



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0066309
(43) 공개일자 2008년07월16일

(51) Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01) *H01M 2/10* (2006.01)

H01M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0003567

(22) 출원일자 2007년01월12일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

이수진

경상남도 마산시 월영동 현대아파트 507동 1603호

배준성

대전광역시 유성구 전민동 삼성푸른아파트 112동 402호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

손창규

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 내부 단락에 대한 안전성이 향상된 전기화학 소자

(57) 요약

본 발명은 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 구조의 전기화학 소자로서, 상기 분리막의 표면에는 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자를 제공한다.

본 발명에 따른 전기화학 소자는 내부의 음극 표면에서 리튬 이온의 석출과 금속성분 불순물의 재결정으로 인한 내부 단락을 방지함으로써, 전기화학 소자의 안전성을 향상시킬 수 있다.

(72) 발명자

최수안

경기도 성남시 분당구 이매동 이매촌동부코오롱아
파트 501동401호

우태욱

부산광역시 부산진구 연지동 세동한신아파트 101동
1304호

특허청구의 범위

청구항 1

양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 구조의 전기화학 소자로서, 상기 분리막의 표면에는 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 사이클로텍스트린 유도체는 중량/면적 을 기준으로 $0.1 \text{ g/m}^2 \sim 10 \text{ g/m}^2$ 의 양으로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 사이클로텍스트린 유도체는 사이클로텍스트린, 카르복시메틸 사이클로텍스트린, 히드록시프로필 사이클로텍스트린, 히드록시에틸 사이클로텍스트린, 말토실 사이클로텍스트린 및 페메틸레이티드 사이클로 텍스트린 (permethylated), 에틸 사이클로텍스트린 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 사이클로텍스트린은 알파-사이클로텍스트린, 베타-사이클로텍스트린 및 감마-사이클로텍스트린로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 사이클로텍스트린은 베타-사이클로텍스트린인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 사이클로텍스트린의 코팅은 비수계 용매 기반의 사이클로텍스트린 유도체 코팅액을 분리막의 표면에 도포하여 달성되는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 전기화학 소자는 이차전지 또는 캐패시터인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학 소자.

청구항 9

표면의 적어도 일부에 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자용 다공성 분리막.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<1> 본 발명은 내부 단락에 대한 안전성이 향상된 전기화학 소자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 구조의 전기화학 소자로서, 상기 분리막의 표면에는 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학 소자에 관한 것이다.

- <2> 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 충방전이 가능한 전기화학 셀의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전기화학 셀에 대한 많은 연구가 행해지고 있다. 그러한 전기화학 셀의 대표적인 예로는 이차전지를 들 수 있다.
- <3> 이차전지 중, 형상 면에서는 얇은 두께로 휴대폰 등과 같은 제품들에 적용될 수 있는 각종 전지와 파워 지형 전지에 대한 수요가 높고, 재료면에서는 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성의 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지와 같은 이차전지에 대한 수요가 높다.
- <4> 일반적으로 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 전극조립체를 적층하거나 권취한 상태로 알루미늄 캔 또는 라미네이트 시트의 전지케이스에 내장한 다음 전해액을 주입하거나 함침시키는 것으로 구성되어 있다.
- <5> 이러한 이차전지에서 주요 연구 과제 중의 하나는 안전성을 향상시키는 것이다. 예를 들어, 이차전지는 내부 단락, 허용된 전류 및 전압을 초과한 과충전 상태, 고온에의 노출, 낙하 또는 외부 충격에 의한 변형 등 전지의 비정상적인 작동 상태로 인해 유발될 수 있는 전지 내부의 고온 및 고압에 의해 전지의 폭발이 초래될 수 있다.
- <6> 특히, 이러한 안전성의 문제 중에서, 반복적인 충방전과 과충전 등으로 인해, 양극에서 탈리된 과잉의 리튬이온이 삽입될 수 있는 음극 내부의 공간이 부족하게 되어, 리튬이온이 음극 표면에서 리튬 금속으로 석출되거나, 전지의 제조과정에서 혼입된 금속성분 불순물이 재결정화 되면서, 분리막을 관통하여 양극에 접촉됨으로써 발생하는 내부단락으로 인한 안전성의 문제는 매우 심각한 실정이며, 이러한 문제를 해결하기 위한 대안들이 검토되고 있다.
- <7> 이와 관련하여, 본 발명에서는 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체를 코팅하여 상기 문제점을 해결하는 기술을 제시하고 있다. 일부 선행기술들 중에는 전지의 제조 과정에서 사이클로텍스트린을 사용하는 기술이 알려져 있는 바 이들을 예시하면 다음과 같다.
- <8> 한국 등록특허 제325,865호에는 리튬 이온과 착물 형성이 가능하거나 리튬 이온을 포획할 수 있는 공동(cavity)을 가지로 있는 크라운 에테르, 사이클로텍스트린, 제올라이트 등의 전자 공여성 화합물을 포함하는 분리막을 사용한 이차전지가 개시되어 있다. 즉, 상기 특허에서는, 분리막에서 리튬 이온의 이온전도도 특성을 개선시키기 위하여, 분리막의 제조 과정에서 공동을 가진 전자 공여성 물질을 분리막 내부에 포함시키고 있다. 그러나, 상기와 같은 공동 구조의 물질들을 분리막의 제조과정에서 첨가하는 경우, 상기 물질들의 공동 구조가 분리막의 소재에 의해 감싸이게 되므로, 과잉의 금속 리튬이나 금속성분 불순물을 포획하기 어려운 것으로 확인되었다. 따라서, 과잉의 리튬 이온 또는 금속성분 불순물의 포획에 의한 분리막 관통 현상의 방지를 위해서는, 상기 공동 구조의 물질을 다량 첨가하여야 하지만, 이 경우, 분리막의 물성 저하가 초래된다.
- <9> 또한, 일본 등록특허 제2,771,406호에는 음극 표면에서 리튬 금속 등의 수지상 성장(dendrite)으로 인한 내부단락을 방지하기 위하여, 적어도 음극에 대향한 면의 양극 표면이, 전지 반응에 관여하는 이온을 투과시킬 수 있는 절연체, 반도체, 절연체와 반도체의 복합체 막으로 피복된 이차전지가 개시되어, 그러한 막의 성분으로서 시클로텍스트린이 예시되어 있다. 그러나, 양극 표면에 대한 절연체 막 등의 피복은, 양극 내부로의 리튬 이온 이동도를 크게 저하시키고, 더욱이 저항이 높은 양극에서의 전도도 저하를 초래함으로써, 레이트 특성 등 전지의 성능을 크게 악화시키는 심각한 문제점이 있다.
- <10> 따라서, 이러한 문제점을 근본적으로 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <11> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- <12> 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 구조의 전기화학 소자에서, 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체를 코팅하는 경우, 전기화학 소자의 내부에서 과잉의 리튬이온 등이 음극 표면에서 리튬 금속으로 석출되거나, 전지의 제조과정에서 혼입된 금속성분 불순물이 재결정화되면서 초래되는 내부 단락을 근본적으로 방지할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

- <13> 따라서, 본 발명에 따른 전기화학 소자는, 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 구조의 전기화학 소자로서, 상기 분리막의 표면에는 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 것으로 구성되어 있다.
- <14> 본 발명에 따른 전기화학 소자는 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있으므로, 리튬 이온이 음극 표면에서 리튬 금속으로 석출되거나, 전지의 제조과정에서 혼입된 금속성분 불순물이 재결정화되면서, 분리막을 관통하여 양극에 접촉됨으로써 발생하는 내부단락을 근본적으로 방지하여, 전기화학 소자의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- <15> 사이클로텍스트린은 환 구조를 가지며, 말단에 히드록시기(-OH)를 포함하는 구조로 이루어져 있다. 또한, 1000 ~ 3000의 분자량을 가지며, 그 크기는 대략 70 Å으로, 일반적으로 20 ~ 200 nm 정도의 기공을 가진 분리막에 코팅된 상태에서도 분리막의 기공을 막지 않는다.
- <16> 따라서, 이러한 특성을 가진 사이클로텍스트린이 분리막에 코팅되었을 경우, 사이클로텍스트린이 분리막의 내부에 포함된 경우와 달리, 리튬 이온의 이동을 방해하지 않으면서, 과잉의 리튬 이온 또는 금속성분 불순물을 사이클로텍스트린의 말단 히드록시에 결합시키거나(-O⁻Me⁺), 환 구조의 중공부에 포획하여, 이들의 재결정 성장을 억제하는 작용을 원활하게 수행할 수 있다.
- <17> 상기 사이클로텍스트린 유도체는 중량/면적을 기준으로 0.1 g/m² ~ 10 g/m²의 양으로 코팅되어 있는 것이 바람직한 바, 코팅된 사이클로텍스트린 유도체의 양이 너무 많은 경우, 분리막 전체의 두께가 두꺼워져서 전지의 두께 증가를 초래하고 리튬 이온의 이동을 방해할 수 있으며, 반대로 코팅된 양이 너무 적을 경우, 소망하는 내부 단락 방지 효과를 얻을 수 없으므로 바람직하지 않다.
- <18> 상기 사이클로텍스트린 유도체의 예로는, 사이클로텍스트린, 카르복시메틸 사이클로텍스트린, 히드록시프로필 사이클로텍스트린, 히드록시에틸 사이클로텍스트린, 말토실 사이클로텍스트린 및 페르메틸레이티드 사이클로 텍스트린 (permethylated), 에틸 사이클로텍스트린 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 둘 이상의 조합으로 함께 사용될 수 있다.
- <19> 상기 사이클로텍스트린으로는 알파-사이클로텍스트린, 베타-사이클로텍스트린, 감마-사이클로텍스트린 등이 사용될 수 있으며, 그 중에서 전기화학 소자에 적용되었을 경우 용매 친화성과 가격 등의 조건을 고려했을 때, 베타-사이클로텍스트린이 가장 바람직하다.
- <20> 구체적으로, 사이클로텍스트린 유도체의 코팅은 비수계 용매 기반의 사이클로텍스트린 유도체 코팅액을 분리막의 표면에 도포하여 달성되는 것이 바람직한 바, 분리막이 주로 비수계 전해액을 포함하는 리튬 이차전지 등에 적용되는 점을 감안할 때, 사이클로텍스트린 유도체 코팅액의 용매 역시 비수계 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 따라서, 비수계 용매에 용해되는 베타 사이클로텍스트린이 특히 바람직하다.
- <21> 사이클로텍스트린 유도체 코팅액의 제조를 위한 상기 비수계 용매의 예로는 아세톤, 알코올, THF, IPA, 클로로포름, 톨루엔 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- <22> 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체를 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 다양한 공지의 코팅 방법들에 의해 수행될 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드(doctor blade), 스크린 프린팅(screen printing), 스프레이 코팅(spray coating), 유동 코팅(flow coating), 스핀 코팅(spin coating), 딥 코팅(dip coating), 바 코팅(bar coating) 등 다양한 방법에 의해 형성될 수 있다. 구체적인 예로서, 분리막을 사이클로 텍스트린 유도체가 포함되어 있는 코팅액에 담그거나 또는 분리막 표면에 사이클로텍스트린 유도체 함유 코팅액을 떨어뜨린 후 균일하게 코팅할 수도 있다. 또한, 사이클로텍스트린 유도체 함유 코팅액을 기화시켜 분리막의 표면에 증착하는 방법도 가능할 수 있다.
- <23> 상기 전기화학 소자는 양극/분리막/음극 구조로서 충방전이 가능한 소자라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 대표적으로는 이차전지 또는 캐패시터일 수 있다.
- <24> 상기 캐패시터는 일반적으로 전압의 인가 시 전하를 축적하는 장치로서 고출력 특성을 나타내며, 대표적인 전기화학 캐패시터(electrochemical capacitors)는 전기이중층 캐패시터(EDLC: electric double-layer capacitors)와 유사 캐패시터(pseudo-capacitors)로 구분할 수 있다. 전기이중층 캐패시터는 전극과 전해질의 계면에 형성되는 전기이중층(electric double-layer)에 전해질 상에는 이온들을, 전극 상에는 전자를 충전시켜 전하를 저장하는 장치이고, 유사 캐패시터는 페러데이 반응을 이용하여 전극재료의 표면 근처에 전자를 저장하는 장치로서, 공통적으로 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 제조한다.

- <25> 상기 이차전지의 바람직한 예로는 리튬 이차전지를 들 수 있는 바, 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해서는 이하에서 상술한다.
- <26> 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- <27> 리튬 이차전지용 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 슬러리의 형태로 코팅한 후 건조 및 압축하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- <28> 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- <29> 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- <30> 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- <31> 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- <32> 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- <33> 리튬 이차전지용 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조 및 압축하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 양극의 성분들(바인더, 도전재, 충전제 등)이 더 포함될 수도 있다.
- <34> 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- <35> 상기 음극 재료는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; Li_xFe₂O₃ (0 ≤ x ≤ 1), Li_xWO₂ (0 ≤

$x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

<36> 리튬 이차전지용 비수계 전해질은, 비수 전해질과 리튬 염으로 이루어져 있다. 비수 전해질로는 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

<37> 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

<38> 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지태이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

<39> 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅NI₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

<40> 상기 리튬 염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

<41> 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

<42> 본 발명은 또한, 표면의 적어도 일부에 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 전기화학 소자용 다공성 분리막을 제공한다. 표면에 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있는 다공성 분리막은 그 자체가 이제껏 알려져 있지 않은 신규한 소재이다.

<43> 상기 다공성 분리막은 양극과 음극의 내부 단락을 방지하고 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 막막으로서, 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm이다.

<44> 이러한 분리막의 재료는 고분자 용융물의 다공성의 막이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머 등이 사용될 수 있다. 그것의 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard™ 2400, 2300(Hoechst Celanese Corp. 제품)), 폴리프로필렌 분리막(polypropylene membrane; Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 사용될 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<45> 상기 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체를 코팅하는 방법, 코팅층의 두께 등은 앞서 설명한 바와 동일하다.

<46> 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<47> [실시예 1]

<48> 1-1. 양극의 제조

<49> 양극 활물질로 LiCoO₂를 사용하였고, LiCoO₂ 95 중량%, 및 Super-P(도전재) 2.5 중량%, PVdF(바인더) 2.5 중량%를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 긴 시트형 알루미늄 호일 상에 코팅, 건조 및 압착하여 양극을 제조하였다.

<50> 1-2. 음극의 제조

<51> 음극 활물질로는 인조흑연을 사용하였고, 인조흑연 95 중량%, 및 Super-P(도전재) 2.5 중량%, PVdF(바인더) 2.5 중량%를 용제인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조한 후, 긴 시트형 구리 호일 상에 코팅, 건조 및 압착하여 음극을 제조하였다.

<52> 1-3. 분리막의 제조

<53> 분리막의 베어 필름으로 폴리프로필렌 계열의 분리막(Celgard™ 2400)을 사용하였으며, 상기 분리막의 양면에 딥(dip) 코팅 또는 스프레이 코팅 방식으로 사이클로헥스트린을 1 g/m²의 양으로 코팅하여 분리막을 제조하였다.

<54> 1-4. 전지의 제조

<55> 상기 1-3의 분리막을 상기 1-1 및 1-2의 양극과 음극 사이에 개재하고 1M LiPF₆ EC/EMC 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

<56> [비교예 1]

<57> 분리막에 사이클로헥스트린을 코팅하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<58> [비교예 2]

<59> 가열 용융된 폴리프로필렌 수지에 사이클로헥스트린을 1 g/m²의 양으로 첨가하여 제조한 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<60> [비교예 3]

<61> 양극의 표면에 사이클로헥스트린을 1 g/m²의 양으로 코팅하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

<62> [실험예 1]

<63> 상기 실시예 1과 비교예 1 내지 비교예 3에서 각각 제조된 전지들을 5℃에서 2 C로 충전하고 1 C로 방전하는 방식으로 100 사이클(Cycle)을 진행한 후, 전지를 분해하여 금속 리튬이 석출된 양을 측정하였다. 또한, 50 사이클 시점에서는 2 C의 고속 방전을 수행하여 출력 특성을 측정하였다. 그 결과가 하기 표 1에 나타내었다.

<64> <표 1>

	석출된 금속 리튬의 양 (mg)	고속 방전시의 출력 특성
실시예 1	10	94 %
비교예 1	260	45 %
비교예 2	100	75 %
비교예 3	120	70 %

<65>

<66> 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 전지들은 100 사이클(Cycle) 이후에, 전지 내부에서 석출된 리튬 금속이 거의 없었다. 반면에, 비교예 1과 비교예 2의 전지들에서는 상당한 양의 리튬 금속이 석출됨을 확인할 수 있다. 따라서, 분리막의 표면에 사이클로헥스트린을 코팅한 이차전지는 안전성이 향상됨을 알 수 있다. 한편, 비교예 1의 전지에서는 석출된 리튬 금속이 매우 적었으나, 레이트 특성이 나쁜 것을 확인할 수 있다.

<67> 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

발명의 효과

<68> 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기화학 소자는 분리막의 표면에 사이클로텍스트린 유도체가 코팅되어 있어서, 내부의 음극 표면에서 리튬 이온의 석출과 금속성분 불순물의 재결정화로 인한 내부 단락을 방지할 수 있으므로, 안전성이 향상되는 효과가 있다.