(40)을 형성하는 단계; 를 포함한다.
- [0071] 상기 블록공중합체(10)는 하기의 화학식 1 로 표시 되는 블록공중합체 일 수 있다.
- [0072] [화학식 1]

- [0073] A-block-B
- [0074] 상기 화학식 1에서,
- [0075] A 및 B는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나이다.
- [0076] 상기 블록공중합체(10)는 하기의 화학식 2로 표시되는 블록공중합체일 수 있다.
- [0077] [화학식 2]
- [0078] A-block-B-block-C
- [0079] 상기 화학식 2에서,
- [0080] A, B 및 C는 서로 동일하거나 상이하며, 독립적으로 폴리스티렌(polystyrene), 폴리이소프렌(polyisoprene), 폴리(2-비닐피리딘)(poly(2-vinylpyridine)), 폴리(4-비닐피리딘)(poly(4-vinylpyridine)), 폴리(메틸메타크릴레이트)(poly(methyl methacrylate)), 폴리(t-부틸메타크릴레이트)(poly(t-butyl methacrylate)), 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid)), 폴리(ϵ -카프로락톤)(poly(ϵ -Caprolactone)), 폴리디메틸실록산(poly(dimethylsiloxane)), 폴리(n-부틸메틸메타크릴레이트)(poly(n-butyl methyl methacrylate)), 폴리(2-비닐나프탈렌)(poly(2-vinyl naphthalene)), 폴리(n-부틸 아크릴레이트)(poly(n-butyl acrylate)), 폴리(t-부틸 아크릴레이트)(poly(t-butyl acrylate)), 폴리(4-하이드록실 스티렌)(Poly(4-hydroxyl styrene)), 폴리(4-메톡시스티렌)(Poly(4-methoxy styrene)), 폴리(t-부틸 스티렌)(poly(t-butyl styrene)), 폴리(바이피리딜메틸 아크릴레이트)(poly(bipyridylmethyl acrylate)), 폴리(벤질 프로필 아크릴레이트)(poly(benzyl propylacrylate)), 1,2-폴리부타디엔(1,2-polybutadiene), 1,4-폴리부타디엔(1,4-polybutadiene), 폴리페로세닐디메틸실레인(Poly(ferrocenyldimethylsilane)), 폴리락티드(Poly(lactide)), 폴리비닐피롤리돈(Poly(vinyl pyrrolidone)), 폴리(D/L-락티드)(poly(D/L-lactide)), 폴리(에틸렌옥사이드)(poly(ethylene oxide)), 폴리(프로필렌옥사이드)(poly(propylene oxide)), 폴리아크릴아미드(poly(acrylamide)), 폴리에틸렌(poly(ethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나이다.
- [0081] 블록공중합체는 리튬 이차전지에 사용되는 전해액에 따라 전해액과 친화력이 큰 고분자 물질을 사용하는 것이 리튬 이차전지의 전기화학적 성능 향상에 바람직하다.
- [0082] 상기 블록공중합체에 기능성 작용기가 포함된 물질(20)을 도입한다.
- [0083] 상기 기능성 작용기는 글리시드옥시프로필트리메톡시실레인(Glycidoxypropyltrimethoxysilane), 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate), 글리시딜 에스테르(Glycidyl ester), 글리시딜 아민(Glycidyl amine), 글리시딜 에테르(Glycidyl ether), 글리시돌(Glycidol)로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 유도체 또는 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 기능성 작용기가 글리시딜 메타아크릴레이트(Glycidyl methacrylate), 글리시딜 아크릴레이트(Glycidyl acrylate)를 포함하는 경우, 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, sec-부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 라우릴 (메

타)아크릴레이트 및 테트라테실 (메타)아크릴레이트, 하이드록시 (메타)아크릴레이트, (메타)아크릴릭 엑시드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나의 작용기가 더 도입될 수 있다.

- [0085] 상기 기능성 작용기는 블록공중합체가 피리딘(pyridine)기 또는 글리시딜(Glycidyl)기를 포함하는 경우 기능성 작용기를 포함하는 물질과 아미드 결합 반응하여 기능성 작용기가 도입될 수 있다.
- [0086] 또는, 블록공중합체가 카르복실기를 포함하는 경우 아민기를 포함하는 기능성 작용기를 포함하는 물질과 아미드 결합 반응하여 기능성 작용기가 도입 될 수 있다.
- [0087] 또는, 블록공중합체가 카르복실기를 포함하는 경우 하이드록실기를 포함하는 기능성 작용기를 포함하는 물질과 에스테르 반응하여 기능성 작용기가 도입될 수 있다.
- [0088] 또는, 블록공중합체가 이중결합을 포함하는 경우 이중결합을 포함하는 기능성 작용기를 포함하는 물질과 가교 (cross-linking)반응하여 기능성 작용기가 도입될 수 있다.
- [0089] 상기 기능성 작용기가 포함된 물질과 블록공중합체의 몰(mol)비, 즉 기능성 작용기가 포함된 물질:블록공중합체의 몰비는 99:1 내지 50:50 인 것이 바람직하다. 상기 범위에서 블록공중합체의 용매의 선택성을 이용하여 분리막에 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)를 형성할 수 있다.
- [0090] 상기 기능성 작용기가 도입된 블록공중합체를 용매(30)에 담가 기공을 형성 한다. 블록공중합체의 각 블록에 대하여 다른 용해도를 보이는 용매를 사용하여 기공(50)을 형성할 수 있다.
- [0091] 상기 용매는 도입된 작용기에 따라 선택될 수 있다.
- [0092] 일 예로, 에탄올, 물, 아세트 산, 알코올류 등의 극성 용매 등이 사용 될 수 있다.
- [0093] 또한, 기공 형성 시 상기 도입되는 기능성 작용기의 화학구조와 분자량에 따라 여러 가지 형태의 기공을 형성 할 수 있다. 보다 상세하게는 블록공중합체의 분자량이 작을수록 기공의 크기도 작아진다.
- [0094] 기공 형성이 완료된 분리막의 기공의 평균 직경은 0.001 내지 10 μm 인 것이 바람직하다.
- [0095] 기공의 평균 직경이 10 μm 초과인 경우 내부 단락이 일어 날 수 있으며, 기공의 평균 직경이 0.001 μm 미만인 경우 분리막을 통한 기체 투과 및 이온 전도가 어렵다.
- [0096] 직경이 상기 범위 이내이면 기체 투과도를 100cc 공기 기준으로 1초 내지 1000초 범위로, 이온 전도도를 10^{-6} 내지 10^{-2} S/cm 범위로 제어할 수 있다.
- [0097] 기공 형성이 완료된 분리막의 기공도는 바람직하게는 10~95 체적 퍼센트(vol %)이며, 보다 바람직하게는 30~90 체적 퍼센트(vol %)이다. 상기의 범위를 만족하는 경우 이온 전도성이 우수할 뿐 아니라, 기계적 강도 또한 우수하다.
- [0098] 이하 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차전지를 제조 하는 방법에 대하여 설명한다.
- [0099] 도 2 는 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬 이차 전지의 분해 사시도 이다.
- [0100] 도 2를 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 분리막(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 분리막(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다.
- [0101] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0102] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0103] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

- [0104] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0105] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0106] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0107] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0108] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0110] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0111] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0112] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. Li_aA_{1-b}R_bD₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 및 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_a(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05 및 0 < a < 2이다); Li_aNi_bE_cG_dO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5 및 0.001 ≤ d ≤ 0.1이다.); Li_aNi_bCo_cMn_dGeO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤ 0.5 및 0.001 ≤ e ≤ 0.1이다.); Li_aNiG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aCoG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMnG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMn₂G_bO₄(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); QO₂; QS₂; LiQS₂; V₂O₅; LiV₂O₅; LiTO₂; LiNiVO₄; Li_(3-f)J₂(PO₄)₃(0 ≤ f ≤ 2); Li_(3-f)Fe₂(PO₄)₃(0 ≤ f ≤ 2); 및 LiFePO₄.
- [0113] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토

류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

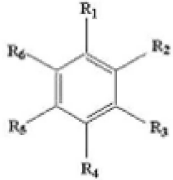
- [0114] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0115] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0116] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0117] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0118] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0119] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0120] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0121] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0122] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0123] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0124] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하

는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0125] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0126] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 3의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0127] [화학식 3]



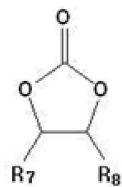
[0128]

[0129] 상기 화학식 3에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁ 내지 C₁₀의 알킬기, C₁ 내지 C₁₀의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0130] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0131] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 4의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0132] [화학식 4]



[0133]

[0134] 상기 화학식 4에서, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C₁ 내지 C₅의 플루오로알킬기이며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C₁ 내지 C₅의 플루오로알킬기이다.

[0135] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0136] 상기 리튬염은 상기 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트

(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0137] 양극 활물질을 포함하는 양극(212)과 음극 활물질을 포함하는 음극(213)의 사이에 본 발명의 일 구현례에 의한 리튬이차전지용 분리막(100)을 개재시키고, 양극(212), 음극(213) 및 리튬이차전지용 분리막(100)을 전지 용기(220)에 수납하고, 리튬 이차전지용 전해질(미도시)을 주입한 후, 전지 용기(220)를 밀폐시켜 리튬 이차전지용 분리막에 전해질이 함침되도록 하여 제조될 수 있다.

[0138] 이하, 실시예를 통해 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 제조 및 이를 적용한 리튬 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 단 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0139] <리튬 이차전지용 분리막 및 이차전지의 제조>

[0140] 실시예 1

[0141] 블록공중합체로써 폴리스티렌-블록-2-바이닐피리딘(Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine))을 n-메틸-2-피롤리돈(n-methyl-2-pyrrolidone)과 DMF (dimethylformamide)이 무게비로 2:1로 혼합된 용매에 용해시켰다.

[0142] 이 후, 기능성 작용기를 포함하는 물질로서 글리시독시프로필트리메톡실란 (Glycidoxypropyltrimethoxysilane)을 상기 혼합 용매에 첨가하여 블록공중합체와 기능성 작용기를 포함하는 물질이 12 중량 퍼센트가 되도록 용액을 제조 하였다. 이 때, 글리시독시프로필트리메톡실란 (Glycidoxypropyltrimethoxysilane) 과 폴리스티렌-블록-2-바이닐피리딘(Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine))의 몰비는 1:1 로 하였다.

[0143] 블록공중합체에 기능성 작용기를 도입하기 위하여 120℃에서 1시간동안 유지하여 아미드 결합 반응이 일어나도록 하였다.

[0144] 이렇게 제조된 분리막을 닥터블레이드를 이용하여 캐스팅 한 후 100℃ 에서 10분 동안 건조하였다.

[0145] 건조가 완료된 분리막을 블록공중합체의 각 블록에 따라 다른 용해도를 보이는 용매인 에탄올에 담가 기공구조를 발달 시켰다.

[0146] 이 후 O2 플라즈마 처리를 통해 양쪽 면을 식각하여 표면에 열린기공(open pore)를 형성 하여, 20μm 두께의 분리막을 제조하였다.

[0147] 양극활물질로 리튬 망간 복합산화물 (LiMn2O4) 95 중량%, 도전제로 카본 블랙 2 중량%, 결합제로 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 3 중량% 를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20μm인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[0148] 음극활물질로 리튬 티타늄 산화물 (Li4Ti5O12), 결합제로 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 도전제로 카본 블랙을 각각 88 중량%, 10 중량%, 2 중량%로 하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10μm인 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 음극을 제조한 후 롤 프레스를 실시하였다.

[0149] 또한 전해액으로는 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC) : 디에틸 카보네이트(DEC) = 1:1(v:v))에 LiPF₆ 의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 사용하였다.

[0150] 상기 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극의 사이에 실시예1에 의한 리튬이차전지용 분리막을 개재시키고, 전해질을 주입한 후, 코인형 리튬 이차전지를 제조 하였다.

[0151] 실시예 2

[0152] 실시예 2에 의한 코인형 리튬 이차전지의 제조는 기능성 작용기를 포함하는 물질로써, 글리시딜 메타크릴레이트(Glycidyl methacrylate)를 사용하였다. 이때, 글리시딜 메타크릴레이트 (Glycidyl methacrylate) / 폴리스티렌-블록-2-바이닐피리딘(Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine)의 몰비는 1/1 (mol/mol)이었다.

[0153] 코인형 리튬 이차전지를 제조 하는 공정은 실시예1과 같다.

[0154] 비교예

[0155] 비교예로써, 리튬이차전지용 분리막으로써, 종래기술에 의한 폴리올레핀막(두께 20 μ m, Celgard사 제품)을 사용하여 실시예와 동일하게 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0156] 성능 평가

[0157] <분리막 물성 평가>

[0158] 먼저 통기도 (sec/100 cc)와 전해액 함침량을 측정한 결과를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

구분	두께 [μ m]	통기도 [s 100cc air ⁻¹]	이온전도도 [mS cm ⁻¹]	공극률 [%]	전해액 함침량 [%]
비교예	20	500	0.734	41.0	89.7
실시예1	20	25	0.981	55	160.6
실시예 2	20	10	1.356	60	180.5

[0160] 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막의 두께는 20 μ m 수준이었고, 비교예에서 사용된 분리막의 두께는 20 μ m로 거의 유사하였다. 그러나 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막의 통기도는 25 및 10(sec/100cc)으로 비교예의 분리막의 통기도인 500(sec/100cc)에 비해 현저히 향상되었음을 알 수 있다. 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막의 전해액 함침량은 160.6 및 180.5(체적%)로 비교예에서 사용된 분리막의 함침량인 89.7(체적%)에 비해 높은 전해액 함침량을 보임을 알 수 있다.

[0161] 도 4는 교류 임피던스를 이용하여 분리막의 저항을 측정한 결과를 나타낸 것으로, 기공구조가 잘 발달된 실시예 1 및 2가 비교예 보다 저항이 낮게 측정 된 것을 볼 수 있다.

[0162] <기공 관찰>

[0163] 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM) 및 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 으로 실시예에 의해 제조된 분리막의 표면과 비교예에서 사용된 분리막의 표면을 관찰한 결과가 도 3에 도시되어 있다. 도 3b 및 도 3c 그리고 도4b 에 도시되어 있는 바와 같이, 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막은 다공성의 균일한 기공이 발달되었음을 알 수 있다.

[0164] 또한, 도 4a 는 폴리스티렌-블록-2-바이닐피리딘(Poly(styrene-b-2-vinyl pyridine)에 작용기 도입 전에 제조된 분리막의 투과 전자현미경사진이며, 도4b는 실시예1에 사용된 기능성 작용기 도입후에 제조된 분리막의 투과 전자현미경사진이다.

[0165] 도 4a 와 도 4b를 비교하여 알 수 있듯, 본 발명의 실시예에서 기능성 작용기를 도입하여 제조 된 분리막이 다공성의 균일한 기공이 더 발달 되었음을 알 수 있다.

[0166] <전지 성능 측정>

[0167] 코인셀 방전 전류 속도를 0.2 C에서 2 C로 증가시키면서 방전 용량을 관찰한 결과를 도 5에 나타내었다. 비교예에 따른 리튬 이차전지에 비해 실시예 1 및 2에 의해 제조된 리튬 이차전지가 높은 방전 용량을 보임을 알 수

있다.

[0168] <전지 성능 측정>

[0169] 분리막의 기능성 작용기 성능을 비교하기 위해, 전지내 부산물의 생성이 극심한 60°C 조건에서 50사이클 후의 용량을 측정한 결과를 도 6에 도시하였다. 도 6을 참조하면, 실시예 1 및 2에 의해 제조된 리튬이차전지가 비교예에 의해 제조된 리튬이차전지에 비해 용량 유지율이 우수함을 알 수 있다.

[0170] 도 6의 충방전 수명 시험시 음극활물질로 두께 200 μ m의 리튬 메탈(Li Metal)을 사용 하였다.

[0171] <부산물 흡착 능력 평가>

[0172] 분리막내 기능성 작용기의 부산물 흡착능력을 보다 심도있게 분석하기 위해, 전지 내에서 쉽게 용출되어 성능을 저하 시키는 망간이온의 흡착 실험을 진행 하였다. 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막과 비교예에 의해 제조된 분리막을 동일한 양의 망간 이온이 해리된 용액에 일정시간 보관한 후 제거하여 ICP 성분 분석 한 결과를 도 7에 도시하였다. 도 7을 참조하면, 실시예 1 및 2에 의해 제조된 분리막이 비교예에 의한 분리막에 비해 더 많은 망간이온을 흡착하고 있음을 알 수 있다.

[0173] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 그 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.

[0174] 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변경된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

[0175] 10 : 블록공중합체

20 : 기능성 작용기를 포함하는 물질

30 : 선택적 작용 용매

40 : 기공

100: 리튬 이차 전지

112: 음극

113: 분리막

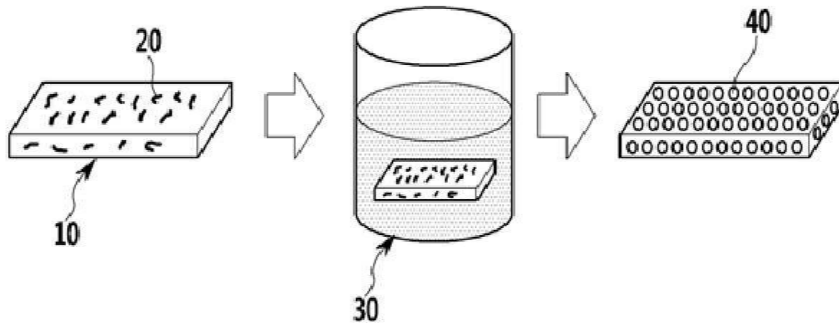
114: 양극

120: 전지 용기

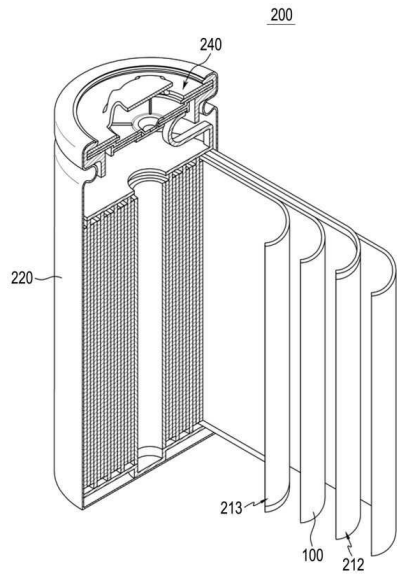
140: 봉입 부재

도면

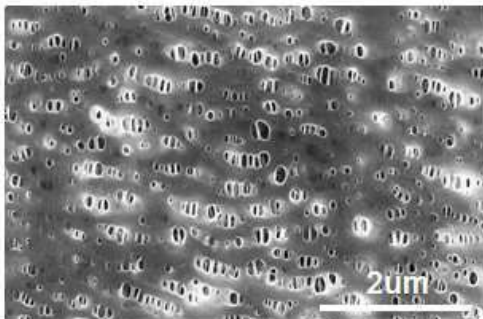
도면1



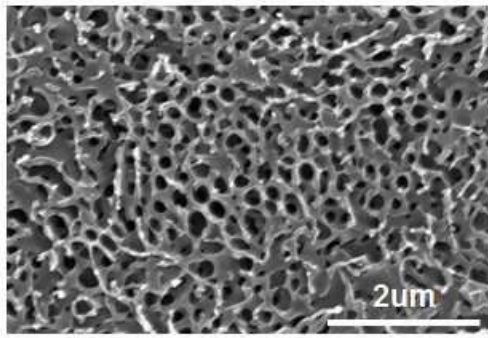
도면2



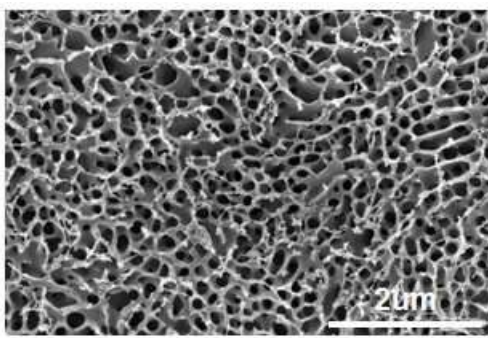
도면3a



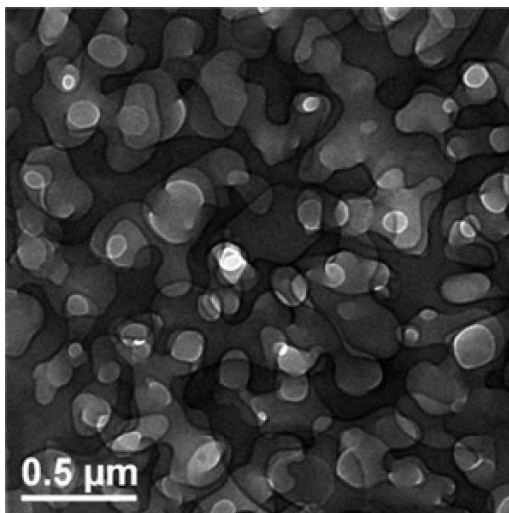
도면3b



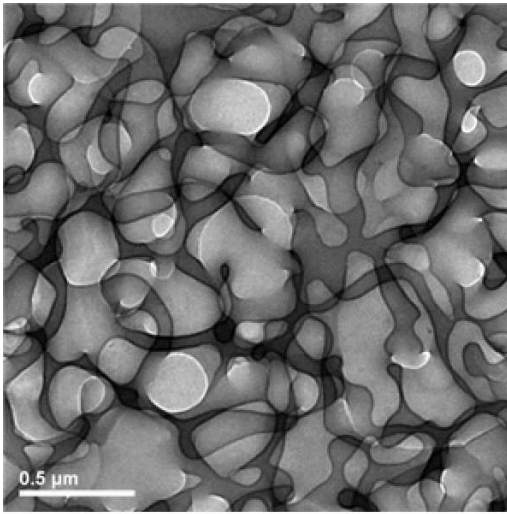
도면3c



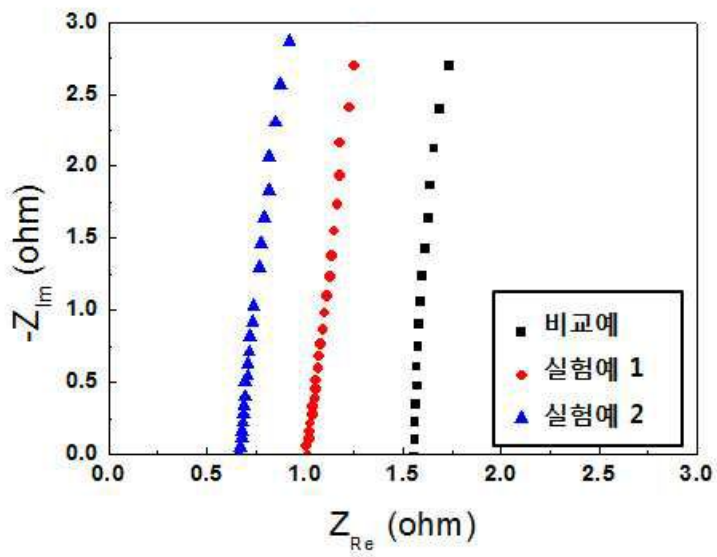
도면4a



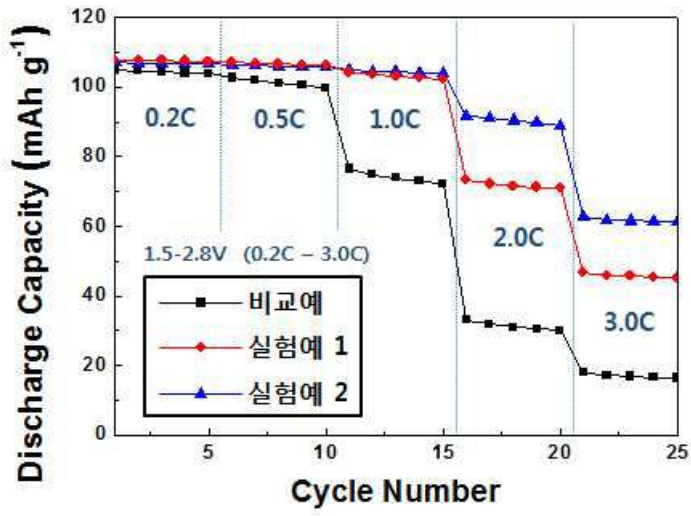
도면4b



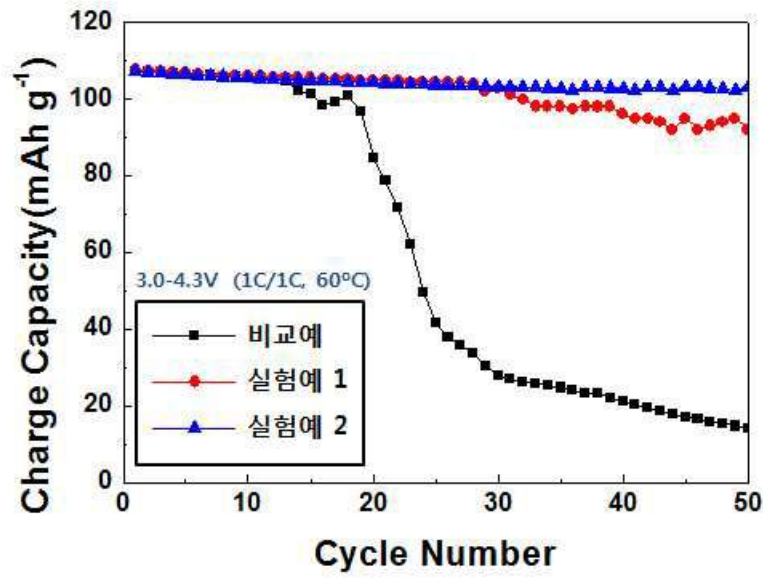
도면5



도면6



도면7



도면8

