



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년11월08일
(11) 등록번호 10-0775310
(24) 등록일자 2007년11월02일

(51) Int. Cl.

H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0126878

(22) 출원일자 2005년12월21일

심사청구일자 2005년12월21일

(65) 공개번호 10-2006-0072065

공개일자 2006년06월27일

(30) 우선권주장

1020040110400 2004년12월22일 대한민국(KR)

1020040110402 2004년12월22일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

JP11080395 A

JP2001319634 A

KR1020030065074 A

KR1020060021222 A

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 최남호

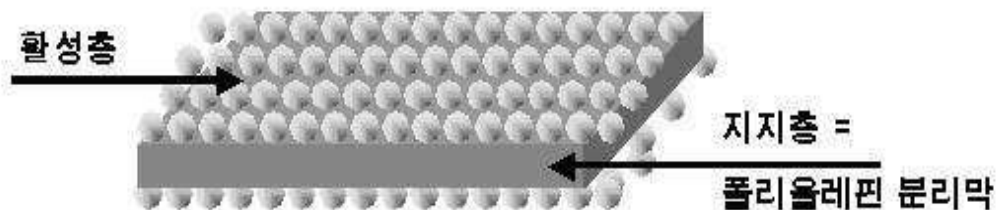
(54) 유/무기 복합 다공성 분리막 및 이를 이용한 전기 화학소자

(57) 요약

본 발명은 (a) 폴리올레핀 계열 분리막 기재; 및 (b) 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부 일부로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 활성층을 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막으로서, 상기 활성층은 바인더 고분자에 의해 무기물 입자 사이가 연결 및 고정되고, 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 기공 구조가 형성된 것이 특징인 유/무기 복합 다공성 분리막 및 그의 제조방법, 상기 분리막을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.

본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 구비하는 전기 화학 소자는 열적, 전기화학적 안전성 및 성능 향상을 동시에 도모할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

석정돈

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 101/1504

용현항

서울시 구로구 오류2동 145-113

홍장혁

대전광역시 서구 삼천동 991번지 국화아파트
105/606

안순호

대전 유성구 신성동 삼성한울아파트 109-1004

특허청구의 범위

청구항 1

(a) 폴리올레핀 계열 분리막 기재; 및

(b) 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부 일부로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 영역이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 활성층을 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막으로서, 상기 활성층은 바인더 고분자에 의해 무기물 입자 사이가 연결 및 고정되고, 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 기공 구조가 형성된 것이 특징인 유/무기 복합 다공성 분리막.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 무기물 입자는 (a) 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, (b) 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자 및 (c) 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 분리막.

청구항 3

제 2항에 있어서, 상기 압전성을 갖는 무기물 입자(b)는 일정 압력 인가시 입자의 양쪽면 간에 발생하는 양 전하 및 음전하로 인해 전위차가 형성되는 것이 특징인 분리막.

청구항 4

제 2항에 있어서, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자(c)는 리튬 원소를 함유하되, 리튬을 저장하지 않고 리튬 이온을 이동시키는 것이 특징인 분리막.

청구항 5

제 2항에 있어서, 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자(a)는 SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 또는 SiC 이며;

상기 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자(b)는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 또는 hafnia (HfO_2)이며;

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자(c)는 리튬포스페이트 (Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), ($\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트 ($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드 (Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 glass 또는 P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 glass인 분리막.

청구항 6

제 1항에 있어서, 상기 무기물 입자의 크기는 0.001 내지 $10\mu\text{m}$ 범위인 분리막.

청구항 7

제 1항에 있어서, 상기 무기물의 함량은 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 혼합물 100 중량% 당 50 내지 99 중량%인 분리막.

청구항 8

제 1항에 있어서, 상기 바인더 고분자는 용해도 지수(solubility parameter)가 15 내지 $45\text{MPa}^{1/2}$ 범위인 분리막.

청구항 9

제 1항에 있어서, 상기 바인더 고분자는 유전율 상수가 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1kHz) 범위인 분리막.

청구항 10

제 1항에 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), 폴리이미드 (polyimide), 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) 및 폴리비닐알코올 (polyvinylalcohol)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 분리막.

청구항 11

제 1항에 있어서, 상기 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 성분은 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 분리막.

청구항 12

제 1항에 있어서, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께는 1 내지 100 μ m범위인 분리막.

청구항 13

제 1항에 있어서, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공 크기는 기공 크기는 0.001 내지 10 μ m 범위이며, 기공도는 5 내지 95% 범위인 분리막.

청구항 14

양극, 음극, 분리막, 전해질을 포함하는 전기 화학 소자에 있어서, 상기 분리막은 제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 유/무기 복합 다공성 분리막인 것이 특징인 전기 화학 소자.

청구항 15

제 14항에 있어서, 상기 전기 화학 소자는 리튬 이차 전지인 전기 화학 소자.

청구항 16

- (a) 바인더 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계;
 - (b) 무기물 입자를 상기 단계 a)의 고분자 용액에 첨가 및 혼합하는 단계; 및
 - (c) 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및 상기 기재 중 기공부 일부로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 영역을 상기 단계 (b)의 혼합물로 코팅 및 건조하는 단계
- 를 포함하는 제 1항 내지 제 13항 중 어느 한 항의 유/무기 복합 다공성 분리막의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

<10> 본 발명은 종래 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 탁월한 열적 안전성, 전기화학적 안전성, 우수한 리튬 이온 전도도, 전해액 함침율 등을 나타낼 수 있는 새로운 개념의 유/무기 복합 다공성 분리막 및 상기 분리막을 포함하

여 안전성 확보와 성능 향상을 동시에 도모하는 전기 화학 소자에 관한 것이다.

- <11> 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더, 노트북 및 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대됨에 따라 전지의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받는 분야이며, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.
- <12> 현재 적용되고 있는 이차 전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차 전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나, 상기 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 상기와 같은 리튬 이차 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나, 아직까지 전지의 용량이 리튬 이차 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- <13> 리튬 이온 전지는 빈 공간이 존재하는 결정 구조의 정극활물질(예, LiCoO_2)과 부극활물질(예, graphite)을 각각 전류 집전체(current collector)인 알루미늄 호일 및 구리 호일 상에 코팅하여 양 전극을 제조하며, 양 전극 사이에 분리막을 개재시킨 후, 전해액을 주입하게 된다. 전지의 충전시에는 정극활물질 결정 내에 삽입된 리튬이 탈리되어 부극의 부극활물질 결정 구조속으로 들어가고, 방전시에는 이와 반대로 부극활물질 속에 있는 리튬이 탈리되어 정극 중의 결정으로 삽입된다. 이와 같이 충방전됨에 따라 리튬 이온이 정극과 부극 간을 상호 이동하며 에너지를 전달하므로, 흔들의자 전지(rocking chair battery)라 부른다.
- <14> 이러한 전지는 많은 회사에서 생산되고 있으나, 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 전지의 안전성 평가 및 안전성 확보는 가장 중요하게 고려해야 될 사항이며, 특히 전지의 오작동으로 인해 사용자가 상해를 입는 것은 결코 없어야 하는 사항이므로, 이에 따라 리튬 이차 전지의 안전 규격은 전지 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다.
- <15> 이와 같은 전지 안전성 문제를 해결하기 위하여 많은 해결방법이 제시되어 왔으나, 특히 외부 충격에 의한 강제적인 내부 단락 (특히, Customer-abused)에 기인한 전지의 발화는 아직까지 뚜렷한 해결책이 제시되지 못하는 실정이다.
- <16> 최근에, 전지 내부에서 덴드라이트 성장 (dendrite growth)에 기인한 내부 단락을 방지할 목적으로, 폴리올레핀 계열 분리막에 탄산칼슘, 실리카 등의 무기물 층을 코팅한 내용이 미국 특허 제6,432,586호에 발표되었다. 그러나, 상기 통상적인 무기물 입자들의 사용으로는 외부 충격에 의한 내부 단락시, 이를 방지할 메커니즘 (mechanism)이 없어 실제적인 안전성 향상에 큰 효과를 보여주지 못한다. 또한, 언급된 무기물 층 역시, 두께 및 기공 크기, 기공도 등이 제대로 설정되지 못하였을 뿐만 아니라 무기물 입자의 리튬 전달 기능이 없는 관계로 현저한 전지 성능 저하를 피할 수 없게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <17> 본 발명자들은 (1) 폴리올레핀 계열 분리막 기재, (2) 무기물 입자 및 (3) 바인더 고분자를 구성 성분으로 사용하여 형성된 유/무기 복합 다공성 필름이 종래 폴리올레핀 계열 분리막의 취약한 열적 안전성을 향상시킬 수 있으며, 또한 폴리올레핀 계열 분리막 기재 뿐만 아니라 상기 분리막 기재 상에 코팅된 무기물 입자와 바인더 고분자의 활성층에 존재하는 양(兩) 기공 구조로 인해 액체 전해액이 들어갈 공간이 증가하여 리튬 이온 전도도 및 전해액 함침율이 향상되므로, 이를 통해 상기 유/무기 복합 다공성 필름을 분리막으로 사용하는 전기 화학 소자의 성능 및 안전성을 동시에 향상시킬 수 있다는 사실을 밝혀내었다.
- <18> 또한, 상기 활성층 성분인 무기물 입자로서 고유전율에 기인된 압전성을 나타내는 무기물 입자 및/또는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자를 주요 구성 성분으로 사용하면, 외부 충격에 의해 전지 내부의 분리막이 파열되더라도 활성층 중 무기물 입자로 인한 양(兩) 전극의 완전한 단락 발생을 억제할 뿐만 아니라 상기 무기물 입자의 리튬 전달 능력 및/또는 압전성에 기인한 전류의 흐름으로 전지 내 전압을 서서히 감소시킴으로써, 전지의 폭발 등과 같은 안전성 저하 문제를 근본적으로 해결할 수 있다는 것을 역시 발견하였다.
- <19> 이에, 본 발명은 상기 유/무기 복합 다공성 분리막 및 이의 제조방법, 상기 유/무기 복합 다공성 분리막을 포함하는 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <20> 본 발명은 (a) 폴리올레핀 계열 분리막 기재; 및 (b) 상기 기재의 표면 및 상기 기재에 존재하는 기공부 일부로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 활성층을 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막으로서, 상기 활성층은 바인더 고분자에 의해 무기물 입자 사이가 연결 및 고정되고, 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 기공 구조가 형성된 것이 특징인 유/무기 복합 다공성 분리막 및 이를 포함하는 전기 화학 소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- <21> 또한, 본 발명은 (a) 바인더 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자를 상기 단계 a)의 고분자 용액에 첨가 및 혼합하는 단계; 및 (c) 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및 상기 기재 중 기공부 일부로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 영역을 상기 단계 b)의 혼합물로 코팅 및 건조하는 단계를 포함하는 유/무기 복합 다공성 분리막의 제조방법을 제공한다.
- <22> 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- <23> 본 발명은 종래 통상적인 전지용 분리막으로 사용되는 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 탁월한 열적 안정성, 전기화학적 안정성, 우수한 리튬 이온 전도도, 전해액 함침률 등을 동시에 나타낼 수 있는 새로운 개념의 유/무기 복합 다공성 분리막을 제공하는 것을 가장 큰 특징으로 한다.
- <24> 상기 유/무기 복합 다공성 분리막은 폴리올레핀 계열 분리막 기재상에 무기물 입자와 바인더 고분자를 활성층 성분으로 사용하여 제조되며, 이때 분리막 기재 자체에 포함된 기공 구조와 더불어 활성층 성분인 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)에 의해 형성된 균일한 기공 구조로 인해 분리막으로 사용될 수 있다. 또한, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우 전해질로도 동시에 사용될 수 있다.
- <25> 상기 유/무기 복합 다공성 분리막의 특징에 대하여 보다 구체적인 설명을 하면, 하기와 같다.
- <26> 1) 종래 폴리올레핀 분리막 상에 무기물 입자, 또는 무기물 입자와 바인더 고분자가 도입된 복합 분리막은 분리막 내 기공 구조가 존재하지 않거나 또는 기공이 존재한다 하더라도 불균일하고 웅스트롬(\AA) 단위의 기공 크기 및 기공 구조로 인해 리튬 이온을 통과시키는 스페이서(spacer) 역할을 충실히 수행하지 못했다(도 3 참조). 또한, 기공 구조를 만들기 위해 인위적인 방법, 예컨대 가소제 추출 등을 통해 겔형 고분자 전해질 내부에 미세 기공 구조를 형성하는 것이 대부분이었으므로, 이로 인해 전지의 성능 저하가 필수적으로 초래되었다.
- <27> 이에 비해, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 도 2 및 도 3에 나타난 바와 같이 활성층 및 폴리올레핀 계열 분리막 기재 모두에 균일한 기공 구조가 다수 형성되어 있으며, 이러한 기공을 통해 리튬 이온의 원활한 이동이 이루어지고, 다량의 전해액이 채워져 높은 함침율을 나타낼 수 있으므로, 전지의 성능 향상을 함께 도모할 수 있다.
- <28> 2) 또한, 종래 폴리올레핀 계열 분리막은 용점이 $120\sim 140^{\circ}\text{C}$ 이므로 고온에서 열수축이 일어나지만(도 5a 참조), 상기 무기물 입자 및 바인더 고분자로 이루어진 유/무기 복합 다공성 분리막은 무기물 입자의 내열성으로 인해 고온 열수축이 발생하지 않는다(도 5b 참조). 따라서, 상기 유/무기 복합 다공성 필름을 분리막으로 이용하는 전기 화학 소자에서는 고온, 과충전, 외부 충격 등의 내부 또는 외부 요인으로 인한 과도한 조건에 의해 전지 내부에서 분리막이 파열되더라도, 유/무기 복합 다공성 활성층에 의해 양 전극이 완전히 단락되기 어려우며, 셀링 단락이 발생하더라도 단락된 영역이 크게 확대되는 것이 억제되어 전지의 안전성 향상이 도모될 수 있다.
- <29> 3) 독립 필름(free standing film) 형태로 제조된 후 전극과 함께 조립되는 종래의 분리막 또는 고분자 전해질과는 달리, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 폴리올레핀 계열 분리막 상에 직접 코팅하여 형성된 것이므로, 폴리올레핀 계열 분리막 기재 표면의 기공과 활성층이 상호 엉켜있는 형태(anchoring)로 존재하여 활성층과 다공성 기재가 물리적으로 견고하게 결합된다. 따라서, 부서짐(brittle) 등과 같은 기계적 물성의 문제점이 개선될 수 있을 뿐만 아니라 폴리올레핀 계열 분리막 기재와 활성층 사이의 계면 접착력이 우수하게 되어 계면 저항이 감소하게 되는 특징이 있다. 실제로, 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막은 형성된 유/무기 복합 활성층과 다공성 기재가 서로 유기적으로 결합하여 있을 뿐만 아니라, 상기 활성층으로 인해 다공성 기재 내 존재하는 기공 구조가 영향을 받지 않고 그대로 유지됨과 동시에 활성층 자체 내에서도 무기물 입자로 인한 균일한 기공 구조가 형성되어 있음을 알 수 있다(도 2 및 도 3 참조). 이 기공 구조는 추후 주입되는 액체 전해질로 채워지게 되는데, 이로 인해 무기물 입자들 사이 또는 무기물 입자와 바인더 고분자 사이에서 발생하는 계면 저항이 크게 감소하는 효과를 나타내게 된다.
- <30> 4) 종래 기술로서 폴리올레핀 분리막 상에 금속산화물 또는 금속산화물과 고분자의 혼합층이 도입된 기술 등이

개시되기도 하였으나, 이때 무기물 입자를 지지하고 연결하는 바인더 고분자가 사용되지 않은 것이 다수 존재하였을 뿐만 아니라, 상기 고분자를 사용한다고 하더라도 다량의 고분자를 사용함으로써 기공 구조가 존재하지 않거나 또는 불균일한 기공부가 주로 고분자 내에 존재하여 리튬 이온을 통과시키는 분리막으로서의 기능을 충실히 수행하지 못하였다(도 4 참조). 또한, 동반 사용되는 무기물 입자들의 물성, 입경, 이들의 균일성 및 이로 인해 형성되는 기공 구조에 대한 정확한 인식이 전무하여 전지의 성능 저하가 야기되었다. 즉, 무기물 입자의 입경이 다소 클 경우에는 동일한 고형분 함량으로 제조되는 유/무기 코팅층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아지게 된다. 게다가 상기 무기물 입자들을 기재상에 고정시켜 주는 역할을 하는 바인더의 부재로 인해 최종 제조된 필름의 기계적 물성 저하 및 전지 조립 공정상의 실제적인 적용, 예를 들면 적층(lamination) 공정 등을 적용하는 것이 어려웠다.

- <31> 이에 비해, 본 발명에서는 최종 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공도 및 기공 크기의 조절이 전지 성능 조절 중 하나의 영향 인자라는 것을 인식하고, 무기물 입자의 입경 또는 무기물 입자와 바인더 고분자와의 조성비 등을 다양화하여 최적화하는 과정을 수행하여 본 발명을 완성하였다. 실제로, 폴리올레핀 계열 분리막 기재 상에 무기물 입자들 간의 빈 공간에 의해 기공 구조가 형성된 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 종래 폴리올레핀 계열 분리막 기재 상에 고분자 막 내부에 인위적인 기공 구조가 형성된 종래 복합 분리막에 비해 이온 전도도가 월등히 높다는 것을 본원 실험예를 통해 확인할 수 있었다(도 4 참조). 또한, 활성층 성분으로 사용되는 바인더 고분자가 무기물 입자들 사이, 무기물 입자들과 내열성 다공성 기재의 표면 및 기재 중 기공부 일부를 연결 및 안정하게 고정시켜 주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 최종 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성 저하를 방지할 수 있다.
- <32> 5) 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막은 분리막 내 활성층 성분인 무기물 입자와 바인더 고분자의 함량 조절에 의해 우수한 접착력 특성을 나타낼 수 있으므로, 전지 조립 공정이 용이하게 이루어질 수 있다는 특징이 있다.
- <33> 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및/또는 기재 중 기공부 일부에 형성되는 활성층 성분 중 하나는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 무기물 입자이다. 상기 무기물 입자는 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 또한, 상기 무기물 입자는 일반적으로 200℃ 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 유/무기 복합 다공성 필름이 탁월한 내열성을 갖게 된다.
- <34> 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 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 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기 화학 소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있으므로, 가능한 이온 전도도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기물 입자가 높은 밀도를 갖는 경우 코팅시 분산시키는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전지 제조시 무게 증가의 문제점도 있으므로, 가능한 밀도가 작은 것이 바람직하다. 또한, 유전율이 높은 무기물인 경우 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- <35> 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체가 바람직하다.
- <36> 압전성(piezoelectricity) 물질은 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미하는 것으로서, 유전율 상수가 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 기능을 갖는 무기물 입자이다.
- <37> 상기와 같은 특징을 갖는 무기물 입자를 다공성 활성층 성분으로 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, 도 1에 나타난 바와 같이 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(도 7 참조). 따라서 일반 무기물 입자가 도입된 분리막

이 외부 충격에 의한 양(兩) 전극의 내부 단락 발생시, 코팅된 무기물 입자로 인해 폭발 등과 같은 현상을 일차적으로는 막을 수 있었으나, 실제로는 상기 무기물 입자가 전자 전도성이 없는 관계로 전지 내부는 손상이 된 채 양(兩) 전극의 전위는 그대로 유지되는 잠재적 위험 상황이 유지되었으며, 이로 인해 시간이 지속되거나 또는 제 2차 충격이 가해지는 경우 전지의 발화 또는 폭발 등과 같은 위험 상황이 필수적으로 유발되었는데, 본 발명에서는 이러한 문제점이 해결될 수 있다. 상기 압전성을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT) hafnia (HfO_2) 또는 이들의 혼합체 등이 있다.

<38> 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 본 발명에서 지칭하는 것으로서, 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. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트 (Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 (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 , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등과 같은 SiS_2 계열 glass ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ 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 있다.

<39> 또한, 유전율 상수 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 전술한 고유전율 무기물 입자, 압전성을 갖는 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.

<40> 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 분리막 기재의 활성층 구성 성분인 무기물 입자의 크기, 무기물 입자의 함량 및 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성을 조절함으로써, 분리막 기재에 포함된 기공과 더불어 활성층의 기공 구조를 형성할 수 있으며, 또한 상기 기공 크기 및 기공도를 함께 조절할 수 있다.

<41> 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위하여 가능한 한 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하되어 유/무기 복합 다공성 분리막의 물성을 조절하기가 어려우며, 10 μm 를 초과하는 경우 동일한 고형분 함량으로 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.

<42> 상기 무기물 입자의 함량은 특별한 제한이 없으나, 유/무기 복합 다공성 분리막을 구성하는 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물 100 중량% 당 50 내지 99 중량% 범위가 바람직하며, 특히 60 내지 95 중량%가 더욱 바람직하다. 50 중량% 미만일 경우 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 99 중량%를 초과할 경우 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접촉력 약화로 인해 최종 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하된다.

<43> 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및/또는 상기 기재 중 기공부 일부에 형성되는 활성층 성분 중 다른 하나는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 고분자이다. 특히, 유리전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 가능한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200 $^{\circ}\text{C}$ 범위이다. 이는 최종 필름의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 고분자는 무기물 입자와 입자 사이, 무기물 입자들과 분리막 기재의 표면 및 분리막 중 기공부 일부를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 최종 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성 저하를 방지한다.

<44> 또한, 상기 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기 화학 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 고

분자의 유전율 상수가 높을수록 본 발명의 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 상기 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.

<45> 전술한 기능 이외에, 본 발명의 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겔화되어 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 실제로, 상기 바인더 고분자가 전해액 함침율이 우수한 고분자인 경우, 전지 조립 후 주입되는 전해액은 상기 고분자로 스며들게 되고, 흡수된 전해액을 보유하는 고분자는 전해질 이온 전도 능력을 갖게 된다. 따라서, 종래 유/무기 복합 전해질에 비하여 전기 화학 소자의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 종래 소수성 폴리올레핀 계열 분리막에 비해 전지용 전해액에 대한 젖음성(wetting)이 개선될 뿐만 아니라 종래에 사용되기 어려웠던 전지용 극성 전해액의 적용도 가능하다는 장점이 있다. 추가적으로, 상기 고분자가 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자인 경우, 이후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겔화됨으로써 겔형 유/무기 복합 전해질을 형성할 수 있다. 이와 같이 형성된 전해질은 종래 겔형 전해질에 비해 제조 공정이 용이할 뿐만 아니라 높은 이온 전도도 및 전해액 함침율을 나타내어 전지의 성능 향상을 도모할 수 있다. 따라서, 가능하면 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2} 인 고분자가 바람직하며, 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위가 더욱 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과하는 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵게 된다.

<46> 사용 가능한 바인더 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), 아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 이외에도 상술한 특성을 포함하는 물질이라면 어느 재료라도 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

<47> 상기 활성층 성분인 무기물 입자 및 바인더 고분자의 조성비는 크게 제약은 없으나, 10:90 내지 99:1 중량%비 범위 내에서 조절 가능하며, 80:20 내지 99:1 중량%비 범위가 바람직하다. 10:90 중량%비 미만인 경우 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성된 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기되며, 99:1 중량%비를 초과하는 경우 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접착력 약화로 인해 최종 유/무기 복합 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

<48> 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막 중 활성층은 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 통상적으로 알려진 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

<49> 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막에서, 상기 활성층 구성 성분인 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 코팅되는 기재(substrate)는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀 계열 분리막이다. 상기 폴리올레핀 계열 분리막 성분의 비제한적인 예로는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 유도체 등이 있다.

<50> 상기 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 100 μ m 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μ m 범위이다. 1 μ m 미만인 경우 기계적 물성을 유지하기가 어렵고, 100 μ m를 초과하는 경우 저항층으로 작용할 수 있다.

<51> 폴리올레핀 계열 분리막 기재 중 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 10 내지 95% 범위, 기공 크기(직경)는 0.1 내지 50 μ m가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.1 μ m 및 10% 미만인 경우 저항층으로 작용하게 되며, 기공 크기 및 기공도가 50 μ m 및 95%를 초과할 경우에는 기계적 물성을 유지하기가 어렵게 된다. 또한, 상기 폴리올레핀 계열 분리막 기재는 섬유 또는 막(membrane) 형태일 수 있다.

<52> 폴리올레핀 분리막 기재상에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 형성된 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 전술한 바와 같이 분리막 기재 자체 내에 기공부가 포함되어 있을 뿐만 아니라, 기재 상에 형성된 무기물 입자들간의 빈 공간으로 인해 기재와 활성층 모두 기공 구조를 형성하게 된다. 상기 유/무기 복합

다공성 분리막의 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 1 μm 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서, 상기 기공의 크기 및 기공도는 유/무기 복합 다공성 분리막의 이온 전도도 조절에 중요한 영향 인자이다.

- <53> 폴리올레핀 분리막 기재상에 상기 혼합물로 코팅하여 기공 구조가 형성된 활성층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 100 μm 범위가 바람직하다. 또한, 상기 활성층의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 10 μm 및 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- <54> 본 발명의 최종 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 10 μm , 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 최종적인 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께는 특별한 제한은 없으며, 전지 성능을 고려하여 조절될 수 있다. 1 내지 100 μm 범위가 바람직하며, 특히 1 내지 30 μm 범위가 더욱 바람직하다.
- <55> 본 발명에 따른 유/무기 복합 다공성 분리막은 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시 형태를 들면, (a) 바인더 고분자를 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조하는 단계; (b) 무기물 입자를 상기 단계 a)의 고분자 용액에 첨가 및 혼합하는 단계; 및 (c) 폴리올레핀 계열 분리막 기재의 표면 및 기재 중 기공부 일부로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 영역을 상기 단계 b)의 혼합물로 코팅 및 건조하는 단계를 포함할 수 있다.
- <56> 우선, 1) 고분자를 적절한 유기 용매에 용해시켜 고분자 용액을 제조한다.
- <57> 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- <58> 2) 제조된 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가 및 분산시켜 무기물 입자 및 고분자 혼합물을 제조한다.
- <59> 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가한 후, 무기물 입자의 파쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상기에 언급된 바와 같이 0.001 내지 10 μm 가 바람직하다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 바람직하다.
- <60> 무기물 입자 및 고분자로 구성되는 혼합물의 조성은 크게 제약이 없으나, 이에 따라 최종 제조되는 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께, 기공 크기 및 기공도를 조절할 수 있다.
- <61> 즉, 고분자(P) 대비 무기물 입자(I)의 비(ratio = I/P)가 증가할수록 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막의 기공도가 증가하게 되며, 이는 동일한 고형분 함량(무기물 입자 중량+고분자 중량)에서 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께가 증가되는 결과를 초래하게 된다. 또한, 무기물 입자들간의 기공 형성 가능성이 증가하여 기공 크기가 증가하게 되는데, 이때 무기물 입자의 크기(입경)가 커질수록 무기물들 사이의 간격(interstitial distance)이 커지므로, 기공 크기가 증가하게 된다.
- <62> 3) 제조된 무기물 입자 및 고분자의 혼합물을 준비된 폴리올레핀 계열 분리막 기재상에 코팅하고 이후 건조함으로써, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 얻을 수 있다.
- <63> 이때, 무기물 입자 및 고분자의 혼합물을 폴리올레핀 계열 분리막 기재상에 코팅하는 방법은 당업계에 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, 무기물 입자 및 고분자의 혼합물을 폴리올레핀 계열 분리막 기재상에 코팅시, 상기 분리막 기재의 양면 모두에 실시할 수 있으며 또는 한 면에만 선택적으로 실시할 수 있다.
- <64> 상기와 같이 제조된 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 전기 화학 소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지의 분리막(separator)으로 사용할 수 있다. 특히, 활성층 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 분리막을 이용하여 전지를 조립한 후 전해액 주입에 의해 전해액과 고분자가 반응하여 겔형 유/무기 복합 전해질을 형성할 수 있다.
- <65> 본 발명의 겔형 유/무기 복합 전해질은 종래 기술의 겔형 고분자 전해질에 비하여 제조 공정이 용이할 뿐만 아

나라, 마이크로 기공 구조로 인해 주입되는 액체 전해액이 채울 공간이 다수 존재하여 높은 이온 전도도 및 전해액 함침율을 나타내어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

<66> 이때, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 전기 화학 소자, 바람직하게는 리튬 이차 전지의 분리막으로 사용하는 경우, 분리막 기재 뿐만 아니라 다공성 형태의 활성층을 통해 리튬 이온이 전달될 수 있을 뿐만 아니라, 외부 충격에 의해 내부 단락이 발생하는 경우에는 전술한 안전성 향상 효과를 나타낼 수 있다.

<67> 또한, 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막 및 전해액을 포함하는 전기 화학 소자를 제공한다.

<68> 상기 전기 화학 소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 2차 전지 중 리튬 이차 전지가 바람직하며, 이의 비제한적인 예로는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등이 있다.

<69> 전기 화학 소자는 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면, 상기 전극과 분리막을 개재(介在)하여 조립하고, 이후 조립체에 전해액을 주입하여 제조한다.

<70> 유/무기 복합 다공성 분리막과 함께 적용될 전극으로는 크게 제한이 없으나, 양극활물질은 종래 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 이의 비제한적인 예로는 리튬 망간 산화물(lithiated magnesium oxide), 리튬 코발트 산화물(lithiated cobalt oxide), 리튬 니켈 산화물(lithiated nickel oxide) 또는 이들의 조합에 의해서 형성되는 복합 산화물 등과 같이 리튬 흡착 물질(lithium intercalation material) 등이 있다. 또한, 음극활물질은 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 이들의 비제한적인 예로는 리튬 금속, 또는 리튬 합금과 카본(carbon), 석유 코크(petroleum coke), 활성화 카본(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 카본류 등과 같은 리튬 흡착 물질 등이 있다. 전술한 양(兩) 전극활물질을 각각 양극 전류 집전체, 즉 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의해서 제조되는 호일(foil) 및 음극 전류 집전체, 즉 구리, 금, 니켈 혹은 구리 합금 혹은 이들의 조합에 의해서 제조되는 호일에 결합시킨 형태로 양(兩) 전극을 구성한다.

<71> 본 발명에서 사용될 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디프로필카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 디메틸설프옥사이드(dimethyl sulfoxide), 아세토니트릴(acetonitrile), 디메톡시에탄(dimethoxyethane), 디에톡시에탄(diethoxyethane), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC), 감마 부티로락톤(GBL) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 및 해리된 것이 바람직하다.

<72> 상기 전해액 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.

<73> 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

<74> 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막이 적층 공정에 적용될 경우, 활성층 중 고분자의 우수한 접착력 특성으로 인해 쉽게 조립이 가능하다는 장점이 있다. 이때 주성분인 무기물 입자 및 고분자의 함량 또는 고분자의 물성에 의해 접착력 특성이 조절될 수 있으며, 특히 고분자가 극성(polar)을 보일수록, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg) 또는 용융 온도(melting point, Tm)가 낮을수록 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막과 전극과의 접착이 잘 이루어진다.

<75> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<76> **참조예. 유/무기 복합 시스템의 이온 전도도 평가**

- <77> 본 발명의 유/무기 복합 시스템에 사용되는 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성 변화에 따른 이온 전도도 변화를 관찰하였다.
- <78> 무기물 입자와 바인더 고분자로써 각각 BaTiO₃와 PVdF-CTFE를 사용하였다. 이들의 조성비(무기물 입자 : 바인더 고분자의 중량%)를 0:100 ~ 70: 30으로 다양하게 변화시켜 유/무기 복합 다공성 분리막을 제조한 후, 제조된 분리막을 1M의 리튬헥사플로로포스페이트 (LiPF₆)이 용해된 에틸렌카보네이트 / 프로필렌카보네이트 / 디에틸카보네이트 (EC/PC/DEC=30:20:50 중량%)계 전해액에 함침시켰다. 이후, 전해액에 의해 함침된 분리막을 Metrohm 712 기기를 이용하여 이온 전도도를 측정하였다. 이때, 측정 온도는 25℃였다.
- <79> 도 4에 나타난 바와 같이, 무기물 입자의 함량이 증가할수록 이온전도도가 향상되는 것을 볼 수 있었으며, 특히 무기물 입자가 50 중량% 이상 사용되는 경우 이온 전도도가 현저하게 향상된다는 것을 확인할 수 있었다.
- <80> 따라서, 무기물 입자와 고분자로 구성되나 고분자의 함량이 무기물 입자의 함량 보다 많은 조성으로 구성된 종래 분리막에 비해, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 이온 전도도가 월등히 높다는 것을 유추할 수 있다.
- <81> [실시예 1 ~ 7]
- <82> **실시예 1**
- <83> 1-1. 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / BaTiO₃) 제조
- <84> 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50℃의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이 고분자 용액에 BaTiO₃ 분말을 BaTiO₃ / PVdF-CTFE = 90/10 (중량%)가 되도록 첨가하여 12 시간 이상 볼밀(ball mill)법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 파쇄 및 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리의 BaTiO₃ 입경은 볼밀법에 사용되는 비드의 사이즈(입도) 및 볼밀법의 적용 시간에 따라 제어될 수 있으나 본 실시예 1에서는 약 400nm로 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법을 이용하여 두께 18μm 정도의 폴리에틸렌 분리막 (기공도 45%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 3μm 정도로 조절하였다. 기공을 측정 장치(porosimeter)로 측정한 결과, 폴리에틸렌 분리막에 코팅된 활성층 내의 기공 크기 및 기공도는 각각 0.5μm 및 58%였으며, 이의 구조도는 도 1과 같다.
- <85> 1-2. 리튬 이차 전지 제조
- <86> **양극 제조**
- <87> 양극 활물질로 LiCoO₂ 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 결합제로 PVdF 3 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조를 통하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- <88> **음극 제조**
- <89> 음극 활물질로 탄소 분말, 결합제로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용제인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μm의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포 및 건조를 통하여 음극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.
- <90> **전지 제조**
- <91> 상기 양극, 음극 및 상기 실시예 1-1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 스택 / 폴딩 (Stack & Folding) 방식을 이용하여 조립하였으며, 조립된 전지에 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF₆)이 용해된 에틸렌카보네이트(EC) / 에틸메틸카보네이트(EMC) = 1:2(부피비)인 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- <92> **실시예 2**
- <93> PVDF-CTFE를 사용하는 대신 PVDF-HFP를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기

복합 다공성 분리막(PVdF-HFP / BaTiO₃) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 최종 유/무기 복합 다공성 분리막 두께는 3 μ m였으며, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.4 μ m 및 56%였다.

<94> **실시예 3**

<95> BaTiO₃ 분말 대신 PMNPT를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / PMNPT) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 최종 유/무기 복합 다공성 분리막 두께는 3 μ m였으며, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.5 μ m 및 57%였다.

<96> **실시예 4**

<97> BaTiO₃ 분말 대신 BaTiO₃:Al₂O₃ = 90:10 (중량비)인 혼합 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / BaTiO₃-Al₂O₃) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 최종 유/무기 복합 다공성 분리막 두께는 3 μ m였으며, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.4 μ m 및 56%였다.

<98> **실시예 5**

<99> BaTiO₃ 분말 대신 LiTi₂(PO₄)₃ 분말을 사용하고, 이 LiTi₂(PO₄)₃ 입경을 약 500nm로 분쇄하여 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / LiTi₂(PO₄)₃) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치(porosimeter)로 측정한 결과, 폴리에틸렌 분리막에 코팅된 활성층 내의 기공 크기 및 기공도는 각각 0.5 μ m 및 58%였다.

<100> **실시예 6**

<101> BaTiO₃ 분말과 PVdF-CTFE를 사용하는 대신 LiTi₂(PO₄)₃ 분말과 PVdF-HFP를 사용하고, 이 LiTi₂(PO₄)₃ 입경을 약 500nm로 분쇄하여 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-HFP / LiTi₂(PO₄)₃) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 최종 유/무기 복합 다공성 분리막 두께는 3 μ m였으며, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.4 μ m 및 56%였다.

<102> **실시예 7**

<103> BaTiO₃ 분말 대신 Li(Ti₂(PO₄)₃/BaTiO₃ = 50/50 (중량비) 혼합 분말을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / LiTi₂(PO₄)₃-BaTiO₃) 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다. 기공을 측정 장치로 측정한 결과, 최종 유/무기 복합 다공성 분리막 두께는 3 μ m였으며, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.4 μ m 및 57%였다.

<104> [비교예 1 ~ 2]

<105> **비교예 1**

<106> 폴리에틸렌(PE) 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<107> **비교예 2**

<108> 고분자 (PVdF-CTFE)와 무기물 (BaTiO₃)의 조성비를 70/30 중량%로 변경한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 복합막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

<109> **실험예 1. 유/무기 복합 다공성 분리막의 표면 분석**

<110> 본 발명에 따라 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막의 표면을 분석하고자, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

<111> 시료로는 폴리에틸렌 분리막 상에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 코팅된 실시예 1의 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / BaTiO₃)을 사용하였다.

<112> 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope: SEM)으로 표면을 확인한 결과, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 폴리에틸렌 분리막 기재(도 2b 참조) 뿐만 아니라 무기물 입자가 도입된 활성층(도 2a 참조) 모두

균일한 기공 구조가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.

<113> 실험예 2. 유/무기 복합 다공성 분리막의 열 수축 분석

<114> 본 발명에 따라 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 종래 통상적인 분리막과 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

<115> 시료로는 실시예 1 내지 실시예 7의 유/무기 복합 다공성 필름을 사용하였으며, 대조군으로 PE 분리막을 각각 사용하였다.

<116> 상기의 각 시료들을 150℃의 온도에서 1시간 방치한 후, 이들을 수집하여 확인한 결과, 150℃의 온도에서 1시간 경과한 경우에는 서로 다른 양태를 나타내었다. 대조군인 PE 분리막은 고온으로 인해 수축하여 거의 형체만 남은 모습을 보여준 반면(도 5a 참조), 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 열 수축이 전혀 나타나지 않은 양호한 상태를 보여주었다(도 5b 참조).

<117> 실험예 3. 유/무기 복합 다공성 분리막의 안전성 평가

<118> 본 발명에 따라 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 종래 통상적인 분리막과 비교하기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였다.

<119> 시료로는 실시예 1 내지 실시예 7에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 사용하였으며, 대조군으로 PE 분리막을 사용하였다.

<120> 일반적으로 외부 또는 내부 요인에 의해 전지의 내부 단락(internal short)이 발생하게 될 경우, 분리막 파열에 의한 양 전극 직접 접촉 및 이로 인한 급격한 발열 발생 및 상기 단락 부위의 확대 등이 수반되어 전지의 안전성이 저하된다. 본 발명에서는 이러한 내부 단락시의 전지의 안전성을 평가하고자, pseudo internal short 실험을 수행하였다.

<121> 450℃ 정도로 승온된 침상 도체(nail)를 사용하여 분리막의 일정 부위를 파열시켜 인위적인 내부 단락을 발생시킨 결과, 비교예 1의 PE 분리막은 침상 도체에 의한 분리막의 파열 영역이 크게 확대되는 것을 볼 수 있었으며(도 6a 참조), 이러한 분리막의 파열 영역 확대에 의해 전지의 내부 단락 가능성이 현저히 증가된다는 것을 예측할 수 있었다. 이에 비해, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 침상 도체에 의한 분리막의 파열 영역이 현저히 억제되는 것을 알 수 있었다(도 6b 참조). 이는 전지 내부에서 분리막이 파열되더라도, 유/무기 복합 다공성 활성층에 의해 양 전극이 완전히 단락되기 어려우며, 설령 단락이 발생하더라도 단락된 영역이 크게 확대되는 것이 억제되어 전지의 안전성 향상이 도모될 수 있다는 것을 입증하는 것이다.

<122> 실험예 4. 리튬 이차 전지의 내부 단락 안전성 평가

<123> 본 발명에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 내부 단락 안전성을 평가하기 위하여, 하기와 같이 수행하였다.

<124> 실시예 1에서 제조된 리튬 이차 전지 및 대조군으로 상용화된 PE 분리막을 사용한 비교예 1의 전지를 사용하여 Local crush 테스트를 수행하였다.

<125> Local crush 평가는 지름이 1cm인 코인을 전지 위에 놓은 후 일정 속도로 압축하여 인위적으로 양극과 음극이 서로 달라붙는 내부 단락을 발생시킨 후 전지의 폭발 발생 유/무를 관찰하는 테스트이다.

<126> 실험 결과, 종래 폴리올레핀 계열 분리막을 사용한 비교예 1의 전지인 경우 분리막이 전지의 내부 단락에 의해 바로 폭발하고(도 8a 참조) 전지 전압이 0으로 급격히 떨어진 것을 알 수 있었다(도 7 참조).

<127> 이에 비해, 유/무기 복합 다공성 분리막이 적용된 실시예 1의 전지는 폭발이 발생하지 않았으며(도 8b 참조) 전지 전압이 서서히 감소하는 것을 나타냈다(도 7 참조). 이는 외부 충격에 의해 분리막이 파열되더라도 무기물 입자에 의해 완전한 내부 단락 발생이 억제될 뿐만 아니라, 무기물 입자의 압전성(piezoelectricity)으로 인해 양 전극 간의 미미한 전류가 흐름으로써 완만한 전지 전압 감소로 인한 전지의 안전성 향상이 이루어지는 것을 나타낸다.

<128> 이로서, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지는 탁월한 안전성을 가짐을 확인할 수 있었다.

<129> 실험예 5. 리튬 이차 전지의 과충전 안전성 평가

- <130> 본 발명에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 과충전 안전성을 평가하기 위하여, 하기와 같이 수행하였다.
- <131> 실시예 1에서 제조된 리튬 이차 전지 및 대조군으로 상용화된 PE 분리막을 사용한 비교예 1의 전지를 사용하여 과충전 테스트를 수행하였다.
- <132> 과충전 테스트는 일정 과전압 및 과전류 하에서, 전지의 폭발 여부를 확인하는 테스트이다.
- <133> 실험 결과, 비교예 1의 전지는 과충전시 안전 영역(safety region)이 매우 작은 것에 비해(도 9a 참조), 실시예 1의 전지는 과충전 안전 영역 (safety region)이 크게 확대되었음을 확인할 수 있었다(도 9b 참조). 이는 본 발명의 우수한 열적 특성에 기인한 것으로 판단된다.
- <134> **실험예 6. 리튬 이차 전지의 성능 평가**
- <135> 본 발명에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 C-rate 특성을 평가하기 위하여, 하기와 같이 수행하였다.
- <136> 실시예 1 내지 7에서 제조된 리튬 이차 전지, 대조군으로 상용화된 PE 분리막을 사용한 비교예 1의 전지 및 30:70 중량%비로 이루어진 PVdF-CTFE / BaTiO₃ 필름을 복합 분리막으로 사용한 비교예 2의 전지를 사용하였다. 전지 용량이 760mAh인 각 전지들을 0.5C, 1C, 2C의 방전 속도로 사이클링을 하였으며, 이들의 방전 용량을 C-rate 특성별로 도식하여 하기 표 1에 기재하였다.
- <137> 실험 결과, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 구비한 실시예 1 내지 7의 리튬 이차 전지는 2C의 방전 속도까지 기존 폴리올레핀 계열 분리막과 대등한 고율 방전(C-rate) 특성을 보여주었다 그러나, 고분자 함량이 많은 복합 분리막을 구비한 비교예 2의 전지는 방전 속도가 증가함에 따라 용량 감소가 현저하게 발생하여 매우 열등한 전지 성능을 보임을 확인할 수 있었다(표 1 참조).

표 1

전지	방전 속도		
	0.5C	1C	2C
실시예 1	756	744	692
실시예 2	755	746	693
실시예 3	753	742	690
실시예 4	754	745	691
실시예 5	753	742	694
실시예 6	754	744	690
실시예 7	756	745	692
비교예 1	755	746	693
비교예 2	736	688	538

발명의 효과

- <139> 이상에서 살펴본 바와 같이, 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막은 기공부를 갖는 폴리올레핀 계열 분리막 기재 상에 바인더 고분자로 인해 무기물 입자 사이가 연결 및 고정되며, 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 내열성 마이크로 단위의 기공 구조가 형성된 활성층을 도입함으로써, 전지의 열적, 전기 화학적 안전성 및 성능 향상을 동시에 도모할 수 있다.

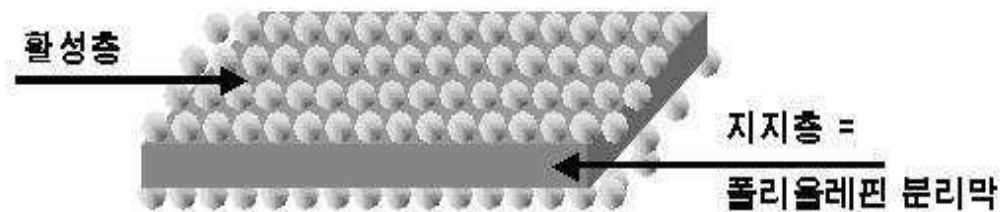
도면의 간단한 설명

- <1> 도 1은 본 발명에 따라 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막의 구조 및 전지 내에서의 기능을 도시한 모식도이다.
- <2> 도 2는 실시예 1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE/ BaTiO₃)의 SEM 사진으로서, 도 2a 및 도 2b는 각각 활성층 및 분리막 기재를 나타낸 것이다.

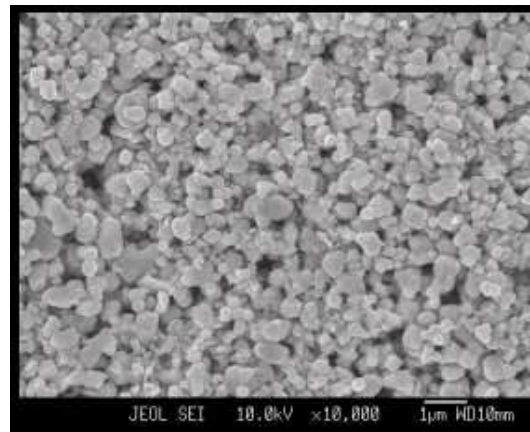
- <3> 도 3은 무기물 입자와 고분자로 구성되며, 무기물 입자 보다 고분자의 조성이 많은 비교예 2의 복합 분리막의 SEM 사진이다.
- <4> 도 4는 본 발명의 유/무기 복합 다공성 분리막을 구성하는 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성 변화에 따른 이온 전도도의 변화를 나타내는 그래프이다.
- <5> 도 5는 분리막의 열 수축 실험 결과를 나타내는 사진으로서, 도 5a와 도 5b는 상용화된 PE 분리막과 실시예 1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE/ BaTiO₃)을 각각 150℃에서 1시간 방치한 후의 사진이다
- <6> 도 6은 분리막의 가상 내부 단락(pseudo internal short) 실험 결과를 나타내는 사진으로서, 도 6a와 도 6b는 각각 상용화된 PE 분리막과 실시예 1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE/ BaTiO₃)의 사진이다.
- <7> 도 7은 실시예 1의 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE / BaTiO₃) 및 비교예 1의 폴리에틸렌 분리막을 각각 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 인위적인 내부 단락을 유발(Local crush)시킨 후 전지의 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- <8> 도 8은 전지의 인위적인 내부 단락을 유발(Local crush)시킨 후 전지의 안전성 평가 결과를 나타낸 사진으로서, 도 8a 및 도 8b는 각각 상용화된 PE 분리막과 실시예 1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE/ BaTiO₃)의 사진이다.
- <9> 도 9는 과충전 후 전지의 안전성 평가 결과를 나타낸 그래프로써, 도 9a 및 도 9b는 각각 상용화된 PE 분리막과 실시예 1에서 제조된 유/무기 복합 다공성 분리막(PVdF-CTFE/ BaTiO₃)이다.

도면

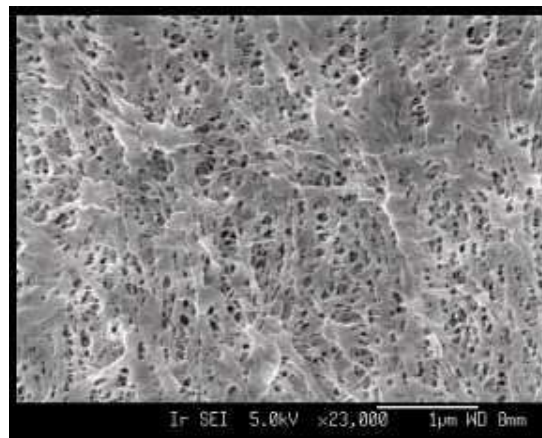
도면1



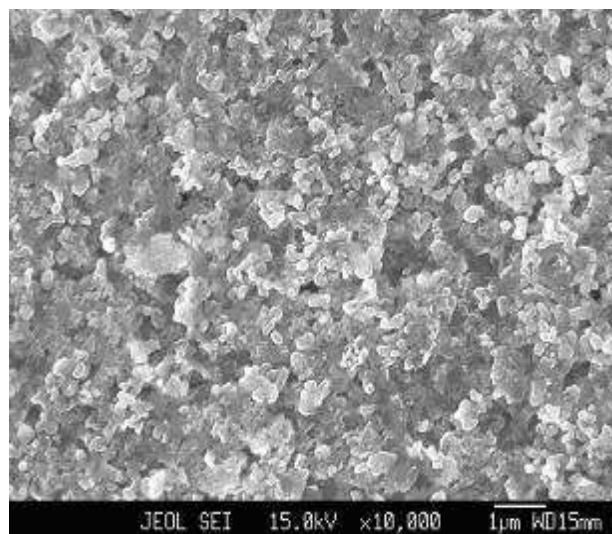
도면2a



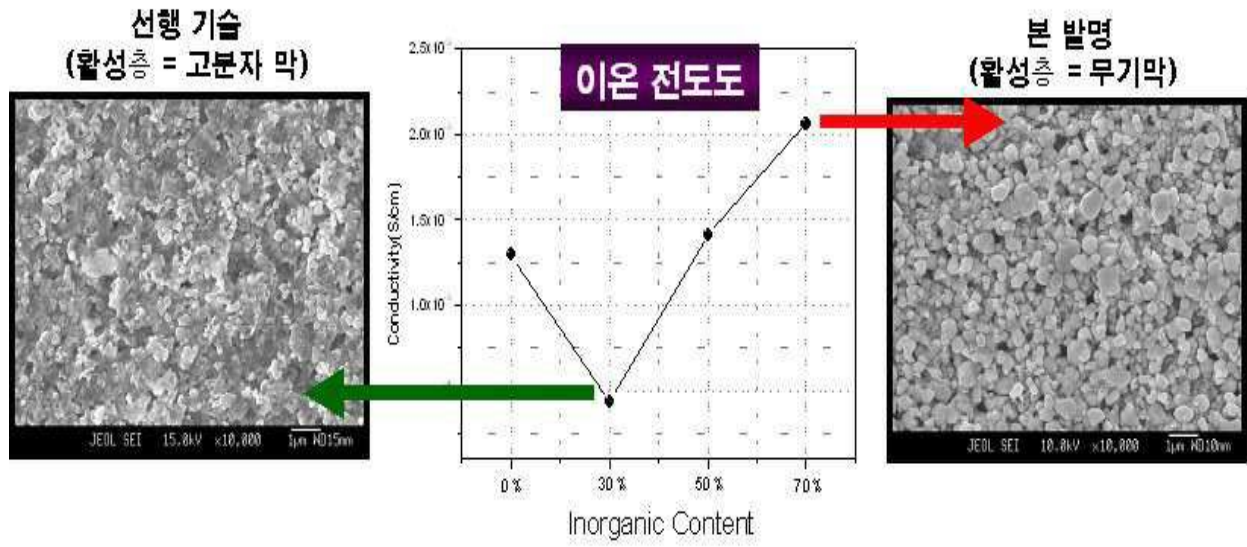
도면2b



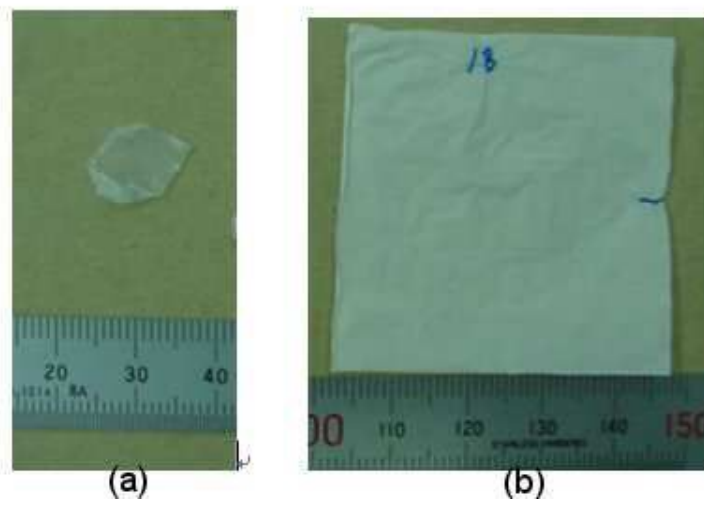
도면3



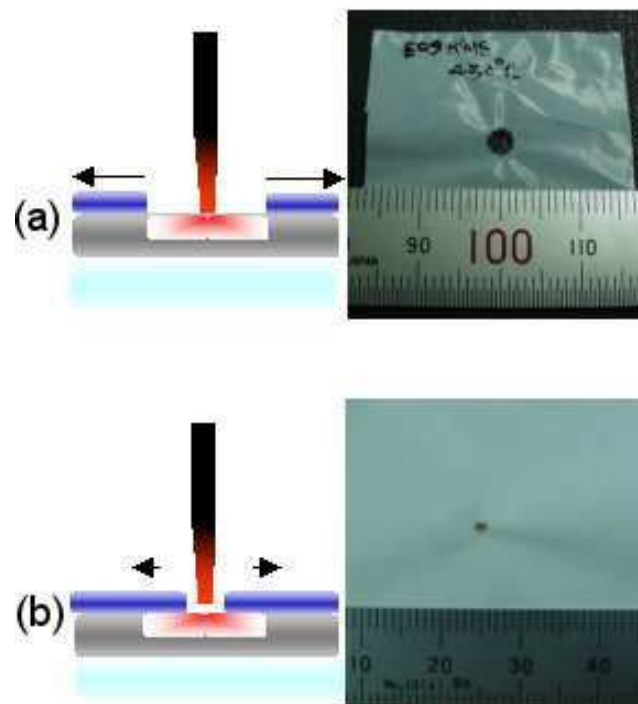
도면4



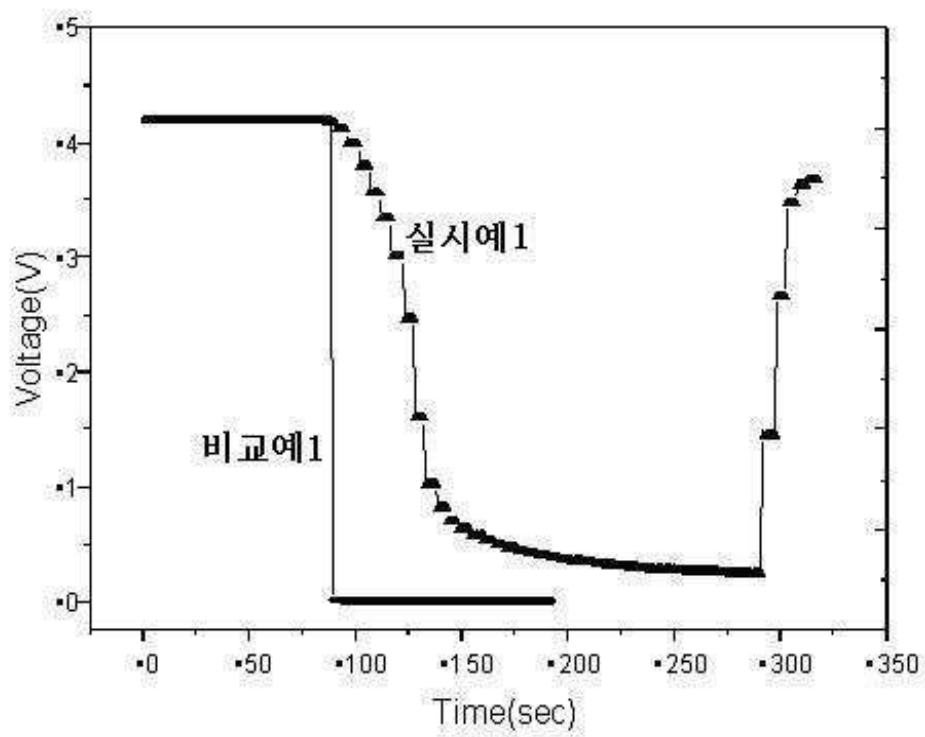
도면5



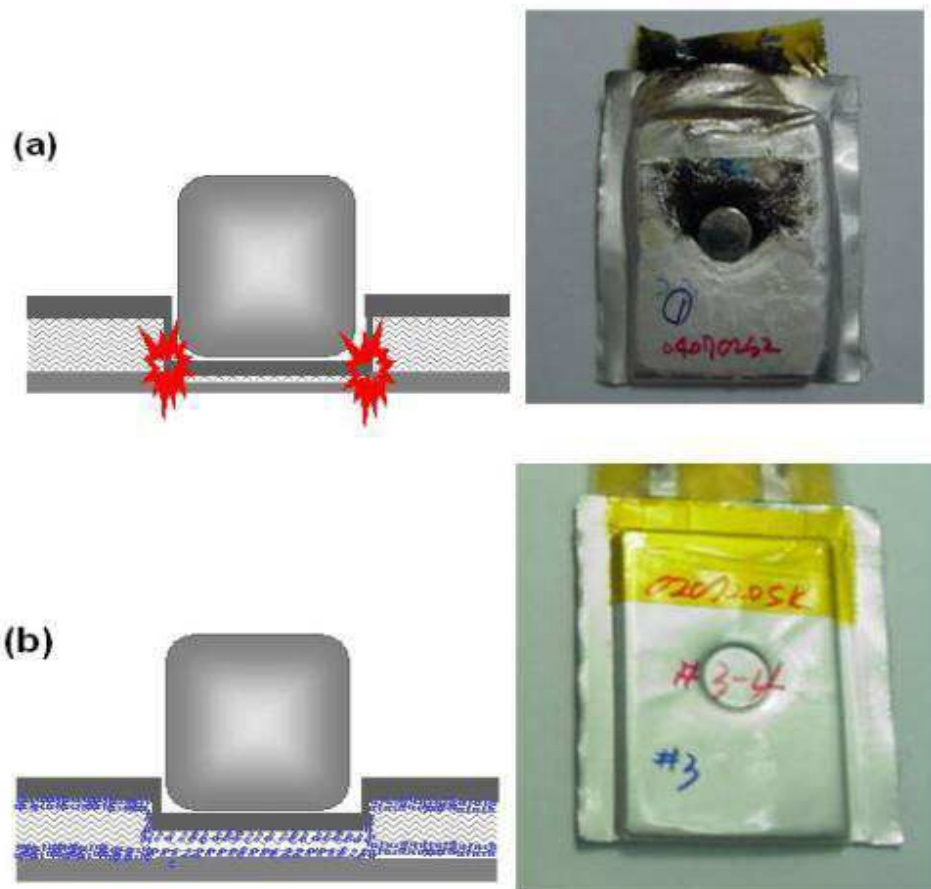
도면6



도면7



도면8



도면9

