



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년10월14일
 (11) 등록번호 10-1664243
 (24) 등록일자 2016년10월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/056 (2010.01)
 H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0119768
 (22) 출원일자 2013년10월08일
 심사청구일자 2015년04월30일
 (65) 공개번호 10-2015-0041350
 (43) 공개일자 2015년04월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020120025575 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
이주성
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
유보경
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지**

(57) 요약

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 세퍼레이터는 기공들을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 상기 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이고, 상기 기공의 직경분포(d75/d25)는 3 이상이며, 상기 비수전해액은 25 °C에서의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제시된다. 상기 다공성 기재의 기공에 따라서 비수전해액의 이온 전도도의 값의 제어를 통하여, 사이클 특성 및 미세 쇼트의 발생 및 원치 않는 부산물 생성이 최소화되는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

(72) 발명자

윤수진

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

김중훈

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 세퍼레이터는 기공들을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 상기 다공성 기재는 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이고, 기공의 직경분포(d75/d25)는 3 이상이며, 상기 비수전해액은 25 °C에서의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상이고, 상기 비수 전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 리튬염은 LiFSI가 리튬염 전체 몰수의 10% 이상의 몰수로 포함된 LiPF₆ 및 LiFSI의 혼합물인 것인, 리튬 이차전지.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며 비수용매는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 선형 카보네이트는 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포늄(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 사이클릭 올레핀 코폴리머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리에틸렌-폴리비닐알코올 공중합체, 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 부직포인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이며, 상기 기공의 직경분포(d75/d25)는 3 이상인 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 기공 중 하나 이상에 위치하고, 무기물 입자들과 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 무기물 입자들은 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 세퍼레이터의 다공성 기재의 기공의 평균 직경에 따라서 이온 전도도 값이 제어된 비수전해액을 구비하는 리튬 이차전지에 관련한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학 소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 리튬 이차전지와 같은 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지는 양극, 음극, 전해질 및 세퍼레이터를 구비하는데, 이들 중 세퍼레이터에서 요구되는 특성은 양극과 음극을 분리하여 전기적으로 절연시키면서도 높은 기공도를 바탕으로 리튬 이온을 투과시키는 것이다. 이러한 세퍼레이터는 기공의 평균 직경이 큰 기재를 사용할수록 전지의 사이클 특성은 향상되지만, 미세 쇼트 발생 및 원치 않는 부산물 생성이 가속화되는 문제점이 있으며, 특히 기공의 평균 직경이 1 μ m 이상 정도로 기공의 평균 직경이 큰 경우에는 이차전지로의 적용이 어렵다는 문제점이 있다.

[0004] 일반적으로 사용되고 있는 세퍼레이터의 다공성 기재로는 폴리올레핀(PO) 필름이 사용되고 있고, 혹은 부직포도 역시 사용 가능하다. 다만, 특히 부직포를 세퍼레이터로서 사용할 때, 부직포는 기존 폴리올레핀 필름보다 기공의 평균 직경이 큰 바, 미세 쇼트의 발생 및 부산물의 생성이 가속화될 가능성이 크다는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 이러한 다공성 기재의 기공의 평균 직경이 큰 경우, 혹은 세퍼레이터를 부직포로 사용할 경우에 이차전

지에 발생하는 문제점을 해결할 방안이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 기공의 평균 직경이 큰 다공성 기재를 포함하는 세퍼레이터를 사용할 때 사이클 특성이 향상되면서도 미세 쇼트의 발생 및 원치 않는 부산물 생성을 줄일 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 세퍼레이터는 기공들을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 상기 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이고, 상기 기공의 평균 직경(d)의 분포에서 하위 25%에 위치하는 직경인 d25와 하위 75%에 위치하는 직경인 d75의 비율인 d75/d25가 3이상이며, 상기 비수전해액은 25 °C에서의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 리튬염은 LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiBOB 및 LiFSI서 선택된 리튬염에서 선택된 리튬염을 1종 이상 사용할 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 리튬염은 상기 리튬염은 LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiBOB 및 LiFSI서 선택된 리튬염이 리튬염 전체 몰수의 10% 이상의 몰수로 포함될 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 비수용매는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트 적어도 하나 이상을 포함하여, 환형 카보네이트 또는 선형 카보네이트의 비율을 조정하여 본 발명에 해당하는 높은 이온전도도를 얻을 수 있으며, 이 때 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 선형 카보네이트는 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyether imide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포늄(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 사이클릭 올레핀 코폴리머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리에틸렌-폴리비닐알코올 공중합체, 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 부직포일 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터는 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이고, 상기 기공의 직경분포(d75/d25)가 3이상인 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 기공 중 하나 이상에 위치하고, 무기물 입자들과 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 무기물 입자들은 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0014] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide),

셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 세퍼레이터의 다공성 기재의 기공의 평균 직경이 크고, 더라도, 또한 직경 분포가 넓더라도, 특히 세퍼레이터를 부직포로 사용하더라도 미세쇼트의 발생 및 부산물 생성의 가속이 방지되고 사이클 성능이 향상된 리튬 이차전지가 제공될 수 있다. 그 결과, 리튬 이차전지 제조에 있어서, 다공성 기재로 통상적으로 기공의 평균 직경이 작으나 고가인 폴리올레핀 필름을 대신하여 가격이 저렴한 부직포 기재를 사용할 수 있어 경제성 면에서도 유리할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0017] 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수용매에 리튬염이 용해된 비수전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 세퍼레이터는 기공들을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 상기 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이고, 상기 기공의 직경 분포(d75/d25)가 3이상이며, 상기 비수전해액은 25 ℃에서의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지이다.

[0018] 상기 기공의 직경분포(d75/d25)는 상기 기공의 평균 직경(d)의 분포에서 하위 25%에 위치하는 직경인 d25와 하위 75%에 위치하는 직경인 d75의 비율을 의미한다.

[0019] 상기 이온 전도도는 25 ℃에서의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상인 것이 특징이며 그 상한은 리튬 이차전지의 성능을 유지할 정도까지 가능하며, 최대한 15 mS/cm 까지 가능할 수 있다.

[0020] 일반적으로 이온 전도도는 전지의 출력(rate) 특성 등 전지 성능에 직접적으로 연관되므로 매우 중요한 성질이다. 전해질의 이온 전도도는 하기 수학적 1과 같이 이온을 수송하는 역할을 맡은 이온종(ionic species) i 의 전하수 z , 농도 c 및 이동도 μ_i 에 비례한다. 여기서 N_A 및 e 는 각각 아보가드로수와 전자의 전하량이다.

수학적 1

[0021]
$$\sigma = N_A e \sum |z_i| c_i u \mu_i$$

[0022] 전해질의 이온 전도도가 너무 낮게 되면 충방전 과정 중에 한 전극에서 생성되는 리튬이온을 상대 전극으로 이동시키기가 어려워져 전지가 정상적으로 작동되기 어려워 일반적으로 리튬 이차전지용 전해질에 대하여 요구되는 이온 전도도는 상온에서 1.0 mS/cm 이상이다.

[0023] 하지만, 세퍼레이터의 다공성 기재의 기공의 평균 직경이 큰 경우 투과되는 전해액의 양이 크게 늘어나 미세 쇼트의 발생 및 부산물의 생성이 가속화 되는 문제가 있다. 본 발명자들은 기공의 평균 직경이 변화가 되어도 바람직한 이온 전달량을 구현하기 위하여 기공의 직경이 50nm 이상이며, 상기 기공의 직경분포(d75/d25)가 3 이상일때, 비수전해액의 이온 전도도가 10 mS/cm 이상인 것을 특징으로 하여 본 발명을 완성하였다. 이러한 비수전

해액의 이온전도도와 다공성 기재의 기공의 평균 직경에 대한 관계는 특히 기공의 평균 직경이 큰 세퍼레이터나, 부직포를 세퍼레이터로 사용하였을 때 생기는 문제들을 이온전도도가 높은 비수전해액으로 인하여 해결할 수 있다는 것에 그 의의가 있다.

[0024] 상기 전해액의 이온 전도도 및 기공의 직경에 대한 관계에 대한 근거는 다음과 같다. Darcy's law에 따르면 동등한 추진력(driving force)일 때, 유량(flow rate, Q)은 다공성 기재의 투과성(permeability, k)에 비례($Q \sim k$)한다고 알려져 있다. 또한, Hagen-Poiseuille equation에 따르면 투과성(k)은 기공의 직경(pore diameter, d)의 제곱에 비례($k \sim d^2$)한다. 결과적으로 동등한 추진력일 때 다공성 기재를 통한 유량은 기공 직경의 제곱에 비례($Q \sim d^2$)하여 기공의 직경이 리튬이온 전달에 민감하게 변한다고 예측할 수 있다. 따라서 본 발명자들은 이러한 관계에 기초하여 기공의 평균 직경이 크면서, 기공의 직경 분포가 큰 경우 큰 직경 영역으로 리튬이온 전달이 급격히 증가하는 문제점을 해결하기 위하여 전체적인 이온전도도를 향상시키는 방법으로 세퍼레이터 면 방향의 리튬이온 전달력을 균일하게 유지하고자 하였다. 이를 근거로 다공성 기재의 기공의 평균 직경이 50nm 이상이고, 직경분포(d_{75}/d_{25})가 3이상일 때 비수전해액의 25 °C에서의 이온 전도도가 10mS/cm 이상인 관계를 설정하였다.

[0025] 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 비수전해액의 이온 전도도 및 세퍼레이터의 다공성 기재의 기공의 평균 직경과 관련하여, 비수전해액에 대한 구체적인 설명은 하기와 같다. 상기 본 발명에 따른 비수전해액은 본 발명에 따른 이온 전도도 수치에 해당되는 비수전해액은 모두 사용이 가능하며, 보다 구체적으로 본 발명에서는 리튬염의 종류, 조합 또는 각각의 함량, 비수용매의 종류, 조합 또는 각각 함량으로 본 발명에 따르는 이온전도도에 해당하도록 조절을 하며, 하기에 그 제한적인 예를 나타내었다. 하기에 예에 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 이온 전도도를 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiBOB(리튬 비스(옥살로레이토)보레이트 및 LiFSI(리튬 비스(플루오로설포닐)이미드)에서 선택된 리튬염 1종 이상을 사용할 수 있다. 혹은 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiClO_4$, LiBOB(리튬(옥살로레이토)보레이트 및 LiFSI(리튬(플루오로설포닐)이미드)에서 선택된 리튬염이 리튬염 전체 몰수의 10% 이상의 몰수일 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 비수전해액은 리튬염이 용해된 비수용매이며, 상기 비수용매는 환형 카보네이트 또는 선형 카보네이트의 비율을 조정하여 본 발명에 해당하는 높은 이온전도도를 얻을 수 있으며, 이 때 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있으며, 상기 선형 카보네이트는 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0028] 본 발명의 리튬 이차전지에 사용되는 비수전해액에 있어서, 비수용매에 용해되는 리튬염은 상기 기재된 리튬염 이외에 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있는데, 리튬염의 대표적인 예로는 $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, CF_3SO_3Li , $LiC(CF_3SO_2)_3$, $LiBOB(LiC_4BO_8)$ 등을 들 수 있다. 이 외에, 리튬 이차전지의 비수전해액에는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 락톤, 에테르, 에스테르, 아세토니트릴, 락탐, 케톤 등의 화합물을 더 첨가할 수 있음은 물론이다.

[0029] 리튬염이 용해된 비수전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0030] 또한, 상기 본 발명에 따른 비수전해액의 이온 전도도 및 세퍼레이터 기공 평균 직경과 관련하여, 세퍼레이터에 대한 구체적인 설명은 하기와 같다.

[0031] 본 발명에 따른 세퍼레이터는 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되어 있으며, 기공들을 갖는 다공성 기재를 포함하며, 상기 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이며, 상기 기공의 직경분포(d_{75}/d_{25})는 3 이상이다.

[0032] 특히 기공의 평균 직경이 50nm 이상의 기공들을 갖는 다공성 기재는 다공성 부직포를 사용할 수 있다. 상기 부직포는 방직, 제직 또는 편성에 의한 공정 없이 섬유 집합체를 화학적 작용(예컨대, 접착제를 섬유에 혼용하거나) 기계적 작용 또는 적당한 수분과 열 처리에 의해 상호간을 결합한 포(布) 형상을 갖는 것으로 정의될 수 있다. 이 부직포는 그의 우수한 통기성, 보온성 및 절단 부분의 풀리지 않는 서질 등으로 인해 리튬 이차전지를 비롯한 여러 분야에 걸쳐 사용되고 있다. 이러한 부직포를 제조하는 방법으로 건식, 습식, 스펀-적층, 전기분사

방법이 있다.

- [0033] 본 발명에 따른 부직포는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포늄(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide), 사이클릭 올레핀 코폴리머(cyclic olefin copolymer), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리에틸렌-폴리비닐알코올 공중합체, 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정되지는 아니한다.
- [0034] 바람직하게, 본 발명에 따른 세퍼레이터는 기공의 평균 직경(d)이 50nm 이상이며, 상기 기공의 직경분포(d75/d25)는 3 이상인 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 위에 위치하고, 무기물 입자들과 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 상기 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되어 있고 상기 무기물 입자들 간의 빈공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 갖는 다공성 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0035] 다공성 코팅층 형성에 사용되는 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하지만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 리튬 이차전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0036] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0037] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass(Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0038] 무기물 입자들의 평균입경은 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 um 범위인 것이 바람직하다. 0.001 um 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 10 um를 초과하는 경우 다공성 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.
- [0039] 또한, 다공성 코팅층을 구성하는 바인더 고분자는 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 -200 내지 200 °C인 고분자를 사용하는 것이 바람직하는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이 또는 무기물 입자와 다공성 기재 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 수행한다. 바인더 고분자는 당 업계에서 다공성 기재 위에 다공성 코팅층을 형성하는데 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있는데, 다공성 기재보다 내열성이 우수한 고분자를 사용한다.
- [0040] 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우

리튬 이차전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.

[0041] 전술한 기능 이외에, 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겔화됨으로써 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2} 인 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 용해도 지수는 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위이다. 따라서, 폴리에틸렌과 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들을 사용하는 것이 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵기 때문이다.

[0042] 이러한 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 들 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라 다공성 기재에 코팅된 다공성 코팅층의 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 다공성 코팅층의 기공의 평균 직경 및 기공도가 감소될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 다공성 코팅층의 내필링성이 약화될 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로서 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 다공성 코팅층의 바람직한 두께는 0.01 내지 20 μm이다.

[0045] 전술한 세퍼레이터는 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 다공성 기재에 코팅하고 건조시킴으로써 제조될 수 있다. 코팅 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 다공성 코팅층은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다.

[0046] 이러한 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재된다. 이때, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 세퍼레이터를 이용하여 전지를 조립한 후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겔화될 수 있다.

[0047] 상기 세퍼레이터와 함께 적용될 전극(양극 및 음극)으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬 이차전지의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬 이차전지의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0048] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0049] **실시예 1**

[0050] 기공의 평균 직경이 1,000nm인 폴리에틸렌/폴리프로필렌 부직포(두께 16 μ m)를 기재로 하여 알루미늄나 슬러리를 이용하여 기재의 양면에 각 5 μ m 두께로 무기물층을 코팅하였다. 코팅 후 제작된 세퍼레이터의 평균 직경은 60nm 이었다. 그리고, LiCoO₂와 Li(Ni_{0.53}Co_{0.20}Mn_{0.27})O₂를 2:1로 혼합한 양극과 인조 흑연으로 된 음극 사이에 상기 세퍼레이터를 개재시키고, 비수용매로 EC/DMC를 1:1(v/v) 사용한 용매에, 1.0M의 LiBF₄를 용해시켜 25 °C에서의 이온전도도가 11.6mS/cm인 비수전해액을 주입한 다음 일반적인 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0051] **실시예 2**

[0052] 실시예 1의 비수전해액의 리튬염 대신, LiFSI와 LiPF₆를 1:1(wt%)로 혼합하여 용해하여, 25 °C에서의 이온전도도가 13.1 mS/cm인 비수전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0053] 실시예 3

[0054] 실시예 1의 비수전해액 대신, 비수용매로 PC/DMC를 1:1(v/v)로 사용한 용매에, LiPF₆를 용해시켜, 25 °C에서의 이온전도도가 11.0 mS/cm인 비수전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0055] 비교예 1

[0056] 실시예 1의 비수전해액 대신, 비수용매로 EC/DEC를 1:1(v/v)로 사용한 용매에, 1.0M의 LiPF₆를 용해시켜, 25 °C에서의 이온전도도가 8.2mS/cm인 비수전해액을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0057] **미세 쇼트 평가**

[0058] 상온에서 100회의 충방전 테스트 후 코인셀을 분해하여 관찰한 결과 실시예 1~3에서는 음극 표면에 특이사항이 없었으나, 비교예 1은 국부적인 미세 쇼트가 관찰되었다.

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1항

【변경전】

LiFP6

【변경후】

LiPF6