



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월15일

(11) 등록번호 10-2685138

(24) 등록일자 2024년07월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0131285

(22) 출원일자 2018년10월30일

심사청구일자 2021년08월03일

(65) 공개번호 10-2019-0049581

(43) 공개일자 2019년05월09일

(30) 우선권주장

1020170143690 2017년10월31일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160043768 A*

KR1020170025434 A*

KR101117126 B1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

(72) 발명자

김민지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
남관우대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 윤유림

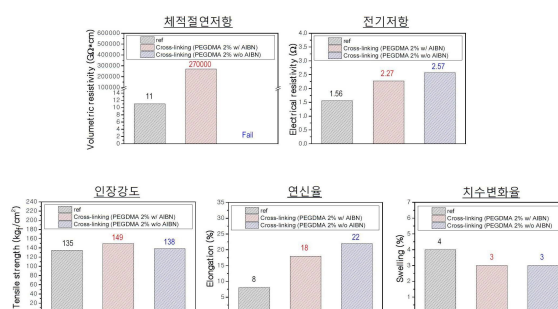
(54) 발명의 명칭 분리막 기재가 없는 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본원 발명은 양극 및 음극 간의 전기 절연성을 확보하기 위한 전기화학소자용 분리막으로서,

상기 분리막은 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, 무기물 입자, 상기 무기물 입자 간의 결합을 위한 바인더, 및 가교제를 포함하는 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다.

대표도



(72) 발명자

안경호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이제안

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

김영복

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이정훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

박솔지

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

명세서

청구범위

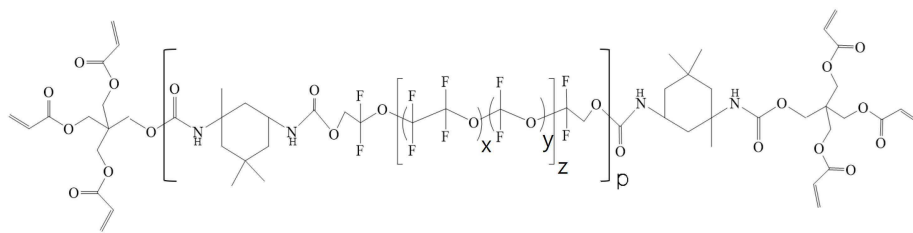
청구항 1

양극 및 음극 간의 전기 절연성을 확보하기 위한 전기화학소자용 분리막으로서,

상기 분리막은 분리막 기재를 포함하지 않으며, 무기물 입자, 상기 무기물 입자 간의 결합을 위한 바인더, 및 가교제를 포함하고,

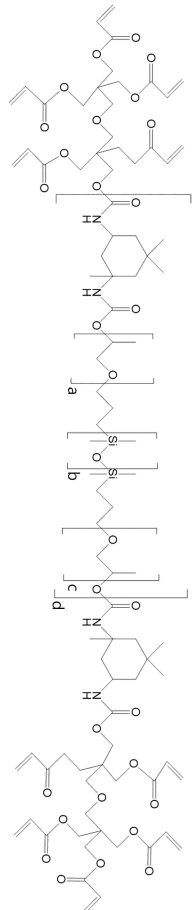
상기 가교제는 하기 화학식 1로 나타내는 고분자 물질 및 하기 화학식 2로 나타내는 고분자 물질 중 적어도 하나인 전기화학소자용 분리막.

화학식 1



상기 화학식 1에서 x는 1 내지 100의 정수이고, y는 0 내지 30의 정수이며, z는 1 내지 1,000의 정수이다. 상기 화학식 1의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000이며 p 값은 이에 종속되는 변수이다.

화학식 2



상기 화학식 2에서 a, c는 1 내지 30의 정수이고, b는 1 내지 1000의 정수이다. 상기 화학식 2의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000이며 d 값은 이에 종속되는 변수이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 유전율 상수가 1 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 가진 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 가진 무기물 입자, 알루미늄이나 수화물 또는 이들의 둘 이상의 혼합물인 전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플로라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 전기화학소자용 분리막.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 더 포함하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교제의 반응 온도는 120℃ 내지 160℃인 전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 분리막은 가교제에 대한 반응 개시제를 더 포함하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 반응 개시제는 아조(azo)계 화합물 또는 과옥사이드(peroxide)계 화합물인 전기화학소자용 분리막.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 아조계 화합물은 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 중에서 적어도 하나 이상이 선택되는 전기화학소자용 분리막.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 아조계 화합물은 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)인 전기화학소자용 분리막.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 퍼옥사이드계 화합물은 테트라메틸부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 비스(4-부틸시클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)퍼옥시 카보네이트, 부틸퍼옥시 네오데카노에이트, 디프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시에틸 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시헥실퍼옥시 디카보네이트, 헥실 퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시부틸 퍼옥시 디카보네이트, 비스(3-메톡시-3-메톡시부틸) 퍼옥시 디카보네이트, 디부틸 퍼옥시 디카보네이트, 디세틸(dicetyl)퍼옥시 디카보네이트, 디미리스틸(dimyristyl) 퍼옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 퍼옥시피발레이트(peroxypivalate), 헥실 퍼옥시 피발레이트, 부틸 퍼옥시 피발레이트, 트리메틸 헥사노일 퍼옥사이드, 디메틸 히드록시 부틸 퍼옥시 네오 데카노에이트, 아밀 퍼옥시 네오 데카노에이트, Atofina, 부틸 퍼옥시 네오 데카노에이트, t-부틸퍼옥시네오헵타노에이트, 아밀퍼옥시 피발레이트, t-부틸 퍼옥시 피발레이트, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트,라우릴 퍼옥사이드, 디라우로일(dilauroyl) 퍼옥사이드, 디데카노일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드 및 디벤조일 퍼옥사이드 중에서 적어도 하나 이상이 선택되는 전기화학소자용 분리막.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 분리막에서 가교제의 함량은, 고형분 전체 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 15 중량% 미만으로 포함되는 전기화학소자용 분리막.

청구항 13

제1항 내지 제3항, 제5항 내지 제12항 중 어느 하나에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2017년 10월 31일자 한국 특허 출원 제2017-0143690호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0002] 본원 발명은 분리막 기재가 없는 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 구체적으로 분리막 기재로 사용되는 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, 무기물 입자, 상기 무기물 입자 간의 결합을 위한 바인더, 및 가교제를 포함하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산기술들에 대한 연구가 지속되고 있다. 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전지에 대한 연구도 꾸준히 진행되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 모바일 기기 관련 시장의 급격한 성장과 비례하여 그 수요도 증가하고 있다. 전기자동차(EV) 및 하이브리드 전기자동차(HEV)의 동력원 등으로 사용영역 또한 확대되고 있다.

[0005] 리튬 이차전지는 양극/분리막/음극 구조의 충방전이 가능한 전극조립체를 전지케이스에 장착한 것이다. 양극 및 음극은 금속 집전체의 일면 또는 양면에 전극 활물질 등을 포함하는 슬러리를 도포하고 건조 및 압연한 것이다.

[0006] 분리막은 이차전지의 성능 및 수명을 결정짓는 가장 중요한 요소 중 하나이다. 양극과 음극을 전기적으로 절연 시키면서 전해액은 통과할 수 있도록 이온 투과성이 높아야 한다. 기계적 강도 및 고온에서의 안정성도 필요하다.

[0007] 분리막 기재와 무기물 코팅층으로 이루어진 종래의 분리막은 전극과의 접착력이 약해 계면에서 부분적으로 들뜨

거나 주름이 생겼다. 분리막 기재로 사용되는 폴리올레핀은 고온에서 용해되는 문제가 있다.

- [0008] 근본적인 원인을 제거하고자, 폴리올레핀 분리막 기재가 없는 무기물 코팅층으로 된 새로운 분리막을 구성하였다. 새로운 분리막은 절연성이 현저히 낮아 내부 단락이 쉽게 발생하였다. 낮은 인장강도 내지 낮은 연신률로 인해서 분리막이 쉽게 찢어진다. 이로 인해 전극조립체 내부에서 미세한 단락이 발생하는 쉽게 생긴다.
- [0009] 특허문헌 1은 유기 개질된 알루미늄 보헤마이트 및 유기 고분자로 구성된 미세 다공성 고분자층으로 구성된 분리막을 개시하고 있다. 이들의 강도를 향상시키기 위한 구체적인 해결책을 제시하지 못하고 있다.
- [0010] 비특허문헌 1은 새로운 분리막의 강도를 높이는 방법으로 PVdF-HFP/PEGDMA(폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트)의 가교를 언급하고 있다. 비특허문헌 1은 상기 물질을 분리막에 적용하지 않고, 고분자 전해액에만 적용하고 있다.
- [0011] 비특허문헌 2는 보헤마이트 나노입자와 폴리비닐리덴플루오라이드 고분자를 리튬 이차전지용 분리막으로 개시하고 있다. 스트레스가 높은 전지셀 조립 과정에 적용하기에는 부적절하다고 언급하고 있다.
- [0012] 비특허문헌 3은 유연성이 있고 열적 안정성이 있는 리튬 이차전지의 분리막으로서 마그네슘 알루미늄네이트를 기반으로 하는 다공성 세라믹막을 개시하고 있다. 강도를 향상시키기 위한 구체적인 방법을 개시하지 못하고 있다.
- [0013] 이와 같이 고온 환경에 대한 안정성이 높고, 우수한 절연성을 갖으면서, 치수안정성이 향상되어 상기 문제를 해결할 수 있는 폴리올레핀 기재가 없는 분리막에 대한 기술을 제시되지 않았다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 미국 등록특허공보 제8883354호

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) Thermal shutdown behavior of PVdF-HFP based polymer electrolytes comprising heat sensitive cross linkable oligomers, J. power Sources 144, 2005
- (비특허문헌 0002) Boehmite-based ceramic separator for lithium-ion batteries, Journal of Applied Electrochemisrty, 2016, 69
- (비특허문헌 0003) Thin, flexible and thermally stable ceramic membranes as separator for lithium-ion batteries, Journal of Membrane Science, 2014, 103

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본원 발명은 분리막의 손상으로 인하여 단락이 일어나는 것을 방지할 수 있는 기술 및 상기 기술이 적용된 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로 본원 발명은 종래의 분리막 정도의 절연성을 가지면서, 인장강도 및 연신율을 높인 분리막을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0017] 상기와 같은 목적을 이루기 위하여 본원 발명은 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, i) 무기물 입자, ii) 상기 무기물 입자 간의 결합을 위한 바인더를 포함하는 개선된 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [0018] 본원 발명에 따른 분리막은 양극 및 음극 간의 전기 절연성을 확보하기 위한 전기화학소자용 분리막이다.
- [0019] 개선된 분리막은 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, i) 무기물 입자, ii) 상기 무기물 입자 간의 결합을 위한 바인더, 및 iii) 추가로 가교제를 포함하는 화합물들로 이루어질 수 있다.

- [0020] 본원 발명의 분리막을 종래의 분리막과 비교하면, 폴리올레핀 계열의 분리막 기재가 없는 구조이다. 종래의 분리막은 폴리올레핀 계열의 분리막 기재가 있고, 여기에 추가로 적어도 일면에 무기물과 바인더로 구성되는 무기물층이 도포된 것이다. 본원발명은 분리막 기재가 없고, 나머지 무기물층을 구성하는 물질들만으로 구성된 분리막이다.
- [0021] 본원 발명과 유사한 분리막으로서, 무기물층으로만 구성되는 분리막이 있다. 이러한 종래의 분리막은 폴리올레핀 분리막 기재가 생략되기 때문에 분리막의 전체적인 강도가 낮다. 낮은 강도의 분리막으로 전극조립체를 만들면, 분리막이 손상되어 단락이 될 가능성이 높다.
- [0022] 본원 발명은 분리막의 가교제로서 특정한 온도에서 반응하여 3차원 망상 구조를 형성할 수 있는 i) 다수의 가지를 가지는 선형의 고분자 또는 ii) 2개 이상의 관능기를 갖는 고분자를 사용한다. 망상 구조의 특성상 밀도가 높아짐에 따라 강성과 관련된 물성과 치수 안정성이 향상되며, 저항이 감소된 분리막을 제공할 수 있다.
- [0023] 반응 개시제를 주입하면 3차원 망상 구조가 좀 더 강하게 형성되어 치수 안정성을 유지하면서 분리막 자체의 인장강도가 향상되는 바, 분리막이 손상되는 위험이 줄어든다.
- [0024] 본원 발명은 전기화학소자의 제조 과정에서 분리막이 찢어짐 등에 의한 미세한 단락을 현저히 낮출 수 있다. 또한, 전해액에 대한 치수 변화율이 감소되어 전해액 함침시 스웰링(swelling)에 의한 주름이 생기는 것을 방지할 수 있다.
- [0025] a) 무기물 입자
- [0026] 본원 발명의 분리막에서 무기물 입자는, 무기물 입자들간 빈 공간의 형성을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 한다. 분리막에 사용되는 무기물 입자는 일반적으로 200℃ 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는다.
- [0027] 이러한 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 본원 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 전해질 이온 전달 능력이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 전기화학소자 내의 성능 향상을 도모할 수 있으므로, 가능한 전해질 이온 전달 능력이 높은 것이 바람직하다. 상기 무기물 입자가 높은 밀도를 갖는 경우, 분리막 형성시 분산시키는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전지 제조시 무게 증가의 문제점도 있다. 그러므로 밀도가 작은 것이 바람직하다. 유전율이 높은 무기물인 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0028] 상기와 같은 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 1 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 알루미늄 수화물 또는 이들의 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0029] 상기 유전율 상수가 1 이상인 무기물 입자의 예로는 SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 압전성(piezoelectricity) 무기물 입자는 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미한다. 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 100 이상인 높은 유전율 값을 가진다. 또한, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생한다. 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생한다.
- [0031] 상기와 같은 특징을 갖는 무기물 입자를 사용하는 경우, Local crush, Nail 등의 외부 충격에 의해 양(兩) 전극의 내부 단락이 발생하는 경우 분리막에 코팅된 무기물 입자로 인해 양극과 음극이 직접 접촉하지 않을 뿐만 아니라, 무기물 입자의 압전성으로 인해 입자 내 전위차가 발생하게 되고 이로 인해 양(兩) 전극 간의 전자 이동, 즉 미세한 전류의 흐름이 이루어짐으로써, 완전한 전지의 전압 감소 및 이로 인한 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [0032] 상기 압전성을 갖는 무기물 입자의 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) hafnia (HfO₂) 또는 이들의 혼합물 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 말한다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에

존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다.

[0034] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$), 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 알루미나 수화물은 제조방법에 따라 결정질인 것과 겔 모양인 것으로 분류된다. 상기 결정질 알루미나 수화물은 기브자이트 $\square\text{-Al}(\text{OH})_3$, 바이어라이트 $\square\text{-Al}(\text{OH})_3$, 다이어스포어 $\square\text{-AlOOH}$, 보헤마이트 $\square\text{-AlOOH}$ 의 4종이 있고, 겔 모양인 알루미나 수화물에는 알루미늄 이온을 함유하는 수용액을 암모니아에 의해 침전시킨 수산화알루미늄이 이에 해당되며, 바람직하게는 보헤마이트 $\square\text{-AlOOH}$ 가 사용될 수 있다.

[0036] 전술한 높은 유전율의 무기물 입자, 압전성을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 알루미나 수화물들을 혼용할 경우, 이들의 상승 효과는 배가 될 수 있다.

[0037] 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위하여 가능한 한 $0.001\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다. $0.001\mu\text{m}$ 미만인 경우 분산성이 저하되어 분리막의 물성을 조절하기가 어려우며, $10\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 동일한 고형분 함량으로 제조되는 분리막의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.

[0038] b) 바인더

[0039] 바인더는 액체 전해액 함침시 겔화되어 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있다. 전해액 함침율이 우수한 고분자인 경우, 전지 조립 후 주입되는 전해액은 상기 고분자로 스며들게 되고, 흡수된 전해액을 보유하는 고분자는 전해질 이온 전도 능력을 갖게 된다. 종래 소수성 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 전지용 전해액에 대한 젖음성(wetting)이 개선될 뿐만 아니라 종래에 사용되기 어려웠던 전지용 극성 전해액의 적용도 가능하다라는 장점이 있다. 가능하면 용해도 지수가 $15\text{MPa}^{1/2}$ 내지 $45\text{MPa}^{1/2}$ 인 고분자가 바람직하며, $15\text{MPa}^{1/2}$ 내지 $25\text{MPa}^{1/2}$ 및 $30\text{MPa}^{1/2}$ 내지 $45\text{MPa}^{1/2}$ 범위가 더욱 바람직하다. 용해도 지수가 $15\text{MPa}^{1/2}$ 미만 및 $45\text{MPa}^{1/2}$ 를 초과하는 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵게 된다.

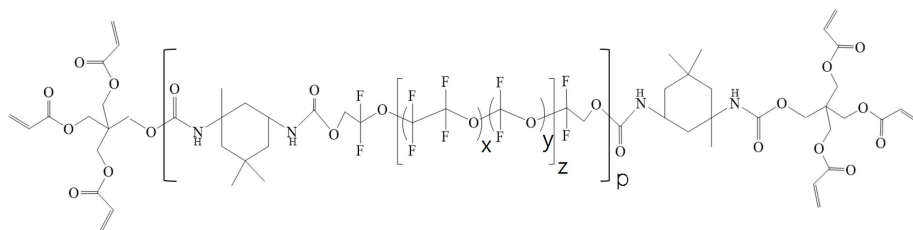
[0040] 구체적으로, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플로라이드-트리클로로에틸렌, 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무 및 폴리이미드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상일 수 있다.

[0041] c) 가교제

[0042] 가교제는 특정 온도에서 교차 결합반응이 일어나서 3차원 망상 구조를 갖는 고분자로 이루어지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 2개 내지 10개의 관능기를 포함하는 고분자 물질을 가교제를 사용할 수 있다.

[0043] 구체적으로, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA), 또는 하기 화학식 1 내지 2로 나타내는 고분자 물질일 수 있다.

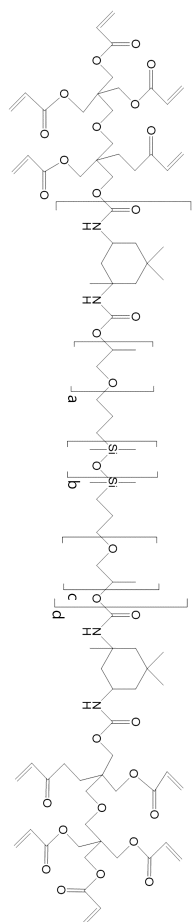
[0044] 화학식 1



[0045]

[0046] 상기 화학식 1에서 x는 1 내지 100의 정수이고, y는 0 내지 30의 정수이며, z는 1 내지 1,000의 정수이다. 상기 화학식 1의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000이며 p 값은 이에 종속되는 변수이다.

[0047] 화학식 2



[0048]

[0049] 상기 화학식 2에서 a, c는 1 내지 30의 정수이고, b는 1 내지 1000의 정수이다. 상기 화학식 2의 중량평균분자량은 1,000 내지 100,000이며 d 값은 이에 종속되는 변수이다.

[0050] 상기 가교제의 반응 온도는 120℃ 내지 160℃의 범위일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 130℃ 내지 150℃의 범위일 수 있는 바, 상기 온도 범위에 도달하기 전의 낮은 온도에서는 선형 구조로 이루어진 가교제가, 상기 온도 범위에 도달함에 따라 반응이 일어나면서 가교 결합에 의해 3차원 망상 구조가 형성된다.

[0051] 상기 가교제의 반응 온도가 120℃ 보다 낮은 경우에는 가교제의 가교 결합자리의 결합이 끊어지지 않아서 가교 반응이 일어나기 어렵고, 160℃보다 높은 경우에는 함께 사용되는 바인더 또는 가교제가 용융될 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0052] 또한, 본원 발명에 따른 분리막은, 무기물 입자와 바인더로 구성되는 분리막에 대해 가교제가 추가되는 구성으로 이루어지기 때문에 분리막 기재가 생략되더라도 높은 절연과피전압(breakdown voltage)을 갖는다.

[0053] 구체적으로, 전도성 물질인 철(Fe)과 같은 이물질을 본원의 분리막에 적용하는 경우, 자동차용 이차전지에 적용

되며 분리막 기재를 포함하는 분리막과 비교할 때, 거의 유사한 절연파괴전압 값을 갖는 것으로 확인되며, 또한, 상기 전도성 물질의 적용 전과 후의 절연파괴전압의 감소가 거의 일어나지 않는다.

[0054] d) 반응 개시제

[0055] 하나의 구체적인 예에서, 상기 분리막은, 가교 반응에 의한 물리적 특성이 향상되는 효과를 높이기 위하여 상기 가교제에 대한 반응 개시제를 더 포함할 수 있다.

[0056] 상기 반응 개시제의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체적으로, 아조(azo)계 화합물 또는 과옥사이드(peroxide)계 화합물일 수 있으며, 예를 들어, 상기 아조계 화합물은 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴) 및 2,2'-아조비스(4-메톡시-2,4-디메틸발레로니트릴) 중에서 적어도 하나 이상일 수 있고, 바람직하게는 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 또는 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)일 수 있다.

[0057] 상기 과옥사이드계 화합물은 테트라메틸부틸과옥시 네오데카노에이트, 비스(4-부틸시클로헥실)과옥시디카보네이트, 디(2-에틸헥실)과옥시 카보네이트, 부틸과옥시 네오데카노에이트, 디프로필 과옥시 디카보네이트, 디이소프로필 과옥시 디카보네이트, 디에톡시에틸 과옥시 디카보네이트, 디에톡시헥실과옥시 디카보네이트, 헥실 과옥시 디카보네이트, 디메톡시부틸 과옥시 디카보네이트, 비스(3-메톡시-3-메톡시부틸) 과옥시 디카보네이트, 디부틸과옥시 디카보네이트, 디세틸(dicetyl)과옥시 디카보네이트, 디미리스틸(dimyristyl) 과옥시 디카보네이트, 1,1,3,3-테트라메틸부틸 과옥시과발레이트(peroxypivalate), 헥실 과옥시 과발레이트, 부틸 과옥시 과발레이트, 트리메틸 헥사노일 과옥사이드, 디메틸 히드록시 부틸 과옥시 네오 데카노에이트, 아밀 과옥시 네오 데카노에이트, Atofina, 부틸 과옥시 네오 데카노에이트, t-부틸과옥시네오헵타노에이트, 아밀과옥시 과발레이트, t-부틸과옥시 과발레이트, t-아밀 과옥시-2-에틸헥사노에이트,라우릴 과옥사이드, 디라우로일(dilauroyl) 과옥사이드, 디데카노일 과옥사이드, 벤조일 과옥사이드 및 디벤조일 과옥사이드 중에서 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0058] e) 분리막의 구성

[0059] 본원 발명에 따른 분리막은 종래의 분리막과 비교할 때, 분리막 기재가 없는 구조이기 때문에 분리막 자체의 강도가 문제될 수 있으므로, 상대적으로 두꺼운 두께로 이루어질 수 있는 바, 상기 분리막의 두께는 5 μ m 내지 30 μ m의 범위로 이루어질 수 있다.

[0060] 상기 분리막의 두께가 5 μ m 보다 작은 경우에는 분리막의 강도가 약해서 쉽게 손상될 수 있고, 30 μ m 보다 큰 경우에는, 전체적인 전극조립체의 두께가 증가되어 용량이 감소될 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0061] 상기 분리막에서 가교제의 함량은, 고형분 전체 중량을 기준으로 0 중량% 초과 내지 15 중량% 미만으로 포함될 수 있는 바, 상기 가교제의 함량이 고형분 전체 중량을 기준으로 15 중량% 보다 많은 경우에는 가교가 완벽히 일어나지 않아 국부적으로 가교제가 가소제(plasticizer) 역할을 하게 되어 오히려 인장강도가 현저히 감소하게 되므로 바람직하지 않다.

[0062] 상기 분리막의 통기도는 50 sec/100cc 내지 4,000 sec/100cc의 범위일 수 있는 바, 상기 통기도가 50 sec/100cc보다 작은 경우에는 절연특성이 매우 열악하고, 4,000 sec/100cc보다 큰 경우에는 전해액 함침성 및 이온 전도도가 낮아지므로 바람직하지 않다.

[0063] 상기 분리막의 물리적 성질은 반응 온도 및 반응 시간으로부터 영향을 받는 바, 반응 시간이 길어질수록, 반응 온도가 증가할수록 가교 반응의 정도가 증가한다.

[0064] 예를 들어, 가교제로 사용되는 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA)의 경우, 반응 시간이 10분에서 30분으로 증가할 때, 그리고 반응 온도가 120℃에서 150℃로 증가할 때 가교 결합의 정도가 현저히 증가하게 된다.

[0065] f) 전기화학소자

[0066] 본원 발명은 또한, 양극과 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 상기 분리막, 및 전해질을 포함하는 전기화학소자를 제공하고, 여기서 상기 전기화학소자는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0067] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 충진제를 더 첨가하기도 한다.

[0068] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 μ m 이상 내지 500 μ m 이하의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스

테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 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.

[0069] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0070] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 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.

[0071] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0072] 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 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0073] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.

[0074] 상기 음극 집전체는 일반적으로 $3\mu\text{m}$ 이상 내지 $500\mu\text{m}$ 이하의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 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.

[0075] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3 (0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2 (0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}, \text{주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠}; 0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

[0076] 본원 발명은 또한, 상기 전기화학소자를 포함하는 전지팩을 제공할 수 있다.

[0077] 구체적으로, 상기 전지팩은 고온 안전성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있으며, 이러한 디바이스의 상세한 예로는, 모바일 전자기기(mobile device), 웨어러블 전자기기(wearable device), 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차

(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력 저장 장치(Energy Storage System) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 이들 디바이스의 구조 및 그것의 제작 방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 자세한 설명은 생략한다.

발명의 효과

[0079] 이상에서 설명한 바와 같이, 본원 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 종래의 분리막과 달리 분리막 기재로 사용되는 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, 무기물 입자, 바인더 및 가교제를 포함하는 물질로 이루어지는 바, 분리막 기재의 열적 안정성이 낮은 문제를 극복할 수 있으며, 상기 가교제 화합물이 3차원 망상구조를 형성함에 따라 분리막의 절연성이 현저히 향상될 수 있다.

[0080] 또한, 상기 가교제가 선형 구조에서 3차원 망상구조로 변형됨에 따라 분리막 자체의 인장강도가 증가하여 분리막의 손상 가능성이 낮아지고, 전지 내부에서 단락이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또한, 가교제의 관능기 수가 증가할수록 분리막의 치수안정성이 향상되어 분리막에 주름이 생기거나 변형되는 것을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0081] 도 1은 가교제 및 개시제의존부에 따른 물성을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 가교제의 반응 온도에 따른 물성을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0082] 이하, 실시예를 통해 본원 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본원 발명을 예시하기 위한 것이며, 본원 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0083] 하기 실시예 등에서 제조된 분리막의 물성 측정의 구체적인 방법은 하기와 같다.

[0084] 체적절연저항 측정

[0085] 6cm * 6cm 크기로 재단된 분리막 10장을 준비하고, 상기 분리막을 드라이룸에서 이틀 간 보관한 후 절연저항을 측정하였다.

[0086] 체적절연저항 측정을 위하여 HIOKI사의 SM7120를 이용하여, Rv mode 조건으로 측정하였다. 10장의 분리막에 대한 체적절연저항을 측정하고 그 평균값을 계산하였다. 하기 표 1에 기재된 값은 평균값이다.

[0087] 구체적인 측정 조건 설정은 하기와 같다.

[0088] -측정시간 : 3s

[0089] - Average : off

[0090] - voltage : 100V

[0091] - speed : slow2

[0092] - range : auto

[0093] - Delay : 0ms

[0094] - SEQ : ON : 0

[0095] - DCHG 1 : 0

[0096] - CHG : 0

[0097] - DCHG 2 : 0

[0098] 인장강도 및 연신율 측정

[0099] 15mm *150mm의 크기로 재단된 분리막 6장을 준비하고, 분리막 각각을 슬라이드 글라스의 단축 방향 및 장축 방

향과 대응되도록 맞추어 접착시켰다.

- [0100] 슬라이드 글라스 상에 위치하는 분리막 일측 말단부와 상기 슬라이드 글라스와 미접착된 분리막의 타측 말단부를 UTM(Universal Testing Machine)에 장착한 후, 서로 반대 방향으로 당기면서 분리막이 파단되는 강도를 측정하였다. 이 때 UTM 장치의 측정 속도는 500mm/min이며, 측정부의 길이는 100mm로 하였다.
- [0101] 6장의 분리막에 대해 각각의 실험을 진행하여, 인장강도 및 연신율의 평균값을 계산하였다. 하기 표 1에 기재된 값은 평균값이다.
- [0102] 치수 변화율 측정
- [0103] 10 cm *10 cm의 크기로 재단된 분리막 6장과, 에틸렌카보네이트(Ethylene Carbonate)/에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbamate)/디메틸카보네이트(dimethylcarbonate)를 3:3::4의 비율로 포함하고 리튬염으로서 LiPF₆ 1.0M을 포함하는 전해액을 준비하였다.
- [0104] 분리막을 상기 전해액 10 ml에 1시간 동안 함침시킨 후 변화된 분리막의 길이를 측정하여, 치수 변화율을 계산하였다. 6장의 분리막에 대해 각각의 실험을 진행하여 평균값을 계산하였고, 하기 표 1에 기재된 값은 평균값이다.
- [0105] 전기저항 측정
- [0106] 전극을 포함하지 않고 분리막과 전해액만을 포함하는 2016 size의 코인셀(coin cell)을 제조하였다.
- [0107] Solatron 사(社)의 Cell Test System 1470E과 Solatron 사의 Frequency Response Analyzer 1255B를 사용하여, 10,000Hz ~100,000Hz 범위의 특정한 진동수에서의 임피던스(impedance)를 측정하였고, 각 임피던스 값들을 선형으로 이을 때의 X절편을 분리막의 저항으로 하였다.
- [0108] <실시예 1>
- [0109] 무기물 입자로서 보헤마이트(AlO(OH)), 바인더로서 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 및 가교제로서 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA)가 78:20:2의 중량비로 혼합된 고형분의 함량이 슬러리 전체 중량을 기준으로 18 중량%가 되도록 슬러리를 제조하였다.
- [0110] 구체적으로, 보헤마이트(AlO(OH)) 28.08g, PVdF 7.2g 및 PEGDMA 0.72g를 아세톤164g에 첨가한 후, 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 분리막 형태로 성형한 후 150℃에서 30분간 반응하여 분리막을 제조하였다. 가교 반응이 완료된 이후 상온에서 추가의 건조를 진행한 후 분리막을 완성하였다.
- [0111] <실시예 2>
- [0112] 실시예 1의 슬러리에 개시제인 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 0.0072g을 추가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.
- [0113] <비교예 1>
- [0114] 가교제인 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA)를 포함하지 않도록 보헤마이트(AlO(OH)) 및 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)가 78 : 22의 비율로 혼합된 고형분을 사용한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.
- [0115] <실험예 1>
- [0116] 가교제 및 개시제의 준부에 따른 물성 측정
- [0117] 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1에서 제조된 분리막을 이용하여 체적절연저항(volumetric resistivity), 인장강도(tensile strength), 및 치수변화율(swelling)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 1에 나타내었다.

표 1

[0118]	실시예 1	실시예 2	비교예 1
체적절연저항 (GΩ·cm) (100V, 3S)	4.2	270,000	11
인장강도 (kgf/cm ²)	138	149	135
치수 변화율 (%)	3	3	4

- [0119] 상기 표 1 및 도 1을 참조하면, 개시제를 첨가하지 않은 실시예 1의 경우 체적절연저항이 $4.2G\Omega\cdot cm$ 로 낮은 반면, 개시제를 첨가한 실시예 2의 경우에는 가교제를 포함하지 않는 비교예 1과 비교할 때 현저히 증가한다. 상기 체적절연저항이 낮은 경우에는 절연이 충분히 되지 않아 미세전류가 흐르는 상태인 반면, 체적절연저항이 높은 경우에는 전류가 흐르지 않도록 절연성이 확보된 상태이다. 따라서 개시제를 첨가하는 경우에는 절연성이 현저히 향상됨을 알 수 있다. 개시제가 첨가될 경우 그렇지 않은 경우에 비해 가교도가 향상되어 미반응 가교제의 함량이 줄고, 가교제가 반응한 고분자의 비율이 증가하게 되기 때문에 개시제가 첨가될 경우 절연저항이 향상되었을 것으로 추측된다.
- [0120] 또한, 3차원 망상구조로 변하는 가교제를 포함하는 실시예 1 및 실시예 2의 경우에는 인장강도가 증가하여 분리막의 강도가 향상되고, 치수 변화율은 감소하여 치수 안정성이 증가하게 된다.
- [0121] 즉, PEGDMA와 같은 가교제를 추가하여 제조한 분리막의 경우, $150^{\circ}C$ 에서 건조하는 과정을 통해, 가교 결합에 따른 3차원 망상구조가 형성됨으로써 인장강도는 증가하고 치수 변화율이 감소하는 것을 알 수 있다.
- [0122] 또한, 개시제를 추가하지 않은 실시예 1과 개시제를 추가한 실시예 2를 비교하면, 실시예 2는 인장강도가 더욱 증가하는 바, 개시제가 3차원 망상구조 형성을 위한 가교결합에 효과적인 것을 알 수 있다.
- [0123] <실시예 3>
- [0124] 반응 온도를 $150^{\circ}C$ 에서 $130^{\circ}C$ 로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.
- [0125] <비교예 2>
- [0126] 슬러리의 반응 온도를 $100^{\circ}C$ 로 한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.
- [0127] <비교예 3>
- [0128] 슬러리의 반응 온도를 $170^{\circ}C$ 로 한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.
- [0129] <실험예 2>
- [0130] 개시제의 반응 온도에 따른 물성 측정
- [0131] 상기 실시예 1, 실시예 3, 비교예 2 및 비교예 3에서 제조된 분리막을 이용하여 체적절연저항(volumetric resistivity), 인장강도(tensile strength) 및 치수변화율(swelling)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

	비교예 2 ($100^{\circ}C$)	실시예 3 ($130^{\circ}C$)	실시예 1 ($150^{\circ}C$)	비교예 3 ($170^{\circ}C$)
체적절연저항 ($G\Omega\cdot cm$) ($100V$, $3S$)	1.20	3.43	5.91	5.50
인장강도 (kgf/cm^2)	97	118	136	132
치수 변화율 (%)	3	2	2	2

- [0132] 상기 표 2 및 도 2를 참조하면, 가교 온도가 $150^{\circ}C$ 인 실시예 1의 물성은 가교 온도가 $130^{\circ}C$ 인 실시예 3과 비교할 때, 체적절연저항 및 인장강도가 증가한다. 또한 치수 변화율은 동일하게 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0133] 또한, 가교 온도가 $100^{\circ}C$ 인 비교예 2와 가교 온도가 $130^{\circ}C$ 인 실시예 3을 비교할 때, 비교예 2는 체적절연저항 및 인장강도 및 치수 변화율이 모두 열위에 있는 것으로 측정되었다.
- [0134] 가교 온도가 $170^{\circ}C$ 인 비교예 3의 경우에는, 실시예 1과 비교할 때 치수변화율은 동일한 값을 유지하나, 체적절연저항 및 인장강도가 감소하는 것으로 측정되었다.
- [0135] 따라서, 본원의 가교제는 $120^{\circ}C$ 내지 $160^{\circ}C$ 의 온도에서 가교 반응이 활발하게 진행되어 소망하는 물성을 갖는 분리막을 제조할 수 있는 것을 확인할 수 있으며, 가교 온도가 $150^{\circ}C$ 일 때 물리적인 성질이 가장 우수한 분리막을 제조할 수 있는 것으로 평가된다.
- [0136] <실시예 4>

[0138] 실시예 1에서 바인더의 함량비를 고형분 전체 중량을 기준으로 20중량%에서 15중량%로, 가교제를 2중량%에서 7중량%로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.

[0139] <실시예 5>

[0140] 실시예 1에서 바인더의 함량비를 고형분 전체 중량을 기준으로 20중량%에서 11중량%로, 가교제를 2중량%에서 11중량%로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.

[0141] <비교예 4>

[0142] 실시예 1에서 바인더의 함량비를 고형분 전체 중량을 기준으로 20중량%에서 7중량%로, 가교제를 2중량%에서 15중량%로 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.

[0143] <실험예 3>

[0144] 가교제의 함량에 따른 물성 측정

[0145] 상기 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 4에서 제조된 분리막을 이용하여 전기저항 (electrical resistance) 및 연신율(elongation)을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	실시예 1 (PEGDMA 2wt%)	실시예 4 (PEGDMA 7wt%)	실시예 5 (PEGDMA 11wt%)	비교예 4 (PEGDMA 15wt%)
인장강도 kgf/cm^2	136	88	79	10
연신율 (%)	46	41	15	3

[0147] 상기 표 3을 참조하면, 가교제가 15 wt% 보다 적게 포함된 실시예 1, 4 및 5는 가교제가 15 wt% 포함된 비교예 4와 비교할 때, 인장강도 및 연신율이 모두 증가된 것으로 측정되었다.

[0148] 즉, 가교제가 과량으로 투입되는 경우, 인장강도가 크게 약해지는 것을 알 수 있다.

[0149] 따라서, 본원발명은 가교제의 함량이 일정한 범위 내에서 증가하는 경우에만, 일정 인장강도 및 연신율이 유지되어 셀 조립이 가능한 분리막을 얻을 수 있음을 확인하였다.

[0150] <실시예 7>

[0151] 상기 실시예 2에서 가교제인 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA) 대신 상기 관능기가 6개인 상기 화학식 1의 화합물을 사용하고, 개시제인 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 대신 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 사용한 점을 제외하고 상기 실시예 2와 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.

[0152] <실시예 8>

[0153] 상기 실시예 2에서 가교제인 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트(PEGDMA) 대신 상기 관능기가 10개인 상기 화학식 2의 화합물을 사용하고, 개시제인 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴) 대신 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴)을 사용한 점을 제외하고 상기 실시예 2와 동일한 방법에 의해 분리막을 제조하였다.

[0154] <실험예 4>

[0155] 가교제의 관능기 수 및 가교제의 함량에 따른 물성 측정

[0156] 상기 실시예 2, 실시예 7, 실시예 8에서 제조된 분리막을 이용하여 체적절연저항, 전기저항, 인장강도 및 수치 변화율을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	가교제 관능기 수	체적절연저항 ($T \circ \text{cm}$, 100V, 3S, $6 \circ 6 \text{cm}$)	전기저항 (Ω)	인장강도 (kgf/cm^2)	치수변화율 (%)
실시예 2 (가교제 2wt%)	2관능기	21.5	1.96	147	3
실시예 7 (가교제 2wt%)	6관능기	54	1.76	170	2.5

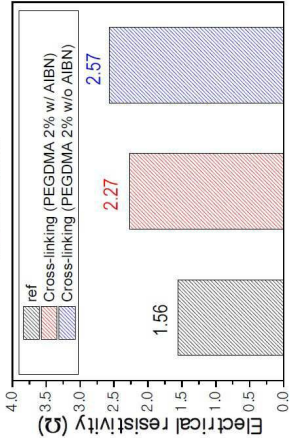
실시예 8 (가교제 2wt%)	10관능기	53.4	1.98	179	2.3
---------------------	-------	------	------	-----	-----

- [0158] 상기 표 4를 참조하면, 관능기 수가 2인 가교제를 포함하는 실시예 2의 분리막에 대비하여 관능기 수가 6개인 가교제를 사용한 실시예 7과 관능기 수가 10개인 가교제를 사용한 실시예 8은 체적절연저항이 증가하는 것으로 나타난다. 이는 더 많은 가교가 진행되었기 때문인 것으로 예측된다.
- [0159] 인장강도의 변화를 분석하면, 관능기 수가 증가할수록 인장 강도가 감소하는 것으로 나타난다.
- [0160] 치수변화율은, 가교제의 함량이 동일한 경우에는 관능기 수가 증가할수록 치수안정성이 높아지는 경향이 있는 것으로 나타난다.
- [0161] 이와 같이, 본 발명에 따른 분리막은 폴리올레핀 기재를 포함하지 않으며, 분리막의 구성요소로서 가교제를 포함하고 선택적으로 개시제를 더 포함하며, 상기 가교제는 2이상 내지 10개의 관능기를 갖는 바, 상기 가교제 및 개시제로 인하여 체적절연저항이 현저히 증가하여 절연성이 확보되며 치수 안정성이 향상된다.
- [0162] 본원 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본원 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

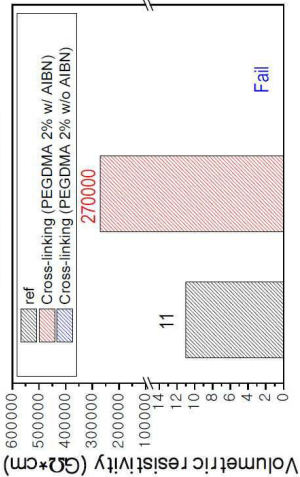
도면

도면1

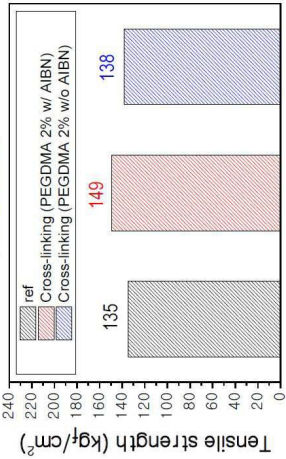
전기저항



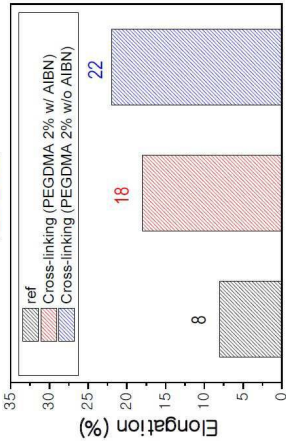
체적절연저항



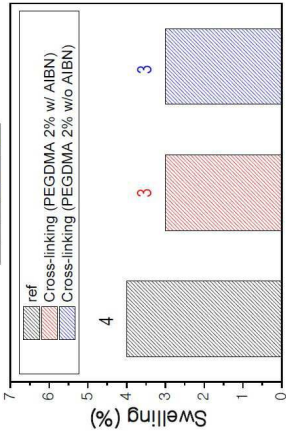
인장강도



연신율



치수변화율



도면2

