(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0124529
(43) 공개일자 2020년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/14 (2006.01) *C08J 9/28* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/145 (2013.01)
C08J 9/28 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0047955
(22) 출원일자 2019년04월24일
심사청구일자 2019년04월24일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
최호석
대전광역시 유성구 배울1로 147, 203동 403호 (용산동, 대덕테크노밸리푸르지오하임2단지아파트)
부반티엔
대전광역시 유성구 대학로141번길 6, 204호 (궁동)
(74) 대리인
김원준

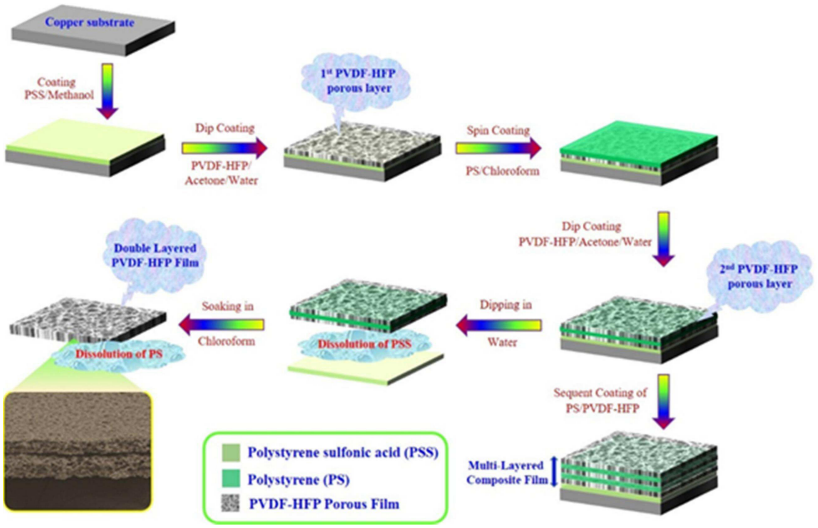
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **다층 다공성 고분자 박막의 제조방법 및 이에 의한 금속이온전지용 다층 분리막**

(57) 요 약

본 발명은 높은 다공성을 가지면서, 기계적, 전기화학적 성능이 우수하여 금속이온전지의 분리막으로 유용하게 사용할 수 있는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법 및 이에 의한 금속이온전지용 다층 분리막의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 (A) 기판 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계; (B) 상기 다공성 고분자 박막 상에 희생층을 형성하는 단계; (C) 상기 희생층 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계; (D) (B) 및 (C)의 공정을 n회 반복하여 고분자 다층 박막을 제조하는 단계, 이때 n은 0 또는 정수; (E) 기판으로부터 고분자 다층 박막을 박리하는 단계; 및 (F) 박리된 고분자 다층 박막으로부터 희생층을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
C08J 2327/20 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

(A) 기판 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계;

(B) 상기 다공성 고분자 박막 상에 희생층을 형성하는 단계;

(C) 상기 희생층 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계;

(D) (B) 및 (C)의 공정을 n회 반복하여 고분자 다층 박막을 제조하는 단계, 이때 n은 0 또는 정수;

(E) 기판으로부터 고분자 다층 박막을 박리하는 단계; 및

(F) 박리된 고분자 다층 박막으로부터 희생층을 제거하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 (A), (C) 단계의 다공성 고분자 박막의 형성은,

(a) 용매 및 비용매의 혼합용액에 고분자 수지를 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 고분자 용액을 도포하여 고분자 코팅층을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 고분자 코팅층을 건조하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 (A), (C) 단계의 다공성 고분자 박막의 형성은,

(a) 고분자 수지를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 고분자 용액을 도포하여 고분자 코팅층을 제조하고 건조하는 단계;

(c) 상기 용매를 비용매와 혼합하여 혼합용매를 제조하는 단계; 및

(d) 상기 (b) 단계에서 건조된 고분자 코팅층을 상기 혼합용매로 처리하고 건조시키는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 (B) 단계의 희생층에는 쓰루포어 구조의 기공이 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 다층 다공성 고분자 박막의 층간 간격은 상기 (B) 단계의 희생층의 두께에 의해 제어되는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (A) 단계에서 먼저 기판 상에 제2 희생층을 형성하고,

제2 희생층 상에 다공성 고분자 박막을 형성하며,

상기 (E) 단계는 제2 희생층을 용해시키는 용매 중에 침지하는 것에 고분자 다층 박막을 박리하는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 다층 다공성 고분자 박막으로 이루어진 금속이온전지용 다층 분리막.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 고분자는 폴리비닐리덴 플로라이드와 헥사플로로프로필렌의 공중합체(PVDF-HFP)인 것을 특징으로 하는 금속이온전지용 다층 분리막.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 높은 다공성을 가지면서, 기계적, 전기화학적 성능이 우수하여 금속이온전지의 분리막으로 유용하게 사용할 수 있는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법 및 이에 의한 금속이온전지용 다층 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지의 효율적인 사용을 위한 엄격한 제재와 함께 새롭고 재생가능한 에너지원의 보급은 사람들로 하여금 에너지 저장을 위한 더 나은 해답을 찾고자 하는 동기를 부여하였다. 이차전지는 전기화학 반응을 이용해 충전과 방전을 반복하여 반영구적으로 사용할 수 있는 화학전지로, 리튬이온전지(LIBs)는 이차전지 중에서도 높은 비에너지와 긴 주기의 수명으로 인해 가장 주목을 받고 있다.

[0003] LIB는 인명구조를 위한 의료장비, 스마트폰, 노트북과 같은 소형화, 경량화가 요구되는 개인 전자기기 뿐 아니라, 최근에는 전기자동차나 스마트 그리드의 중대형 배터리의 전력 공급장치로 널리 이용되고 있다. 최근의 연구는 LIB의 안전한 작동과 함께 더 긴 수명으로 더 높은 전력/에너지 밀도를 생산하는 데 초점이 맞춰지고 있다. LIB는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성된다. 이 중 분리막은 전지의 충전 및 방전 사이클 동안 이온 수송을 용이하게 하는 전해질 저장조로서 기능하면서도, 양극과 음극 사이의 물리적 접촉을 방지하는 결정적인 부분이다. 따라서 분리막은 LIB의 안전성을 결정할 뿐만 아니라 셀 동역학에 영향을 주어 성능에도 영향을 미친다.

[0004] 이온 수송 능력의 관점에서, 전해질이 높은 전기화학적 성능을 발휘할 수 있도록 분리막은 액체 전해질을 흡착할 수 있는 다공성 구조를 가져야 한다. 전지 셀의 총 임피던스 및 전기 화학적 성능에 영향을 줄 수 있으므로

분리막의 두께 또한 중요하다. 분리막이 얇고 가벼울수록 에너지 밀도가 높고, 이온 수송이 빠르며, 사이클링 수명이 길다고 보고된 바 있다. 그러나 다공성 분리막의 두께를 줄이면 기계적 무결성이 낮고 구조적으로 균일성이 낮으며, 셀 조립 중 구멍이 날 가능성이 높아 LIB의 안정적인 작동을 저해한다. 따라서 높은 전력/에너지 LIB의 안전성을 위해 기계적/구조적 무결성을 갖는 새로운 고 다공성의 얇은 분리막을 개발하는 것이 요구된다. 이러한 요구에 맞춰 기계적 지지체로서 나노 필러를 첨가하거나 부직포를 채용하거나, 가교결합에 의해 기계적 특성을 향상시키려는 많은 유형의 연구가 진행되고 있다.

[0005] 나노필러의 첨가는 기계적 강도와 복합막의 이온 전도성을 증가시킬 수 있는 것으로 보고되었다. 그러나 나노필러는 일반적인 유기 용매에서 표면에너지가 높고 에너지 이격이 크기 때문에 유기 고분자 용액에 고르게 분산시키는 것이 어렵다. 고분자 분리막 중에 나노필러가 응집되면, 나노크기와 관련된 장점을 발휘하지 못한다. 더구나 나노필러에 포함된 풍부한 극성 작용기는 충/방전 사이클 동안 활성전극에 의해 제기되는 강한 산화 환원 환경에 안정하지 않을 수 있으며, 이는 전지의 기능에 간섭을 일으킬 수 있다.

[0006] 다른 접근 방법에서, 부직 매트가 박막을 지지하기 위해 이용될 수 있다. 부직 매트는 우수한 기계적 강도와 열 차단 특성을 제공하지만, 분리막의 두께를 증가시키고 다공성을 감소시키는 것에 의해 고 전력 LIB의 전기화학적 성능과 수명을 제한한다. 더구나 몇몇 경우에는 복합 분리막의 제조에 사용하기 전에 부직포를 미리 제조하기 위한 추가적인 복잡한 공정이 요구되어 분리막의 단가 상승의 원인이 된다.

[0007] 고분자 전해질의 기계적/열적 안정성을 증가시키기 위해 고분자 매트릭스에 가교 결합을 도입할 수도 있다. 이는 고도로 유연하고 팽창 가능한 겔 전해질의 생산에 효과적인 방법일 수 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조된 대부분의 가교 결합된 겔 고분자 전해질은 치밀한 고분자상을 형성하기 때문에 필연적으로 액체 전해질의 흡착이 제한되는 문제가 발생한다. 이에 더하여, 가교 결합을 위해 사용된 개시제의 잔류는 액체 전해질이나 전극물질, 심지어는 고분자 분리막과 같은 전지 물질에 좋지 않은 영향을 미쳐 사이클 동안 전지의 성능을 저하시킬 수 있다.

[0008] 얇은 분리막의 적층 구조는 기계적 무결성과 전기 화학적 안정성과 관련된 문제를 해결할 수 있는 잠재적인 이점을 제공한다. 적층구조는 스트레스를 가하였을 때 층간 간격이 큰 압출을 완화시킬 수 있기 때문에 고분자 전해질의 기계적 강도와 유연성을 향상시킨다. 둘째 적층은 각 박막의 낮은 구조적 균일성에 기인한 단락을 억제할 수 있다. 셋째 갭 공간은 높은 전해질 흡착을 용이하게 하는 전해질 저장고로 작용하여 전지 성능을 개선할 수 있다.

[0009] 공개특허 제10-2018-0032727호는 제1층 원료 및 제2층 원료를 공압출하여 다층 시트를 제조한 후 연신하여 미세기공을 형성하는 다층 미세다공성 분리막의 제조방법을 개시하였으며, 등록특허 제10-1447566호는 2개 이상의 방사구간에 연결된 각 공급장치에 각각 방사용액을 투입하고, 각 공급장치에 연결된 노즐에서 각 방사용액을 전기방사하여 다층 분리막을 제조하는 방법을 개시하였다. 그러나 연신가공에 의한 다공성 분리막은 다공구조의 제어가 어렵기 때문에 균일한 다공구조의 형성이 어려우며, 방사장치를 이용하는 경우에는 제조 장치가 너무 복잡한 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 공개특허 제10-2018-0032727호

(특허문헌 0002) 등록특허 제10-1447566호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 전체 박막에 균일한 기공이 형성되어 있으며, 다공성이 높은 고분자 박막이 적층되어 있는 다층 다공성 고분자 박막을 간단한 방법에 의해 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 방법에 의해 제조되어 기계적 내구성과 전해질 용액에 대한 친화성 및 전기화학적 안정성을 갖는 금속이온전지용 다층 분리막을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 (A) 기판 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계; (B) 상기 다공성 고분자 박막 상에 희생층을 형성하는 단계; (C) 상기 희생층 상에 쓰루포어 구조의 다공성 고분자 박막을 형성하는 단계; (D) (B) 및 (C)의 공정을 n회 반복하여 고분자 다층 박막을 제조하는 단계, 이때 n은 0 또는 정수; (E) 기판으로부터 고분자 다층 박막을 박리하는 단계; 및 (F) 박리된 고분자 다층 박막으로부터 희생층을 제거하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0014] 본 명세서에서 "상부" 또는 "상" 또는 "위"는 서로 직접적으로 접촉하여 바로 위치하는 것 뿐 아니라, 다른 층을 매개로 하여 비접촉적으로 위에 위치하는 것 역시 포함할 수 있다.

[0015] 또한 본 명세서에서 "쓰루포어(through-pore)" 구조라 함은 기공이 박막의 상면과 하면을 관통하여 형성되어 있는 구조를 의미하며, 단일 기공이 상면과 하면을 관통할 수도 있으나, 서로 다른 기공이 연결되어 상면과 하면이 관통되어 있을 수도 있다.

[0016] 본 발명자들은 용매-비용매를 이용하여 기판 위에 다공성 고분자 박막을 형성하는 방법을 등록특허 제10-1720666호 및 등록특허 제10-1720665호에 게시한 바 있다. 상기 (A) 단계 및 (C) 단계의 다공성 고분자 박막의 형성은 상기 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0017] 즉, 상기 (A), (C) 단계의 다공성 고분자 박막의 형성은, (a) 용매 및 비용매의 혼합용액에 고분자 수지를 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 고분자 용액을 도포하여 고분자 코팅층을 제조하는 단계; 및 (c) 상기 고분자 코팅층을 건조하는 단계;를 포함하여 이루어지거나, 혹은 (a) 고분자 수지를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 상기 고분자 용액을 도포하여 고분자 코팅층을 제조하고 건조하는 단계; (c) 상기 용매를 비용매와 혼합하여 혼합용매를 제조하는 단계; 및 (d) 상기 (b) 단계에서 건조된 고분자 코팅층을 상기 혼합용매로 처리하고 건조시키는 단계;를 포함하여 이루어질 수 있다.

[0018] 상기 다공성 고분자 박막의 형성 단계에서 용매, 비용매의 정의나 용매, 비용매의 혼합비, 적용가능한 고분자의 종류 등 다공성 고분자 박막의 형성과 관련된 구체적인 조건 등은 상기 등록특허 제10-1720666호 및 등록특허 제10-1720665호에 기재된 내용에 따른다.

[0019] 상기 (B) 단계는 다공성 고분자 박막 상에 희생층을 형성하는 단계이다. 본 발명에서 상기 희생층은 바코팅이나 스핀코팅 등에 의해 이루어질 수 있으나, 하기의 조건을 만족할 수 있다면 이에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 다층 다공성 고분자 박막의 제조를 위하여 상기 희생층은 첫째, 희생층의 형성에 의해 전단계에서 형성된 다공성 고분자 박막의 구조가 변형되지 않아야 한다. 둘째, 다음 단계의 다공성 고분자 박막이 균일하게 형성될 수 있도록 희생층이 평평하게 형성되어야 한다. 셋째, 희생층이 평평하게 형성되면서도, 희생층에 쓰루포어 구조의 기공이 함유되어 있는 것이 바람직하다. 쓰루포어 구조의 기공에 의해 다음 단계의 다공성 고분자 박막의 제조를 위해 도포되는 고분자 용액이 일부 침투함으로써, 다공성 고분자 박막의 층간 결합이 가능하므로(도 5 참조) 다층 다공성 고분자 박막이 서로 박리되지 않고 적층구조를 유지할 수 있다. 넷째, 마찬가지로 희생층 상에 형성되는 다공성 고분자 박막에 의해 희생층의 구조가 손상되지 않아야 한다. 다섯째, 하기 (F) 단계에서 희생층을 제거할 때 다공성 고분자 박막의 구조가 변형되지 않아야 한다.

[0021] 이 중 상기 첫째, 둘째, 다섯째 조건은 희생층의 일반적인 조건으로 상세한 설명을 생략한다.

[0022] 본 발명에서 상기 다층 다공성 고분자 박막의 층간 간격은 상기 (B) 단계의 희생층의 두께에 의해 제어할 수 있다. 희생층의 두께가 두꺼워질수록 층간 간격이 커짐은 당연하다. 이와 별도로, 희생층의 두께가 두꺼울수록 희생층의 표면이 편평해지므로 희생층 바로 위에 형성되는 다공성 고분자 박막이 균일하게 형성될 수 있으나, 반면 쓰루포어 구조의 기공이 적어지므로 층간 결합이 감소하여 내구성이 감소할 수 있다. 따라서 희생층의 두께는 희생층이 형성된 바로 아래의 다공성 고분자 박막의 조성, 구조 등에 의해 영향을 받을 것이므로 절대적인 값으로 한정할 수는 없으나, 편평함과 쓰루포어 기공의 밀도를 고려하여 적절한 범위를 선택할 수 있을 것이다. 희생층이 예를 들어, 스핀코팅에 의해 제조된다면 희생층의 두께는 고분자 용액의 농도나, 회전 속도에 의해 용이하게 조절될 수 있다.

[0023] 한편, 상기 (A) 단계에서 먼저 기판 상에 제2 희생층을 형성하고, 제2 희생층 상에 다공성 고분자 박막을 형성하며, 상기 (E) 단계는 제2 희생층을 용해시키는 용매 중에 침지하는 것에 고분자 다층 박막을 박리하도록 할 수 있다. 제2 희생층의 도입은 기판으로부터 다층 다공성 고분자 박막을 손상없이 용이하게 박리할 수 있도록

할 뿐 아니라, 제2 희생층 상에 적층되는 다공성 고분자 박막층의 하면(기판을 향한 면)의 다공도를 증가시킨다. 제2 희생층은 다공성 고분자 박막의 형성 및 희생층의 형성 단계에서 손상되지 않아야 함은 당연하다.

[0024] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 다층 다공성 고분자 박막으로 이루어진 금속이온전지용 다층 분리막에 관한 것이다. 본 발명에 의한 금속이온전지용 다층 분리막은 기공이 균일하게 분포하고, 기계적 내구성이 우수하다.

[0025] 특히, 상기 분리막으로서 다층 다공성 고분자 박막의 재질은 폴리비닐리덴 플로라이드와 헥사플로로프로필렌의 공중합체(PVDF-HFP)인 것이 바람직하다. PVDF-HFP는 유전상수가 크고 액체 전해질 용액에 대한 우수한 친화성과 전기화학적 안정성 및 전극과의 접착성을 갖기 때문에 금속이온전지의 분리막으로 더욱 유용하다. 하기 실시예에서 PVDF-HFP 다층 박막으로 이루어진 분리막은 상업용 분리막인 Celgard에 비해 우수한 전지 특성을 보여주었다.

발명의 효과

[0026] 이상과 같이 본 발명의 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법은 기공의 크기, 간격, 박막의 두께, 다공성 고분자 박막의 적층 수, 다공성 고분자 박막의 간격을 용이하게 제어할 수 있으며, 전체 박막에 균일한 기공이 고르게 분포하며, 다공성이 높고, 다공성 고분자 박막의 층간 결합에 의해 다층 박막의 내구성이 우수한 다층 고분자 박막을 경제적으로 생산할 수 있다.

[0027] 또한 본 발명의 다층 다공성 고분자 박막의 제조방법은 단순히 고분자 박막을 반복하여 적층 형성하고, 이후 용매에 침지하여 희생층을 제거하는 것에 의해 이루어지므로 복잡한 장비를 필요로 하지 않고, 대량 생산이 가능하다.

[0028] 또한 본 발명의 제조방법에 의한 다층 다공성 고분자 박막은 기계적 내구성과 전해질 용액에 대한 친화성 및 전기화학적 안정성이 우수하여 금속이온전지용 다층 분리막으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 방법에 의한 다층 PVDF-HFP 박막의 제조공정을 보여주는 모식도.

도 2는 PVDF-HFP 박막의 표면특성을 보여주는 이미지 및 그래프.

도 3은 제2 희생층이 PVDF-HFP 박막의 구조에 미치는 영향을 보여주는 SEM 이미지.

도 4는 희생층의 제거 전후의 PVDF-HFP 박막의 특성을 보여주는 이미지 및 그래프.

도 5는 희생층의 제거 전후의 다층 고분자 박막의 구조를 보여주는 모식도.

도 6은 희생층의 제거 전후의 다층 고분자 박막의 단면 SEM 이미지.

도 7은 2층 PVDF-HFP 박막의 적층 구조를 보여주는 단면 SEM 이미지.

도 8은 다층 PVDF-HFP 박막의 인장 강도를 보여주는 그래프.

도 9는 다층 PVDF-HFP 박막의 열안정성을 보여주는 이미지.

도 10은 다층 PVDF-HFP 분리막을 이용한 리튬이온전지의 특성을 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부된 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.

[0031] **[실시예]**

[0032] **실시예 1 : 다공성 다층 박막의 제조**

[0033] PVDF-HFP(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), Mw ~455,000, Sigma-Aldrich) pellets을 40℃

에서 98 mL 아세톤에 녹여 균일한 용액을 제조하였다. 이어 물 2 mL를 용액에 적가하고 강하게 교반하였다. 용액을 40℃에서 2시간동안 교반하고 1시간 방치하였다.

[0034] 현미경용 커버글래스(24×60 mm, Sigma-Aldrich) 또는 구리 기판(두께 0.5 mm, 4Science)은 아세톤, 묽은 황산 및 증류수로 순차적으로 세척하고 질소가스를 사용하여 건조하였다. PSS(poly(4-styrene sulfonic acid), Mw ~75,000, 18 w% 수용액, Sigma-Aldrich)는 먼저 회전증발기를 사용하여 건조한 후, 메탄올에 1 w%의 농도가 되도록 용해시켰다. 기판에서 다공성 박막을 용이하게 박리할 수 있도록 상기 PSS 용액을 사용하여 바 코팅에 의해 기판 상에 PSS 고분자 박막을 형성하였다.

[0035] PVDF-HFP 용액으로, 희생층이 형성된 기판에 딥-코더(E-flex, Korea)를 사용하여 박막을 제조하고(dipping speed 50 cm/min; withdrawal speed 60 cm/min; dipping time 10 s), 공기 중에서 건조하여 다공성 PVDF-HFP 박막을 형성하였다.

[0036] PS(polystyrene, GPPS 15NFI, LG Chem Co.) 팰렛은 40℃에서 건조한 후, 클로로폼에 5 w%의 농도가 되도록 용해시켰다. 상기 용액을 사용하여 전 단계에서 제조된 PVDF-HFP 박막 상에 스핀 코팅에 의해 PS 박막을 제조하였다(회전속도, 1000 rpm; 40 초). 제조된 박막은 PS/PVDF-HFP-1으로 표시하였으며, PS 층은 추후 희생층으로 작용한다. PS/PVDF-HFP-1 상에 전술한 방법에 의해 다공성 PVDF-HFP박막(PVDF-HFP-2)을 형성하였다.

[0037] 상기 방법에 의해 다층 박막이 형성된 기판을 물에 수초간 침지하여 PPS 희생층을 제거함으로써 다층 박막을 기판으로부터 분리하였다. 분리된 다층 박막을 PS의 정용매이며, PVDF-HFP의 비용매인 클로로폼에 2시간 동안 침지하여 희생층인 PS 층을 제거하여 다공성의 PVDF-HFP 2층 박막을 제조하였다.

[0038] 도 1은 본 발명의 방법에 의한 다층 PVDF-HFP 박막의 제조공정을 보여주는 모식도이다.

[0039] **실시예 2 : 다공성 다층 박막의 계면 특성 평가**

[0040] **1) PVDF-HFP 박막의 구조 및 계면 특성 평가**

[0041] 실시예 1에서 제조된 박막의 계면 특성을 전기방사주사전자현미경(FESEM) 또는 고해상도주사전자현미경(HRSEM)(JEOL, JSM-7000F, Japan)으로 관측하였다. 정량적인 분석을 위해서 SEM 이미지를 ImageJ 프로그램을 사용하여 분석하였다. 도 2의 (a)는 실시예 1에서 PSS/Cu 상에 형성된 PVDF-HFP-1 층의 광학 이미지로 불투명한 박막이 형성됨을 확인할 수 있는데, 이는 다공성 구조에 기인한다.

[0042] PVDF-HFP-1 층이 형성된 기판을 물에 수 초간 침지하여 PSS 희생층을 제거하여 PVDF-HFP-1 박막을 수거하고, SEM으로 관측하였다. 도 2의 (b)는 상면(기판에 형성된 박막의 상태에서 공기와 접촉하는 면), (c)는 하면(PSS 접촉면), (d)는 단면 SEM 이미지이다. 상기 도면에서 상면에는 허니컴 유사 구조의 다공 구조가 높은 기공도로 균일하게 형성되었음을 관측할 수 있다. 기공의 직경은 4~6 ㎛, 간격은 1.5 ㎛였다. 기공의 내부에는 다수의 작은 기공이 형성되어 있음을 확인할 수 있는데, 이는 다층의 기공 배열이 서로 연결되어 있기 때문이다. 한편, 하면에는 상면에 비해 기공의 크기도 작고 기공도 역시 다소 낮았으며, 배열 역시 불규칙적이었다.

[0043] 도 3은 PVDF-HFP 박막 하면 구조에 대한 PSS 층의 영향을 보여주는 SEM 이미지로, 왼쪽은 PSS 층이 형성되지 않은 구리 기판에, 오른쪽은 PSS/Cu 기판 상에 형성된 PVDF-HFP 박막의 하면 SEM 이미지이다. 도 3으로부터 PSS 층은 희생층으로서 작용하여 기판으로부터 PVDF-HFP 박막의 박리를 용이하게 할 뿐 아니라, 하면의 기공도를 향상시키는 역할을 함을 확인할 수 있다. 단면 SEM 이미지는 서로 연결된 다층의 다공구조가 형성되었음을 보여주며, 두께는 약 4.3 ㎛, 표면 기공의 깊이는 약 2 ㎛로 상용 분리막에 비해 매우 얇은 것을 확인할 수 있었다.

[0044] 다공성 필름의 결정성을 X-선 회절 분석(XRD, Cu L-alpha, λ = 1.5406 Å; Bruker AXS, Germany)으로 확인하였다. 도 2의 (e)는 그 결과를 보여주는 그래프로, 단층 또는 2층의 다공성 PVDF-HFP에서는 회절 피크의 강도가 낮은 브로드한 피크를 보여주었다. 비다공성(smooth peak) 박막에서는 회절 피크(2Θ)가 18.2, 20.9 및 24.3에서 관측되었으며, 이는 각각 VDF(vinylidene fluoride) 부분의 (100), (020) 및 (110) 결정면에 해당한다. 회절 피크의 감소는 PVDF-HFP 다공 구조에서는 결정성이 감소하고 아몰퍼스 영역이 증가하였음을 의미한다. 이러한 구조적 특성은 전해질의 흡착능을 향상시키며 팽윤이 용이하게 한다.

[0045] 젖음성은 전기분해 반응에 영향을 주어 LIB의 성능과 수명에 영향을 미치기 때문에 분리막에 매우 중요한 특성이다. 도 2의 (f)는 상업용 Celgard 분리막(PE, Celgard 2400, 두께 27 ㎛)과 SEM 관측을 위해 제조한 PVDF-HFP 박막에 3 ㎕의 전해질을 적가한 후의 광학 이미지이다. Celgard에서는 2시간 후에도 전해질이 완전히 흡수되지 않았으나, PVDF-HFP 박막에서는 5초만에 모두 흡수된 것을 확인할 수 있다. drop shape analyzer(Krüss

DSA 100, Germany)로 5초 후 물과 액체 전해질에 대한 접촉각을 측정한 결과는 각각 106° 와 68° 였다. 반면 PVDF-HFP의 접촉각은 각각 135° 및 0° 였다. 이는 PVDF-HFP 박막이 Celgard에 비해 액체 전해질에 대한 젖음성은 큰 반면 물에 대한 발수성은 높음을 의미한다. 이러한 특성으로 인하여 PVDF-HFP 박막은 전해질을 빠르게 흡수하여 담지하며, 물에 대한 저항성은 높아 전지의 분리막으로서 유용하게 사용될 수 있다. 또한 전해질의 빠른 흡수는 전해질 충전 공정을 용이하게 하므로 전지 조립 공정에 유리하다.

[0046] **2) PS 희생층에 의한 PVDF-HFP 박막의 구조 및 계면 특성 변화 평가**

[0047] 다공성 PVDF-HFP 박막에 실시예 1에 기재된 방법에 의해 PS 박막을 형성하고, 다시 클로로폼으로 PS 박막을 제거하여 PS 희생층의 형성 및 제거에 의한 PVDF-HFP 박막의 계면 특성 변화를 평가하였다. 도 4의 (a)는 PS 층의 제거 전, (b)는 제거 후의 박막의 SEM 이미지이다. 도 4의 (a)에서 PVDF-HFP 박막은 PS 코팅층으로 덮혀있어 몇 개의 작은 구멍이 있기는 하지만, 비교적 편평한 표면구조를 갖는 것을 보여준다. 상기 작은 구멍들은 도 5의 모식도에서 확인할 수 있듯이 추후 PS 희생층을 제거한 후 다층구조에서 층간 연결구조를 제공한다. 도 4의 (b)는 클로로폼에 30분간 침지하여 PS 층을 제거한 후의 PVDF-HFP 박막의 표면구조로 다공성 구조가 잘 보존되어 있음을 보여준다.

[0048] PS 층이 완전히 제거되었음을 접촉각 및 FTIR 스펙트로스코피(Thermo Scientific, USA)에 의해 확인하고, 그 결과를 도 4의 (c)와 (d)에 각각 도시하였다. PS/PVDF-HFP 박막의 물에 대한 접촉각은 98° 였으나, 클로로폼에 의해 PS 층을 제거한 후의 접촉각은 130° 로 PS 층 형성 전의 접촉각 129° 와 거의 같아(도 4의 (c)) PS가 완전히 제거됨과 동시에 다공성 구조 역시 잘 보존되었음을 확인할 수 있었다. 도 4의 (d)의 FRIT 스펙트럼에서도 PS의 특징적인 1600, 1500 및 1400 cm^{-1}의 피크들이 클로로폼 세척 후 사라져 PS 층이 완전히 제거되었음을 확인할 수 있었다.

[0049] **3) PVDF-HFP 다층 박막의 구조 평가**

[0050] 실시예 1의 방법에 의해 2층, 3층 및 4층의 다공성 PVDF-HFP 박막을 제조하고, PS 층의 제거 전후의 단면을 SEM으로 관측하였다. 도 6의 (a), (c) 및 (e)는 PS 층의 제거 전, (b), (d), (f)는 제거 후 SEM 이미지이며, (a), (b)는 2층, (c), (d)는 3층, (e), (f)는 4층 박막의 SEM 이미지이다. PS 층의 제거 전에는 다공성 박막 사이에 치밀한 PS 층이 관측되나, PS 층 제거 후에는 치밀한 층이 사라지고 전체적으로 다공성 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다. 박막의 두께는 PS 층 제거 전보다 PS 층 제거 후 증가하였다.

[0051] 도 7은 PS 층 제거 후의 2층 PVDF-HFP 박막의 단면구조를 확대한 것으로 적층구조를 명확하게 확인할 수 있다. 층간 간격은 PS 층의 두께에 의해 결정할 수 있다.

[0052] **실시예 3 : 다공성 다층 PVDF-HFP 박막의 물리적 특성 평가**

[0053] 분리막의 두께가 두꺼우면 내부 저항이 커져 전지 성능이 감소하므로, 고에너지 고전력 LIB의 제조를 위해서는 분리막의 두께가 얇아야 한다. Celgard와 같은 상업적인 폴리에틸렌계 분리막의 두께는 통상 20~25 ㎛이다. 또한 전해질의 흡수율과 담지율은 전해질의 젖음성과 다공성 특징 및 막의 층간 구조에 의해 결정되며, 다공성 다층 박막은 두께를 최소화하면서도 전해질의 흡수율을 높일 수 있다.

[0054] 전해질의 흡수율과 담지율의 측정을 위하여 2×2 ㎠ 크기의 건조된 박막을 상온에서 전해질 용매인 n-부탄올에 침지하였다. n-부탄올로부터 박막을 꺼낸 후 종이타월로 살짝 닦아주었다. 전해질 흡수율(Θu)과, 담지율(Θr)은 각각 하기 수식에 의해 계산하였다.

[0055]
$$\theta_u = \frac{W_1 - W_0}{W_0}$$

[0056]
$$\theta_r = \frac{W_1 - W_0}{W_1}$$

[0057] 이때, W_0과 W_1은 각각 n-부탄올을 1시간 흡수시키기 전 및 후의 무게이다.

[0058] 본 발명의 실시예에 의한 다층 분리막의 두께와 전해질의 흡수율 및 담지율을 Celgard와 비교하여 표 1에 정리하였다. 하기 표 1에서 본 발명의 다층 분리막은 Celgard에 비해 두께가 매우 얇으면서도 전해질의 흡수율과 담지율이 모두 우수한 것을 확인할 수 있다.

표 1

[0059]

	두께(μm)	전해질 흡수율 (%)	전해질 담지율 (%)
1 층	4.3	195.7	66.2
2 층	13.5	228.5	69.6
3 층	15.2	156.9	61.1
4 층	23.9	147.5	59.6
Celgard	27	80.8	44.7

[0060] 분리막의 기계적 강도는 전지의 안전성 뿐 아니라 전지의 조립 시에도 중요한 요소이다. 다층 박막 및 Celgard의 기계적 특성을 Universal Testing Machine(INSTRON)을 사용하여 측정하였다. 측정 시료는 20 mm×40 mm의 크기로 준비하였으며, 표점거리 20 mm에서 인장속도는 5 mm/분이었다. 도 8은 스트레스-스트레인의 상관관계를 보여주는 그래프로 내부 수치는 인장 강도를 나타낸다.

[0061] 인장 강도 T는 하기 식에 의해 계산하였다.

[0062] $$T = \frac{P}{S}$$

[0063] P는 시료가 파열될 때의 인장력이며, S는 시료의 단면적이다.

[0064] Celgard는 단일 축 연신 공정에 의해 제조되기 때문에 인장 강도는 방향에 크게 의존한다. Celgard의 횡방향 인장강도는 13.4 MPa이었으며, 다층 분리막의 인장강도는 층수가 증가할수록 감소하였으며, 2층 박막의 경우에는 Celgard 보다 약간 높은 인장강도값을 나타내었다. 이러한 인장강도는 종래 보고된 단일층 PVDF-HFP보다 매우 높은 값이다. 또한 다층 구조는 분리막에 유연성을 증가시키는 것을 보여준다.

[0065] 도 9는 본 발명의 다층 분리막(4층)의 열적 안정성을 보여주는 사진이다. Celgard는 열에 매우 취약하여 150℃에서 30분간 열처리하는 경우 실처럼 변하였다. 열에 의해 수축되는 성질에 의해 Celgard는 고온에서 전극간에 내부 단락을 야기한다. 이에 반해 4층 구조의 분리막은 상대적으로 열에 안정하여 150℃에서 30분간 처리하였을 때 약 20% 미만이 수축되었다. 따라서 고온에서 우수한 열적 안정성을 나타낼 것을 기대할 수 있다.

[0066] **실시예 4 : 다공성 다층 박막을 이용한 리튬이온전지의 제작**

[0067] LNMO 캐소드 물질의 제조를 위하여, SUS 기판 상에 RF 스퍼터링에 의해 스피넬 구조의 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ 박막(두께 400 nm)을 성장시켰다. 스퍼터링 파워는 1.75 W/㎠, Ar 가스의 유속은 60 sccm이었으며, 박막 형성 후 10℃/분의 속도로 가열하며 600℃에서 2시간 열처리하였다.

[0068] 상대전극으로 0.2 mm 두께, 직경 16 mm의 리튬 포일(Wellcos Corp.)과 작업 캐소드 전극으로 활성 LNMO 물질 사이에 액체 전해질(1M LiPF6 in EC(에틸렌 카보네이트)/DEC(디에틸 카보네이트) 1:1 (v/v))이 충진된 분리막을 샌드위칭하여 Li/LNMO 반쪽 전지(CR2032-type coin cell, 캐소드 직경 16 mm)를 조립하였다. 코인 전지는 아르곤이 충진된 글로브 박스(KOREA KIYON)에서 조립하였으며, 조립 후 전지를 박스 내에서 24시간 방치한 후 사용하였다. 충전/방전 성능, C-rate 방전 용량 및 수명 성능은 battery testing system(WBCS 3000, Wonatech)을 사용하여 측정하고 그 결과를 도 10에 도시하였다. 충전/방전 시험은 3.5~4.9 V 의 컷오프 전위에서 수행하였으며, C-rate 방전 능력은 0.1~2 C의 범위의 속도에서 수행하였다.

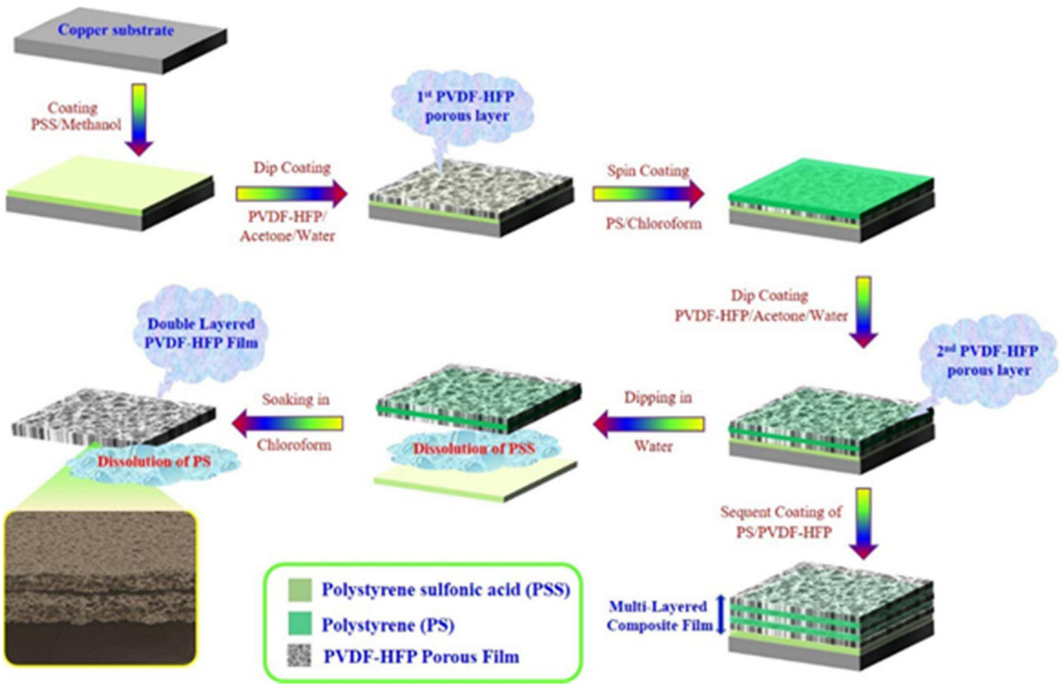
[0069] 도 10의 (a)는 컷오프 전압의 범위가 3.5/4.9V, 전류밀도가 0.1C의 조건에서 2번째 사이클 동안의 전지 충방전 성능을 보여주는 그래프이다. 2층, 3층, 4층 박막을 분리막으로 사용한 전지의 방전 용량은 각각 95.8, 101.5 및 89 mAh/g으로 Celgard를 분리막으로 사용한 87.1 mAh/g보다 우수하였다. 도 10의 (b)는 C-rate가 1.0C인

조건에서 50 사이클 동안의 장기 안정성을 보여주는 그래프로, 초기 방전 용량보다 높으며, 2층, 3층, 4층 및 Celgard 분리막에 대한 전지 용량의 유지율은 각각 90, 95, 97 및 97%였다. 2층 분리막의 경우 안정성은 다소 낮았으나, 3층과 4층 분리막은 상업용 분리막과 유사한 정도의 안정성을 나타내었다.

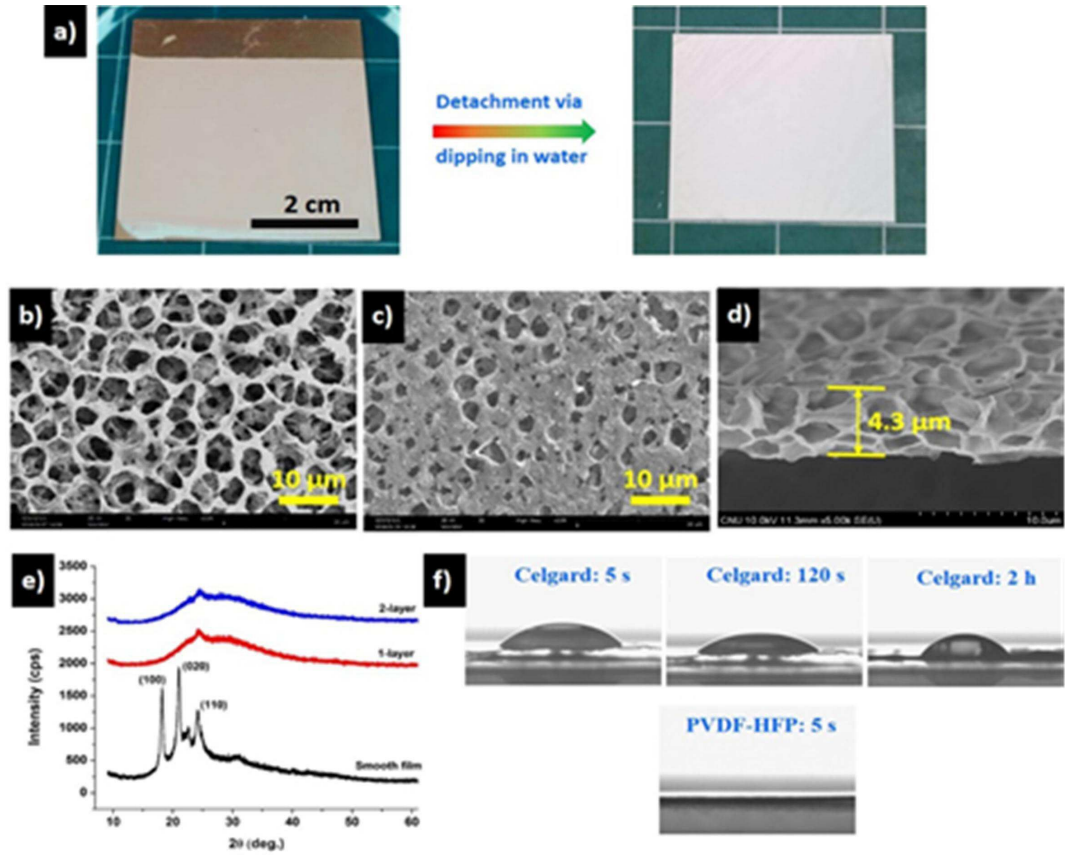
[0070] 도 10의 (c)는 다양한 방전 조건에서의 방전 용량 시험 결과를 보여주는 그래프로, 모든 조건에서 3층 박막이 가장 우수한 특성을 나타내었다. 또한 전류밀도가 증가할수록 방전용량은 모든 전지에서 감소하였으나, 전류밀도가 증가할수록 다층 분리막과 Celgard의 차이는 더욱 현저하였다.

도면

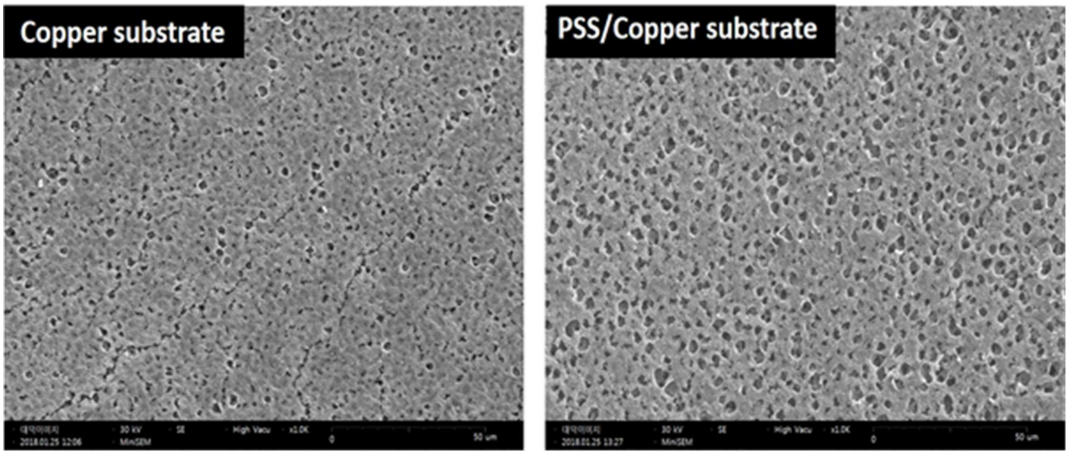
도면1



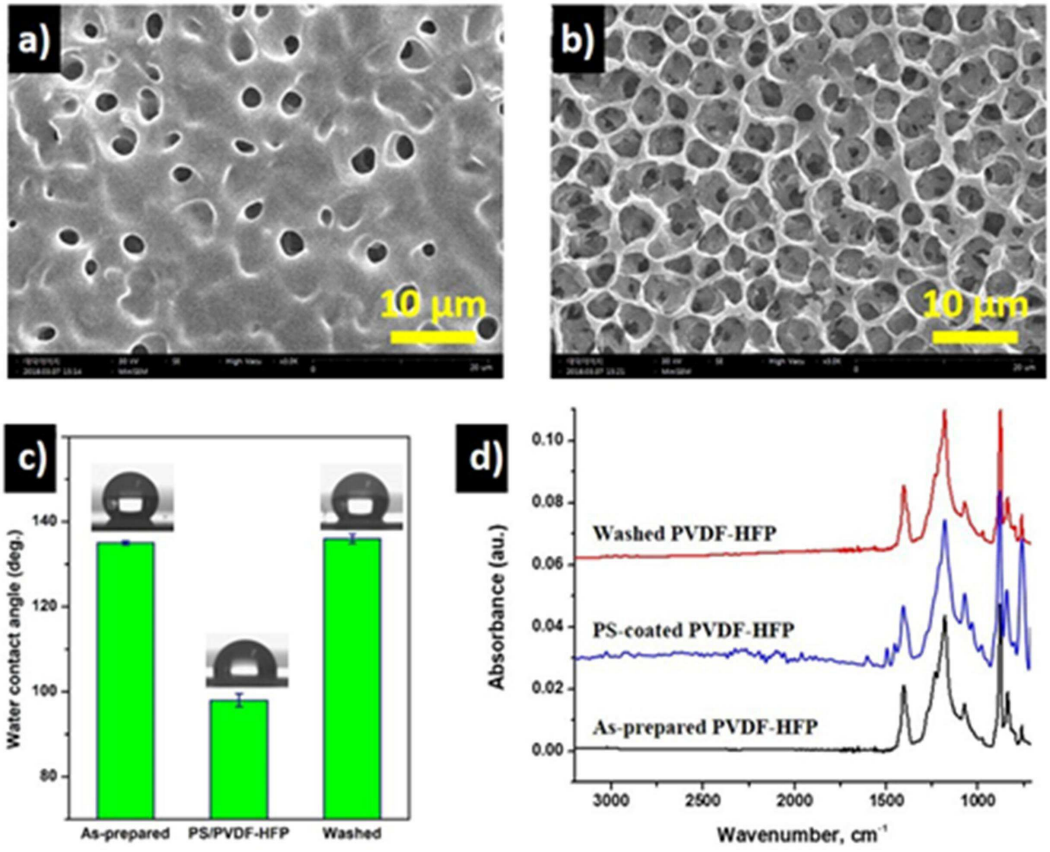
도면2


a)
2 cm
Detachment via
dipping in water
b)
10 μm
c)
10 μm
d)
4.3 μm
e)
Intensity (cps)
2θ (deg.)
2-layer
1-layer
Smooth film
(100)
(020)
(110)
f)
Celgard: 5 s
Celgard: 120 s
Celgard: 2 h
PVDF-HFP: 5 s

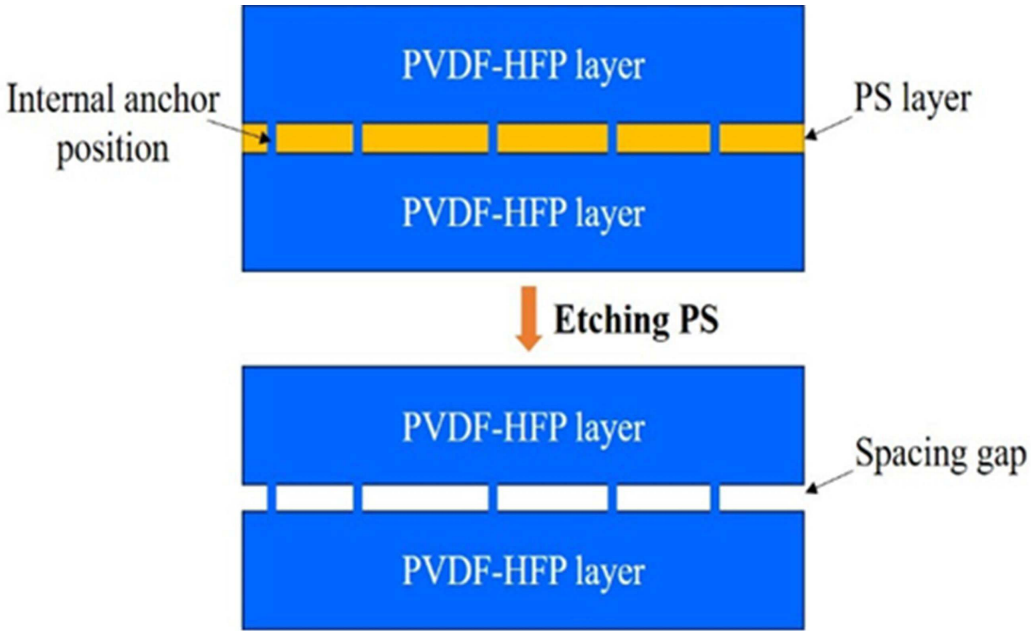
도면3


Copper substrate
PSS/Copper substrate

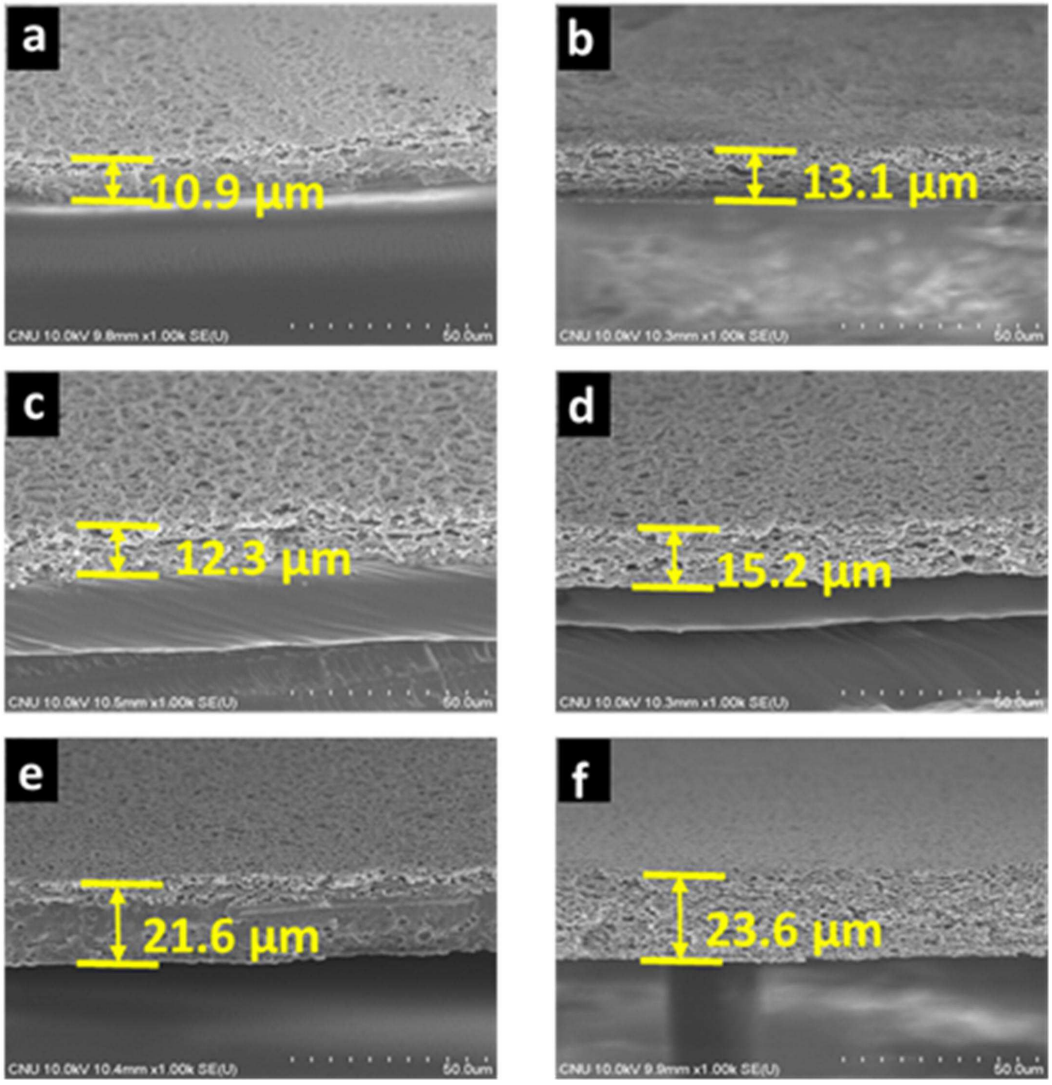
도면4


a)
10 μm
b)
10 μm
c)
Water contact angle (deg.)
140
120
100
80
As-prepared
PS/PVDF-HFP
Washed
d)
Absorbance (au.)
0.10
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
Washed PVDF-HFP
PS-coated PVDF-HFP
As-prepared PVDF-HFP
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber, cm⁻¹

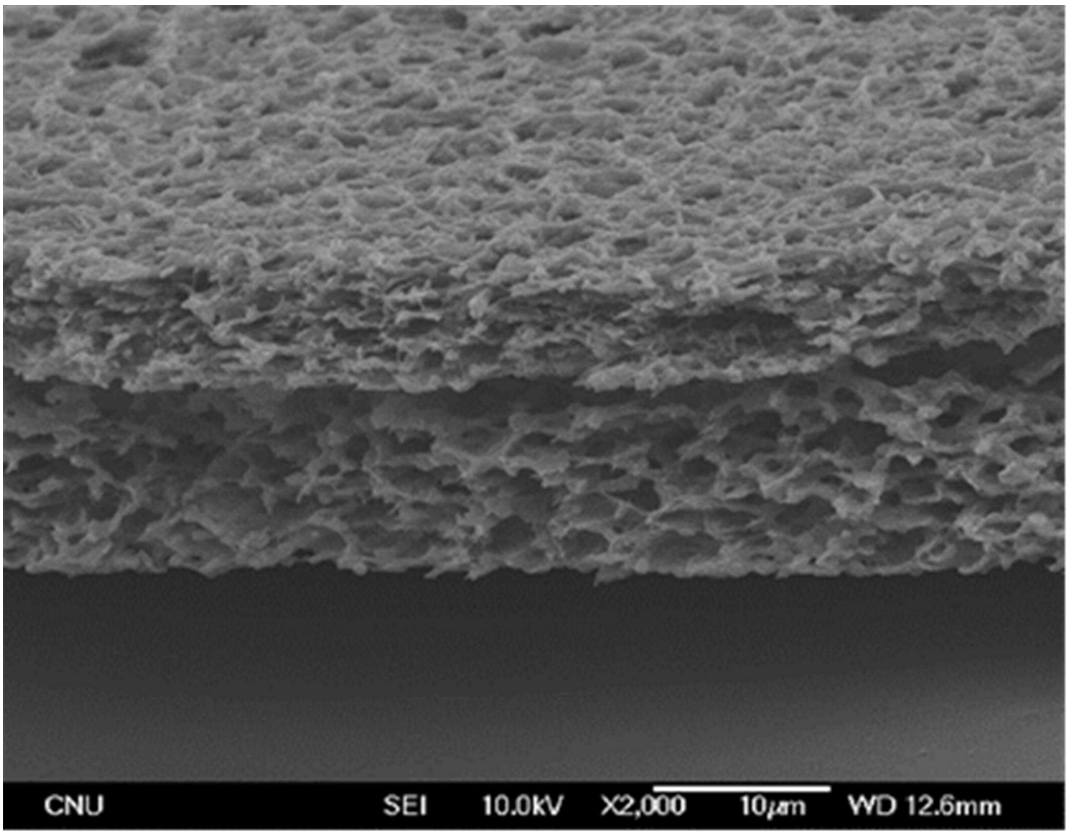
도면5


Internal anchor position
PVDF-HFP layer
PS layer
PVDF-HFP layer
Etching PS
PVDF-HFP layer
Spacing gap
PVDF-HFP layer

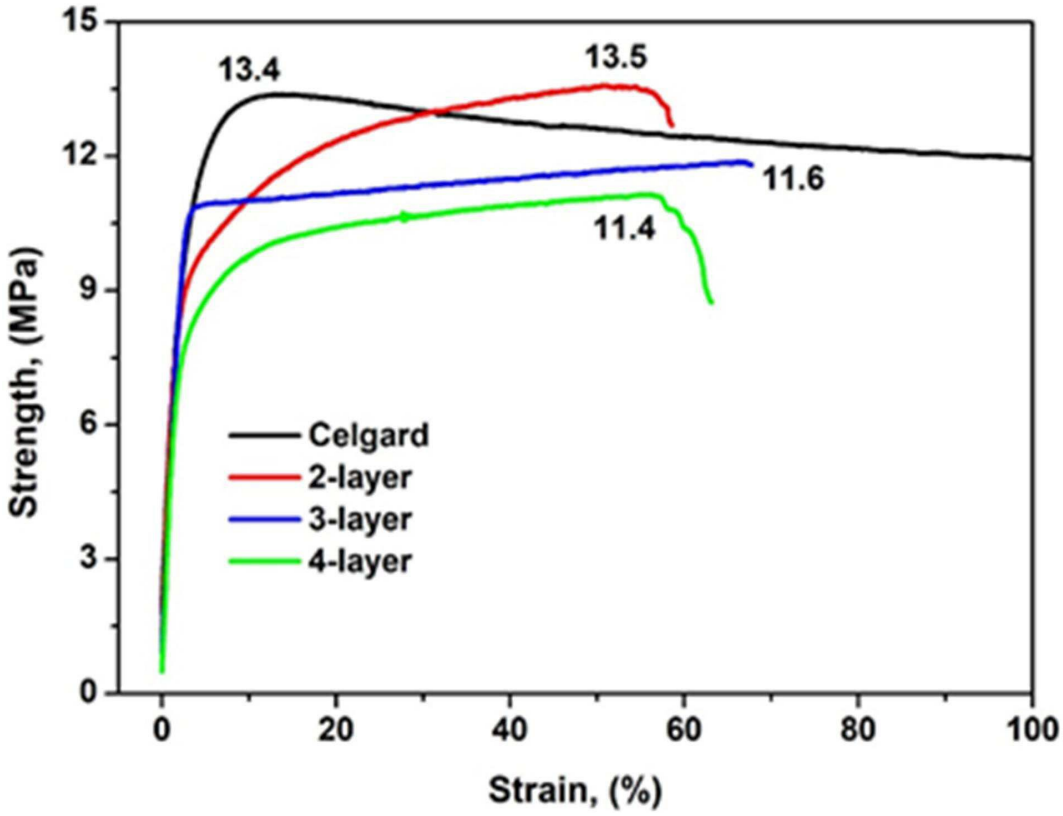
도면6



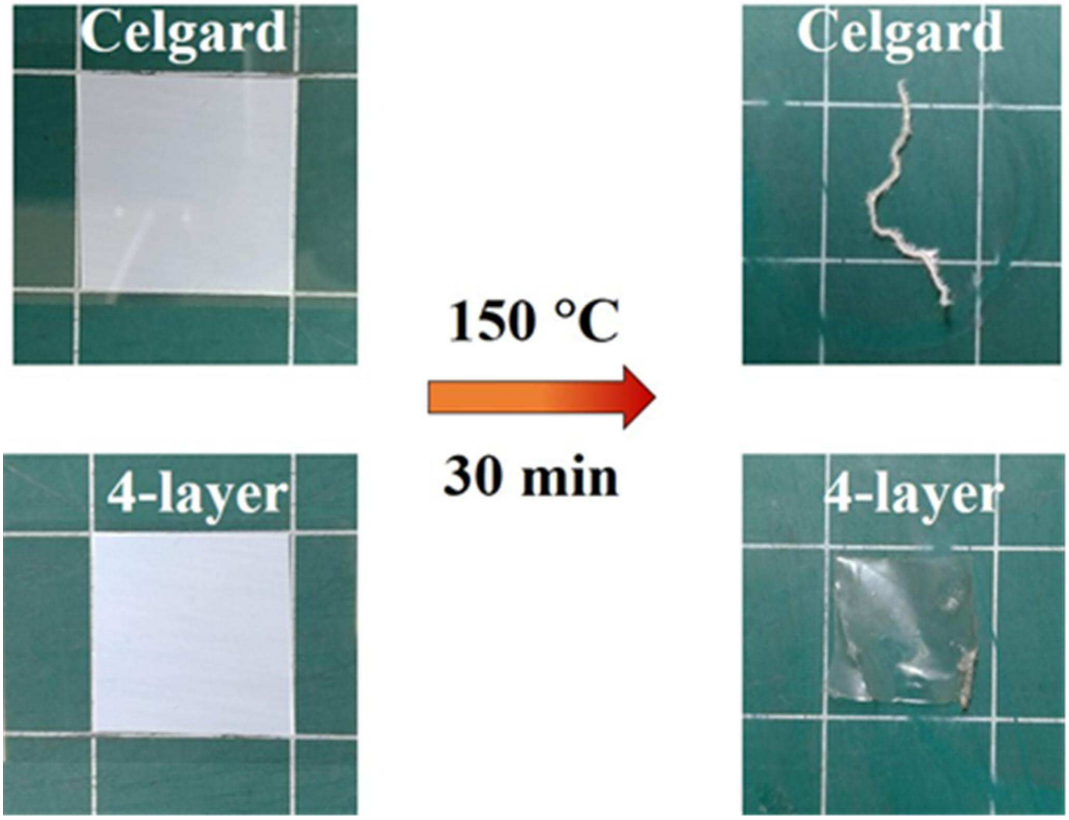
도면7


CNU
SEI
10.0kV
X2,000
10μm
WD 12.6mm

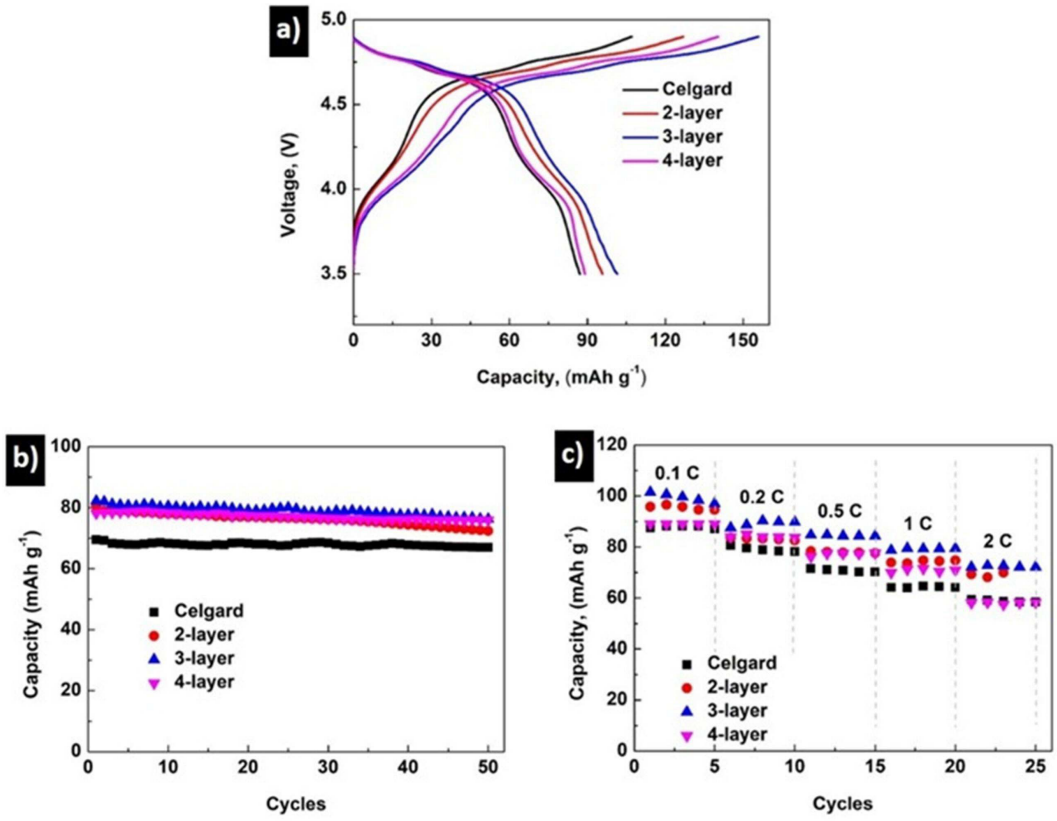
도면8


15
12
9
6
3
0
0
20
40
60
80
100
Strength, (MPa)
Strain, (%)
13.4
13.5
11.6
11.4
Celgard
2-layer
3-layer
4-layer

도면9


Celgard
Celgard
150 °C
30 min
4-layer
4-layer

도면10


a)
Voltage, (V)
Capacity, (mAh g-1)
Celgard
2-layer
3-layer
4-layer
b)
Capacity (mAh g-1)
Cycles
c)
0.1 C
0.2 C
0.5 C
1 C
2 C
Capacity, (mAh g-1)
Cycles