



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0120520
(43) 공개일자 2024년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/449 (2021.01) H01M 50/403 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/451 (2021.01)
H01M 50/457 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/449 (2023.08)
H01M 50/403 (2023.08)

(21) 출원번호 10-2023-0013252

(22) 출원일자 2023년01월31일

심사청구일자 2023년01월31일

(71) 출원인

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

주식회사 제이이노텍

충청남도 천안시 서북구 백석공단1로 10, 비동 804호(백석동, 천안미래에이스하이테크)

(72) 발명자

정용주

충청남도 아산시 배방읍 북수로 116(배방자이2 북수마을) 105동 204호

김혜란

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 91, 다온 B동 204호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 환원성 금속산화물 입자 또는 이의 환원된 금속 입자를 포함하는 분리막

(57) 요약

본 발명은 환원성 금속산화물 입자 또는 이의 환원된 금속 입자를 포함하는 분리막에 관한 것이다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및 상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고, 상기 제2무기입자층은 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리막을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/431 (2023.08)

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 50/457 (2023.08)

(72) 발명자

류산들

경기도 수원시 장안구 경수대로994번길 46(송죽동,
희훈루체펠리스아파트)

류정식

충청남도 천안시 서북구 불당24로 38(불당동, 지웰
푸르지오) 105동 1002호

엄준선

충청북도 충주시 호암토성2로 1(호암동, 호암 힐데
스하임) 708동 402호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356233
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학 협력기반 지역혁신사업
연구과제명	대전 세종 충남 지역혁신 플랫폼
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교
연구기간	2022.05.01 ~ 2023.03.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 지지체;

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및

상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고,

상기 제2무기입자층은 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자가 균일하게 혼합되어 형성된 것인, 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합의 금속을 포함하는 것인, 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층의 표면은 나노다공성인, 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 것인, 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층은 나노다공성 스폰지인, 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제1무기입자층은 두께가 1 μm 내지 50 μm 인, 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 제2무기입자층은 두께가 30 nm 내지 500 nm인, 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 제1무기입자층은 알루미늄(Al_2O_3), 베마이트($\gamma\text{-AlO(OH)}$), 수산화알루미늄(Al(OH)_3), 실리카(SiO_2), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 제올라이트(zeolite), 산화주석(SnO_2), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화세륨(CeO_2) 및 산화이트륨(Y_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함하는 것인, 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1무기입자층은 알루미늄 입자를 포함하고, 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 타이타늄 함유 박막을 포함하는, 분리막.

청구항 11

다공성 지지체의 일면 또는 양면에 제1무기입자 및 바인더를 포함하는 코팅용 조성물을 코팅하여 제1무기입자층을 형성하는 제1단계; 및

상기 제1무기입자층 상에 환원성 금속산화물 입자를 코팅하여 제2무기입자층을 형성하는 제2단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 제2단계는 전자빔 증착법에 의해 수행되는 것인, 분리막의 제조방법.

청구항 13

양극, 리튬 금속을 포함하는 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 분리막을 포함하는 리튬 금속 이차전지에 있어서,

상기 분리막은,

다공성 지지체;

상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및

상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고,

상기 제2무기입자층은 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 환원성 금속산화물 입자 또는 이의 환원된 금속 입자를 포함하는 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차전지는 층상계 산화물 양극과 흑연 재질의 음극을 사용한 리튬 이온 전지(Lithium-ion battery, LIB)이다. 이러한 리튬 이온 전지는 그 에너지 밀도가 이론적인 값에 거의 도달하였으나, 보다 높은 에너지 밀도의 배터리 성능에 대한 수요는 계속되고 있다. 이에 따라 리튬 금속을 음극으로 사용한 리튬 금속 전지(Lithium metal battery, LMB)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 리튬 금속은 이론적으로 용량이 가장 크고, 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며, 원자량이 작아 에너지 밀도 면에서 가장 이상적인 음극 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 경우, 리튬의 높은 반응성과 리튬 이온의 불균일한 전착은 열폭주, 전해액 분해, 리튬 손실과 같은 문제를 야기한다. 상세하게, 충전과정에서 일어나는 리튬 이온의 불균일한 전착은 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 일으켜 내부 단락을 유발하고, 이 단락은 많은 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전 문제 및 수명 저하 문제를 가져온다.

[0004] 전지의 안전성을 개선하기 위한 방안으로서, 한국공개특허공보 제10-2016-0088973호에서는 폴리에틸렌계 기재 상에 무기 소재로 이루어진 내열 코팅층이 형성된 분리막을 개시하고 있다. 이와 같은 내열 코팅층의 도입으로 전지가 내부 단락이 일어났을 때 전극의 접촉면적을 최소화시켜주며 이로 인한 발화를 최소화시킬 수 있다. 그러나, 이와 같은 내열 코팅층은 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제할 수는 없으므로, 결국 단락으로 인한 열폭주를 억제하지 못하고 내구성을 상실하는 한계가 있다.

[0005] 따라서, 안전성 및 수명 특성이 현저히 향상된 리튬 금속 이차전지를 제공하기 위하여 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제할 수 있는 분리막의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 리튬 금속 이차전지에서 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제할 수 있는 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 일 목적은 안전성 및 수명 특성이 현저히 향상된 리튬 금속 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상술한 바와 같은 과제를 해결하기 위하여, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및 상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고, 상기 제2무기입자층은 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리막을 제공한다.

[0009] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자가 균일하게 혼합되어 형성된 것일 수 있다.

[0010] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합의 금속을 포함할 수 있다.

[0011] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층의 표면은 나노다공성일 수 있다.

[0012] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 것일 수 있다.

[0013] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 나노다공성 스폰지일 수 있다.

[0014] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 두께가 1 μm 내지 50 μm 일 수 있다.

[0015] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 두께가 30 nm 내지 500 nm일 수 있다.

[0016] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 알루미늄(Al_2O_3), 베마이트($\gamma-AlO(OH)$), 수산화알루미늄($Al(OH)_3$), 실리카(SiO_2), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 제올라이트(zeolite), 산화주석(SnO_2), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화세륨(CeO_2) 및 산화이트륨(Y_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다.

[0017] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 알루미늄 입자를 포함하고, 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 타이타늄 함유 박막을 포함할 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 제1무기입자 및 바인더를 포함하는 코팅용 조성물을 코팅하여 제1무기입자층을 형성하는 제1단계; 및 상기 제1무기입자층 상에 환원성 금속산화물 입자를 코팅하여 제2무기입자층을 형성하는 제2단계; 를 포함하는 것을 특징으로 하는, 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0019] 일 구현예에 있어서, 상기 제2단계는 전자빔 증착법에 의해 수행될 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명은 양극, 리튬 금속을 포함하는 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 분리막을 포함하는 리튬 금속 이차전지에 있어서, 상기 분리막은, 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및 상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고, 상기 제2무기입자층은 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 분리막은 분리막의 기공을 통해 통과하는 리튬 이온의 플럭스를 균일하게 함으로써, 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0022] 상기 분리막을 포함함에 따라, 본 발명에 따른 리튬 금속 이차전지는 안전성 및 수명 특성이 모두 우수한 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 실시예 1에서 제조한 분리막의 구조에 대한 모식도를 나타낸 것이다.

도 2는 비교예 1에서 사용된 분리막의 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은 비교예 2에서 사용된 분리막의 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 4 및 도 5는 각각 에이징 공정 전후의 실시예 1에서 사용된 분리막의 제2무기입자층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 6 및 도 7은 각각 에이징 공정 전후의 실시예 1에서 사용된 분리막의 제2무기입자층 표면의 디지털카메라 이미지이다.

도 8은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1의 전지의 수명 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서에 기재된 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 일 구현예에 따른 기술이 이하 설명하는 실시형태로 한정되는 것은 아니다. 또한 일 구현예의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 개시를 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0025] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0026] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0027] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

- [0028] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0029] 본 명세서에서 사용되는 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성요소가 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0031] 본 발명의 발명자는 종래의 분리막의 기공을 통해 통과하는 리튬 이온의 플럭스가 불균일하여 리튬 덴드라이트가 형성 및 성장하는 문제가 발생함을 인식하였다. 상세하게, 다공성 지지체 상에 1층의 무기입자층만이 형성된 종래의 분리막의 경우, 무기입자층의 표면에 기공이 있는 부분과 없는 부분이 불균일하게 분포하여 종래의 분리막의 기공을 통과할 때의 리튬 이온의 플럭스가 불균일하게 나타났다. 이에 따라 리튬 덴드라이트가 많이 형성되고 성장이 잘 일어나는 문제가 있었다. 이를 해결하고자 거듭하여 연구를 수행한 결과, 다공성 지지체에 제1 무기입자층과 제2무기입자층이 적층되고 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 분리막의 경우, 리튬 이온의 플럭스가 균일하여 덴드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있음을 발견하고, 본 발명을 완성하였다.
- [0033] 본 발명의 분리막은 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및 상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고, 상기 제2무기입자층은 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0034] 상기 분리막은 다공성의 제1무기입자층과 제2무기입자층을 포함하며, 상기 제2무기입자층이 (a) 환원성 금속산화물 입자 또는 (b) 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함함에 따라, 리튬 이온의 플럭스가 균일해질 수 있어 덴드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 상기 분리막은 2층의 무기입자층을 포함함에 따라 계속된 충방전에 의해 덴드라이트가 형성되어 성장하더라도 제1무기입자층에 의해 성장이 더 이상 일어나지 않을 수 있어 양극과 음극 사이의 단락을 방지할 수 있다. 이에 따라 상술한 분리막을 포함하는 리튬 금속 이차전지는 안전성이 우수할 뿐만 아니라 수명 특성이 우수한 장점이 있다.
- [0035] 상기 리튬산화물 입자 및 금속 입자는 환원성 금속산화물 입자와 리튬 금속과의 화학반응에 의해 생성된 것일 수 있으며, 상세하게는 환원성 금속산화물 입자와 리튬 금속 이차전지의 음극인 리튬 금속과 화학반응을 하여 생성된 것일 수 있다. 이때, 상기 화학반응은 전지의 제조 공정 중 화성 공정에서 일어날 수 있으며, 구체적으로는 상기 화성 공정 중 전해액 함침을 위해 일정 온도 및 습도에 유지하는 공정인 에이징 공정에서 일어날 수 있다. 상기 화학반응은 비가역 반응으로서, 에이징 공정 전에는 상기 제2무기입자층은 환원성 금속산화물 입자를 포함하고, 에이징 공정 후에는 상기 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함할 수 있다. 따라서, 통상의 전지의 제조 공정을 거쳐 제작된 리튬 금속 이차전지에 포함되는 분리막의 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함하게 된다.
- [0036] 예시적으로, 상기 환원성 금속산화물 입자와 리튬 금속과의 화학반응은 상기 금속산화물의 금속이 타이타늄일 경우 하기 반응식 1로 표시되는 것일 수 있다.
- [0037] [반응식 1]
- [0038]
$$\text{TiO}_2 + \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{O}$$
- [0039] 일 구현예에 있어서, 상기 환원성 금속산화물 입자는 평균 입경이 1 nm 내지 100 nm인 나노 크기의 입자일 수 있으며, 구체적으로는 1 nm 내지 50 nm, 보다 구체적으로는 10 nm 내지 50 nm 크기의 입자일 수 있다. 상기 환원성 금속산화물 입자가 상술한 범위의 크기를 가짐에 따라, 리튬 금속과의 반응이 보다 효과적으로 일어나 리튬 이온의 플럭스가 균일해질 수 있어 덴드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0040] 상기 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자가 균일하게 혼합되어 형성된 것일 수 있다. 즉, 제2무기입자층은 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자의 균일 혼합층일 수 있으며, 이러한 균일성은 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자가 환원성 금속산화물 입자와 리튬 금속과의 화학반응에 의해 생성됨에 따라 보다 우수하게 나타날 수 있다.
- [0041] 일 구현예에 따른 분리막은 상기 균일 혼합층을 포함함에 따라, 리튬 이온의 플럭스가 보다 균일해질 수 있어,

텐드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0042] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합의 금속을 포함할 수 있다. 2 이상의 서로 다른 금속을 포함하는 제2무기입자층은 단층 또는 다층으로 이루어질 수 있으며, 다층으로 이루어질 경우, 각 층은 단일의 금속 또는 2 이상의 서로 다른 금속을 포함할 수 있다.
- [0043] 일 구체예에 있어서, 상기 제2무기입자층이 환원성 금속산화물 입자를 포함하는 경우, 상기 환원성 금속산화물 입자는 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합의 산화물을 포함할 수 있고, 이의 비한정적인 일례는 TiO_2 , Cr_2O_3 , MnO, Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , MnO_2 , FeO, Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CoO, Co_2O_3 , Co_3O_4 , NiO, Ni_2O_3 , Cu_2O 및 CuO에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으며, 보다 구체적으로는 TiO_2 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0044] 다른 일 구체예에 있어서, 상기 제2무기입자층이 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자를 포함하는 경우, 상기 금속산화물의 금속은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들의 조합의 금속을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로는 Ti를 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층의 표면은 나노다공성일 수 있으며, 이로써 리튬 이온의 플럭스가 보다 균일해질 수 있어, 텐드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 제2무기입자층의 표면이 나노다공성의 구조를 가짐에 따라 전해액의 함침량을 증가시킬 수 있어 보다 우수한 성능의 리튬 금속 이차전지를 구현할 수 있다.
- [0046] 구체적으로, 상기 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함하는 제2무기입자층은 금속산화물 입자를 포함하는 경우 보다 더욱 미세하고 균일한 나노다공성 구조를 가질 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 플럭스를 보다 균일하게 구현할 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있고, 이에 따라 안전성과 수명 특성이 현저히 향상된 리튬 금속 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 상기 제2무기입자층 표면의 평균 기공 직경은 1 nm 내지 10 nm, 보다 구체적으로 1 nm 내지 5 nm일 수 있다.
- [0048] 상기 제2무기입자층 표면의 평균 기공 직경이 상술한 범위를 만족함에 따라, 리튬 이온의 플럭스를 보다 균일하게 구현할 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0049] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 나노다공성 스폰지일 수 있으며, 리튬 이온의 플럭스가 보다 균일해질 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 제2무기입자층의 표면이 나노다공성의 구조를 가짐에 따라 전해액의 함침량을 증가시킬 수 있어 좋다.
- [0050] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 것일 수 있다. 나노다공성 구조를 가지는 제2무기입자층이 제1무기입자층의 표면 상에 등각적으로 코팅됨에 따라, 제1무기입자층을 통과할 때의 리튬 이온의 플럭스가 불균일하더라도 제2무기입자층을 통과하면서 리튬 이온의 플럭스가 균일하게 형성될 수 있고, 이는 텐드라이트의 형성 및 성장의 효과적인 억제를 가능하게 한다.
- [0051] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 두께가 1 μm 내지 50 μm 일 수 있으며, 구체적으로 1 μm 내지 30 μm , 1 μm 내지 20 μm 또는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 보다 바람직하게는 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다.
- [0052] 제1무기입자층의 두께가 상술한 범위를 만족함에 따라, 텐드라이트가 형성되어 성장하더라도 제1무기입자층에 의해 성장이 더 이상 일어나지 않을 수 있어 양극과 음극 사이의 단락을 보다 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0053] 일 구현예에 있어서, 상기 제2무기입자층은 두께가 30 nm 내지 500 nm 일 수 있으며, 구체적으로 30 nm 내지 300 nm, 40 nm 내지 200 nm, 50 nm 내지 150 nm 또는 50 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [0054] 제2무기입자층의 두께가 상술한 범위를 만족함에 따라, 리튬 이온의 플럭스를 보다 균일하게 구현할 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있고, 이에 따라 안전성과 수명 특성이 현저히 향상된 리튬 금속 이차전지를 제공할 수 있다. 또한, 상술한 범위의 두께를 가지고 환원성 금속산화물 입자를 포함하는 제2무기입자층이 리튬 금속과 반응하게 되면, 상기 리튬산화물 입자와 상기 금속 입자가 보다 균일하게 혼합되어 형성될 수 있다. 이에 따라 본 발명이 목적으로 하는 물성의 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속 이차전지를 제

공할 수 있다.

- [0055] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 제1무기입자와 더불어 다공성 지지체와의 접착력을 향상시키는 수단으로서 바인더를 더 포함할 수 있다. 상기 바인더는 당업계에 알려진 바인더를 의미하는 것으로, 에스테르계 중합체, 아미드계 중합체, 이미드계 중합체, 스티렌계 중합체, 비닐알코올계 중합체, 비닐피롤리돈계 중합체, 셀룰로오스계 중합체, 불소계 중합체, 아크릴계 중합체 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0056] 구체적으로, 상기 에스테르계 중합체는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트[polyethylene naphthalate (PEN)] 등에서 선택될 수 있으며, 상기 아미드계 중합체는 폴리아미드-6, 폴리아미드-66 등에서 선택될 수 있고, 상기 이미드계 중합체는 폴리이미드, 폴리에테르 이미드, 폴리에스테르 이미드 등에서 선택될 수 있으며, 상기 아크릴계 중합체는 폴리아크릴아미드, 폴리메타아크릴레이트, 폴리에틸아크릴레이트, 폴리아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트, 폴리아크릴산 나트륨 및 아크릴산-메타크릴산 공중합체 등에서 선택될 수 있다. 또한, 상기 스티렌계 중합체는 폴리스티렌, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 및 스티렌-부타디엔-스티렌 블록공중합체 등에서 선택될 수 있으며, 상기 비닐알코올계 중합체는 폴리비닐알코올, 폴리비닐아세테이트 및 폴리비닐아세테이트-폴리비닐알코올 공중합체 등에서 선택될 수 있으며, 상기 비닐피롤리돈계 중합체는 폴리비닐피롤리돈 및 비닐피롤리돈을 포함하는 공중합체 등에서 선택될 수 있다. 상기 불소계 중합체는 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌, 헥사플루오로프로필렌, 폴리플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 및 폴리클로로트리플루오로에틸렌 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 등에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0057] 상기 제1무기입자 및 상기 바인더의 중량비는 1:1 내지 10:1, 구체적으로 5:1 내지 10:1일 수 있으나, 제1무기입자 및 바인더를 포함하는 제1무기입자층과 다공성 지지체간의 접착력이 우수한 한도 내에서 특별히 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층에 포함된 무기입자의 평균 입경은 본 발명의 목적을 달성하는 한에서 제한되지 않으며, 0.3 μm 내지 5 μm , 구체적으로는 0.5 μm 내지 3 μm , 보다 구체적으로는 0.5 μm 내지 1 μm 일 수 있다.
- [0059] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층 표면의 평균 기공 직경은 제2무기입자층 표면의 평균 기공 직경보다 큰 것이면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 제1무기입자층 표면의 평균 기공 직경은 50 nm 내지 1000 nm, 보다 구체적으로 500 nm 내지 1000 nm일 수 있으나 이는 일 예시일 뿐 이에 제한되지 않는다.
- [0060] 일 구현예에 있어서, 상기 제1무기입자층은 알루미늄(Al_2O_3), 베마이트($\gamma\text{-AlO(OH)}$), 수산화알루미늄(Al(OH)_3), 실리카(SiO_2), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 제올라이트(zeolite), 산화주석(SnO_2), 산화칼슘(CaO), 산화마그네슘(MgO), 산화세륨(CeO_2) 및 산화이트륨(Y_2O_3)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합을 포함할 수 있다. 2 이상의 서로 다른 무기입자를 포함하는 제1무기입자층은 단층 또는 다층으로 이루어질 수 있으며, 다층으로 이루어질 경우, 각 층은 단일의 무기입자 또는 2 이상의 서로 다른 무기입자를 포함할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 상기 제1무기입자층은 알루미늄(Al_2O_3) 입자를 포함하고, 제2무기입자층은 상기 제1무기입자층의 표면 상에 등각 코팅된 타이타늄 함유 박막을 포함할 수 있다. 이에 따라, 분리막의 나노기공을 통해 통과하는 리튬 이온의 플럭스가 보다 균일하게 나타날 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0062] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 폴리올레핀계 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리올레핀계 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체는 상기 폴리올레핀계 수지를 필름, 시트, 부직포 및 직물에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체의 기공의 평균 직경은 0.01 μm 내지 20 μm , 구체적으로 0.01 μm 내지 5 μm , 보다 구체적으로 0.01 μm 내지 1 μm , 보다 더 구체적으로 0.01 μm 내지 0.3 μm 일 수 있으며, 상기 다공성 지지체의 기공도는 5% 내지 95%, 구체적으로 30% 내지 60%일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0065] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 지지체의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm , 구체적으로는 5 μm 내지 60 μm , 더욱 구체적으로는 5 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [0067] 일 구현예에 따른 분리막의 제조방법은 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 제1무기입자 및 바인더를 포함하는 코팅용 조성물을 코팅하여 제1무기입자층을 형성하는 제1단계; 및 상기 제1무기입자층 상에 환원성 금속산화물 입자를 코팅하여 제2무기입자층을 형성하는 제2단계; 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0068] 일 구현예에 따른 분리막의 제조방법에 있어서, 다공성 지지체, 제1무기입자층, 제2무기입자층, 바인더 및 환원성 금속산화물 입자에 관한 사항은 상술한 바를 적용할 수 있어 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.
- [0069] 상기 제1단계는 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 제1무기입자 및 바인더를 포함하는 코팅용 조성물을 코팅하여 제1무기입자층을 형성하는 단계로서, 구체적으로는 상기 코팅용 조성물을 코팅한 후 건조하여 제1무기입자층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0070] 상기 코팅용 조성물은 용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 용매는 특별히 이에 제한되는 것은 아니나, 물, 에탄올, 메탄올, 프로판올 등의 저급 알콜, 디메틸포름아미드, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디에틸에테르, 메틸렌클로라이드, DMF, N-메틸-2-피롤리돈, 헥산, 시클로헥산 등의 용매 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 제1단계에서, 코팅 방법은 바코팅, 딥코팅, 플로우코팅, 나이프코팅, 롤코팅, 그라비아코팅, 스프레이코팅 등의 통상적인 코팅 방법일 수 있으나 반드시 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0072] 상기 제2단계는 제2무기입자층의 형성 단계이며, 리튬산화물 입자와 금속 입자를 이용하는 것이 아닌, 환원성 금속산화물 입자를 코팅하여 제2무기입자층을 형성하는 것을 의미한다. 상기 제2무기입자층을 형성함에 따라 리튬 금속과의 화학반응을 통해 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자가 균일하게 혼합되고, 보다 미세한 나노다공성 구조를 가지는 제2무기입자층이 형성될 수 있다는 장점이 있다.
- [0073] 바람직하게 제2무기입자층의 형성은 전자빔 증착법에 의해 수행되는 것일 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 플럭스를 보다 균일하게 구현할 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있고, 이에 따라 안전성과 수명 특성이 현저히 향상된 리튬 금속 이차전지를 제공할 수 있다. 보다 상세하게, 전자빔 증착법을 이용할 경우, 제2무기입자층에 포함된 환원성 금속산화물 입자가 리튬 금속과 보다 효과적으로 화학반응이 일어날 수 있고, 이에 따라 상기 리튬산화물 입자와 금속 입자가 보다 균일하게 혼합되고, 보다 미세한 나노다공성 구조를 가지는 제2무기입자층이 형성될 수 있어 텐드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 그러나 원자층 증착법(ALD)과 같은 코팅법은 제2무기입자층이 30 nm 이상, 구체적으로 50 nm 이상의 두께로 형성됨에 따라 나노다공성의 구조가 형성되지 않고 기공이 실질적으로 존재하지 않는 치밀한 구조가 형성될 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 플럭스가 저하될 수 있으며, 출력이 낮고 계면저항이 높아 이차전지의 수명이 떨어질 수 있다.
- [0075] 본 발명은 양극, 리튬 금속을 포함하는 음극 및 양극과 음극 사이에 위치한 분리막을 포함하는 리튬 금속 이차전지에 있어서, 상기 분리막이 다공성 지지체; 상기 다공성 지지체의 일면 또는 양면에 형성된 다공성 제1무기입자층; 및 상기 제1무기입자층 상에 형성된 다공성 제2무기입자층; 을 포함하고, 상기 제2무기입자층은 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 금속 이차전지를 제공한다. 상기 리튬 금속 이차전지는 상기 분리막을 포함함에 따라 텐드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있어, 안전성 및 수명 특성이 현저히 우수하다는 장점을 가진다.
- [0076] 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속으로 이루어진 호일 형태이거나 집전체 상에 위치한 리튬 금속을 압연하여 제조된 형태일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0077] 본 발명의 양극으로는 이차전지의 양극으로 사용하는 통상의 물질이라면 제한하지 않으며, 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있고, 예를 들면, 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함한 슬러리를 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 이들의 조합에 의해서 형성되는 복합 산화물 또는 황-탄소 복합체 등을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 리튬 금속 이차전지는 전해질을 더 포함할 수 있으며, 상기 전해질은 당업자에게 공지된 것으로 제한없이 사용될 수 있으며, 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^-

, AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BCl_4^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 리튬염을 포함할 수 있다. 이때, 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0079] 일 구현예에 있어서, 상기 분리막에 포함된 제1무기입자층 및 제2무기입자층은 음극에 대항하는 다공성 지지체의 면 상에 위치하는 것일 수 있으며, 구체적으로는 상기 제2무기입자층은 음극과 전기적으로 접촉하여 위치하는 것일 수 있다. 이로써, 전지의 제조 공정 중 화성 공정에서 환원성 금속산화물 입자와 음극 표면에 존재하는 리튬 금속과의 화학반응을 통해 리튬산화물 입자 및 상기 금속산화물의 금속 입자가 균일하게 혼합되고, 보다 미세한 나노다공성 구조를 가지는 제2무기입자층이 형성될 수 있다. 이에 따라, 분리막의 나노기공을 통해 통과하는 리튬 이온의 플럭스가 보다 균일해질 수 있어 덴드라이트의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0081] 이하, 실시예 및 실험예를 하기에 구체적으로 예시하여 설명한다. 다만, 후술하는 실시예 및 실험예는 일부를 예시하는 것일 뿐, 본 명세서에 기재된 기술이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] <실시예 1>

[0084] [분리막의 제조]

[0085] 다공성 지지체로서 12 μm 두께의 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 준비하였다. 그리고, 평균입경이 0.8 μm 인 알루미늄(Al_2O_3) 입자 및 PVDF-HFP(Sigma Aldrich)를 9:1의 중량비로 준비하고, 볼밀로 혼합한 후 이를 아세톤에 분산하여 코팅용 조성물을 제조하였다. 제조된 코팅용 조성물을 상기 다공성 지지체의 양면에 각각 도포한 후 건조하여, 양면에 5 μm 두께의 알루미늄 입자층을 형성하였다. 그 후, 알루미늄 입자층의 양면에 각각 전자빔 증착법을 이용하여 이산화타이타늄(TiO_2)을 코팅하여 알루미늄 입자층의 양면에 50 nm 두께의 이산화타이타늄(TiO_2) 박막이 형성된 분리막을 제조하였다. 도 1은 이때 제조된 분리막의 구조에 대한 모식도를 나타낸 것이다.

[0086] [전지의 제조]

[0087] 양극 및 음극으로서 리튬 호일을 준비하여 상기 양극과 음극을 대면하도록 위치시키고 상기 제조된 분리막을 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 이후, 상기 전극 조립체에 EC(Ethylene Carbonate, EMC(Ethyl Methyl carbonate) 및 DMC(Dimethyl Carbonate)가 2:4:4의 부피비로 혼합된 용매에 1.0 M의 LiPF_6 를 용해하여 제조된 전해액을 충전하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

[0089] <실시예 2>

[0090] 분리막의 제조 단계에서 이산화타이타늄(TiO_2) 대신 산화구리(CuO)를 전자빔 증착법을 이용하여 코팅한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

[0092] <실시예 3>

[0093] 분리막의 제조 단계에서 이산화타이타늄(TiO_2) 대신 산화니켈(NiO)을 전자빔 증착법을 이용하여 코팅한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

[0095] <실시예 4>

[0096] 분리막의 제조 단계에서 50 nm가 아닌 70 nm 두께의 이산화타이타늄(TiO_2) 박막을 알루미늄 입자층 상에 형성한

점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

<실시예 5>

분리막의 제조 단계에서 50 nm가 아닌 80 nm 두께의 이산화타이타늄(TiO_2) 박막을 알루미늄 입자층 상에 형성한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

<실시예 6>

분리막의 제조 단계에서 50 nm가 아닌 100 nm 두께의 이산화타이타늄(TiO_2) 박막을 알루미늄 입자층 상에 형성한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

<비교예 1>

실시예 1에서 사용된 분리막 대신에 12 μm 두께의 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다.

<비교예 2>

실시예 1에서 사용된 분리막 대신에 12 μm 두께의 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)의 양면에 5 μm 두께의 알루미늄 입자층이 형성된 분리막을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 대칭형 2032 리튬 전지를 제조하였다. 이때, 실시예 1과 동일한 방식으로 알루미늄 입자층을 형성하였다.

<실험예 1> 분리막의 표면 분석

실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 사용된 분리막의 표면을 전극과 조립하기 전에 SEM을 이용하여 분석하였다. 도 2는 비교예 1에서 사용된 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이며, 도 3은 비교예 2에서 사용된 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이고, 도 4는 실시예 1에서 사용된 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 2 내지 도 4를 참조하면, 무기입자층이 형성되지 않은 비교예 1의 분리막의 경우 그물망 형태를 가지나, 비교예 2의 분리막의 경우 그물망 형태의 폴리에틸렌계 필름 상에 판상의 알루미늄 입자가 코팅되어 평균 기공 크기가 약 640 nm인 알루미늄 입자층이 형성되었으며, 실시예 1의 분리막의 경우 알루미늄 입자층 상에 나노다공성 구조의 이산화타이타늄 박막이 형성된 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2 내지 실시예 6에서 제조된 분리막 표면의 SEM 이미지를 분석한 결과, 실시예 1과 마찬가지로 알루미늄 입자층 상에 나노다공성 구조의 산화구리 또는 산화니켈 박막이 형성된 것을 확인하였다.

<실험예 2> 제2무기입자층의 조성 분석

실시예 1의 전지를 전해질 충전 후에 상온에 2시간 동안 보관하여 에이징 공정을 수행한 이후에 리튬 금속 음극의 면과 접촉시킨 제2무기입자층 표면을 SEM과 디지털카메라를 이용하여 분석하였다. 도 4 및 도 6은 각각 에이징 공정 전의 제2무기입자층 표면의 SEM 이미지와 디지털카메라 이미지이고, 도 5 및 도 7은 각각 에이징 공정 후의 제2무기입자층 표면의 SEM 이미지와 디지털카메라 이미지이다. 이를 참조하면, 에이징 공정 전에는 흰색의 입자층이 관찰되며, 이를 통해 이산화타이타늄 입자가 알루미늄 입자층 상에 균일하게 코팅된 것을 알 수 있다. 반면, 에이징 공정 후에는 입자의 크기가 보다 미세하고 균일한 검정색의 입자층이 관찰되며, 이를 통해 이산화타이타늄이 리튬 금속과의 화학반응이 일어났음을 알 수 있다.

<실험예 3> 전지의 수명 특성 분석

전지의 수명 특성을 확인하기 위하여, 1 mA/cm^2 의 전류 밀도 및 2 mAh/cm^2 의 전지 용량 조건 하에서 충방전을 실

시하여 과전압(Over potential) 기준(0.3 V 또는 0.5 V)에 도달하는 시간을 측정하였고, 그 결과를 도 8 및 표 1에 나타내었다.

표 1

과전압 기준	비교예 1	비교예 2	실시예 1
0.3 V	170	250	290
0.5 V	200	260	300

[0119]

[0120]

도 8 및 표 1을 참조하면, 무기입자층이 형성되지 않은 분리막을 사용한 비교예 1 및 제1무기입자층이 형성된 분리막을 사용한 비교예 2에 비하여, 제1무기입자층과 Li_2O 입자 및 Ti 입자를 포함하는 제2무기입자층이 형성된 분리막을 사용한 실시예 1은 수명 특성이 현저히 향상된 것을 확인하였다.

[0121]

이상과 같이 본 명세서에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예에 의해 본 개시가 설명되었으나 이는 본 개시의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 개시는 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 개시가 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

[0122]

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

[0123]

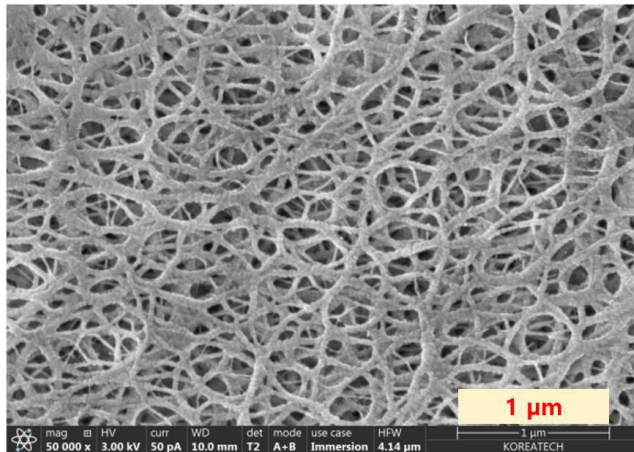
한편, 본 과제(결과물)는 2022년도 교육부의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 지자체-대학 협력기반 지역혁신 사업의 결과이다(2021IRIS-004).

도면

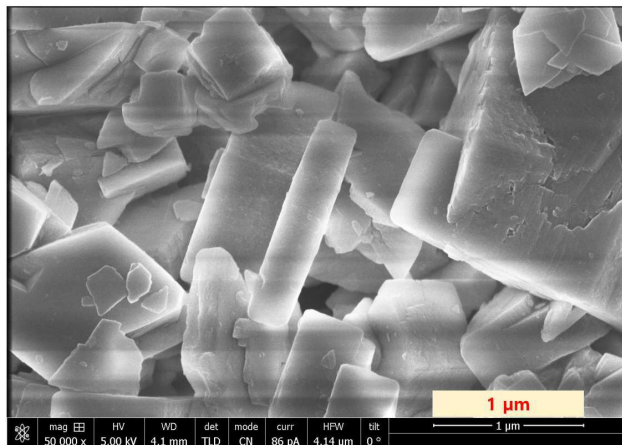
도면1



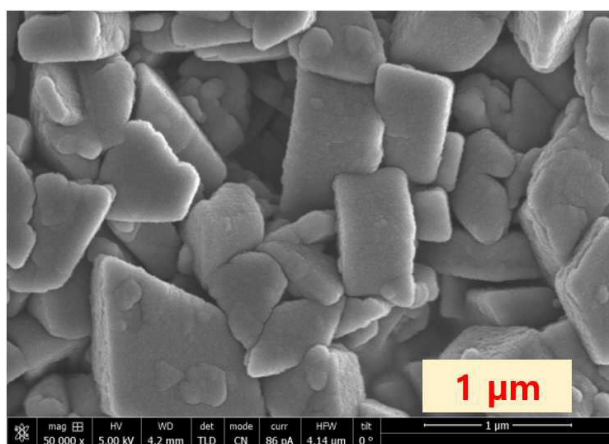
도면2



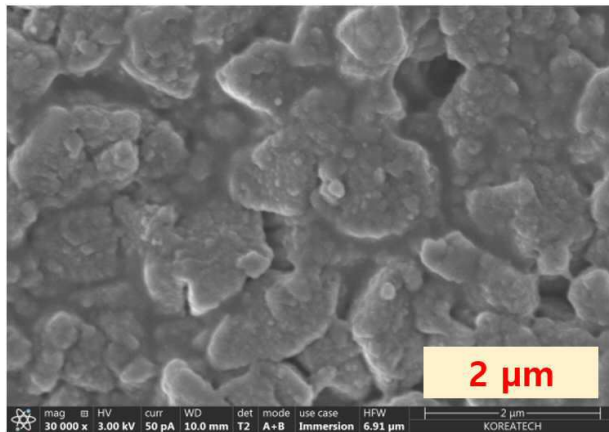
도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

