(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041691
(43) 공개일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122101
(22) 출원일자 2018년10월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
최웅철
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
최정훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

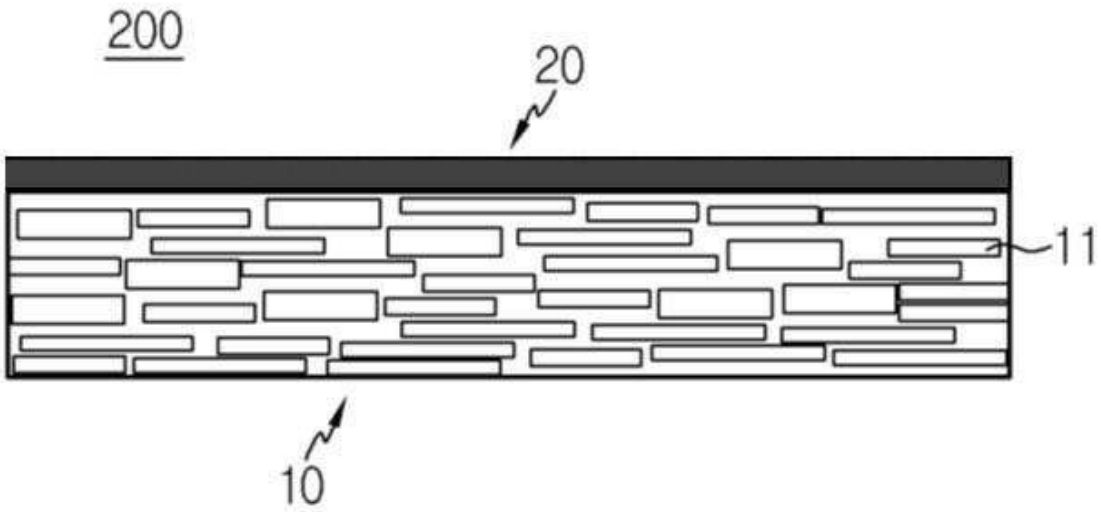
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 다수의 판형 무기물 입자, 및 상기 판형 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자를 포함하는 다공성층; 및 상기 다공성층의 어느 일면에 형성된 금속층;을 포함하는 다공성 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 2/1646 (2013.01)
H01M 2/166 (2013.01)
(72) 발명자
강용희
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
장민철
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
윤석일
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
손병국
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명 세 서

청구범위

청구항 1

다수의 판형 무기물 입자, 및 상기 판형 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자를 포함하는 다공성층; 및

상기 다공성층의 어느 일면에 형성된 금속층;을 포함하는 다공성 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성층의 다른 일면에 형성된 세라믹 코팅층을 더 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 판형 무기물 입자는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 이산화티타늄, 마그네시아, 세리아, 산화이트륨, 산화아연, 산화철, 바륨 티타늄 산화물, 알루미나-실리카 복합산화물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인, 다공성 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 판형 무기물 입자의 애스펙트비가 5 내지 100인, 다공성 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 판형 무기물 입자의 애스펙트비가 50 내지 100인, 다공성 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속층은, 리튬과 반응하여 Li_xM (x=1 내지 2.25)의 합금(alloy)를 형성할 수 있는 금속(M)을 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속층은 Al, In, Au, Ni 및 Mg로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 금속을 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속층은, 0.01 내지 1㎛의 두께를 가지는, 다공성 분리막.

청구항 9

제2항에 있어서,

상기 세라믹 코팅층은 유전상수가 20 내지 1000인, 다공성 분리막.

청구항 10

제2항에 있어서,

상기 세라믹 코팅층은 HfO_2, ZrO_2, $BaSrTiO_3$ 및 $PbLaZrTiO_3$로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 무기물 입자를 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 다공성층이 구형 무기물 입자를 더 포함하는 다공성 분리막.

청구항 12

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막를 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 분리막이 제1항의 다공성 분리막인, 리튬 이차 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 음극과 상기 다공성 분리막의 금속층이 서로 맞닿는, 리튬 이차 전지.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 리튬 이온 덴트라이드를 차단할 수 있고, 우수한 열적 특성으로 인해 고온 안전성이 개선된 다공성 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 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 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다.

[0004] 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.

[0005] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통

상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으켰다.

[0006] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 폴리올레핀계 다공성 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 유기-무기 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.

[0007] 하지만, 이때 상기 다공층은 제조 공정 중, 예를 들어 건조 과정에서 발생하는 크랙에 의해 표면에서의 코팅 결함(defect)이 발생할 수 있다. 이로 인해 이차전지 조립시 또는 전지 사용시 상기 유/무기 복합 다공층이 폴리올레핀계 다공성 기재로부터 쉽게 탈리가 될 수 있으며, 이것은 전지의 안전성이 저하로 이어진다. 또한, 상기 다공층을 형성하기 위해 폴리올레핀계 다공성 기재에 도포된 다공층 형성용 슬러리는 건조 중 입자의 밀집도가 증가하여 고밀도로 팩킹(packing)되는 부분이 발생하게 되어 통기도 특성이 저하되는 문제점도 있었다.

[0008] 또한, 전지의 극판 제조 공정 및 원재료 제조 공정 중에서 불가피하게 혼입된 중금속 성분들이 전지의 활성화 과정 중 산화 환원되면서 음극의 표면에 석출되고, 이로 인해 발생하는 금속 리튬 침상 결정(덴드라이트)(dendrite)이 양극이나 음극에 미세 단락(micro-short)을 유발시켜 전지의 전압 강하가 발생되는 문제점이 있다.

[0009] 따라서, 갈수록 높은 수준의 안정성을 요하는 전지 산업의 특성상 전지의 안정성에 기여할 수 있는 더 개선된 분리막의 요구가 여전히 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2015-0099648호 "분리막, 분리막의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬 폴리머 이차 전지, 및 이를 이용한 리튬 폴리머 이차 전지의 제조 방법"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 덴트라이드 성장에 따른 양극과 음극간의 단락 현상을 방지할 수 있고, 우수한 열적 특성으로 인해 고온 안전성이 개선된 다공성 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 다수의 판형 무기물 입자, 및 상기 판형 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자를 포함하는 다공성층; 및 상기 다공성층의 어느 일면에 형성된 금속층;을 포함하는 다공성 분리막을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막를 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 분리막이 상기 다공성 분리막인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 판형 무기물 입자를 포함하는 베이스층을 구비함으로써 양극/음극 사이의 경로, 즉 소위 비틀림도를 크게 할 수 있어, 전지 내에서 덴드라이트가 생성된 경우에도, 해당 덴드라이트가 음극으로부터 양극에 도달하기 어렵게 되기 때문에, 덴드라이트 쇼트에 대한 신뢰성을 더욱 높일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 따른 다공성 분리막은 다공성 고분자 기재를 구비하지 않음으로써, 가격 절감의 효과가 있으며, 분리막 전체의 기공 크기 및 기공도를 제어하여 균일한 다공성 분리막을 구현할 수 있으며, 분리막의 두께를 얇게할 수 있어 중량을 줄일 수 있다. 또한 120℃ 이상의 고온 노출 시에도 열수축과 같은 현상이 없어 안전성을 개선할 수 있는 장점이 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 다공성 분리막은, 음극이 닿는 부분에 증착(evaporation) 또는 스퍼터(sputter) 공정을

통해 Li diffusion barrier가 낮은 금속을 형성하여 Li dendrite 성장을 억제할 수 있는 장점이 있다.

[0017] 또한, 본 발명에 따른 다공성 분리막은, 양극이 닿는 부분에 유전 상수가 큰 세라믹을 코팅하여, 출력 특성을 향상 시킬 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 무기물 입자로 구성된 다공성층에서 비틀림도를 설명하는 모식도이다.

도 2는 구형 무기물 입자로 구성된 다공성층에서 비틀림도를 설명하는 모식도이다.

도 3은 판형 무기물 입자로 구성된 다공성층에서 비틀림도를 설명하는 모식도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 개략도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 개략도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0020] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 축척과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[0022] **다공성 분리막**

[0023] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 분리막은, 다수의 판형 무기물 입자, 및 상기 판형 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자를 포함하는 다공성층; 및 상기 다공성층의 어느 일면에 형성된 금속층을 포함한다.

[0024] 본 발명의 다공성 분리막은 후술 하는 바와 같이 양극과 음극 사이에 개재되어 세퍼레이터의 역할을 할 수 있으므로, 상기 다공성 분리막은 다공성 분리막(separating film, separator)에 해당될 수 있고, 또한 구성하는 성분 면에서 유기물질과 무기물질이 혼합되어 있는 바, 유기-무기 복합체에 해당될 수도 있다.

[0025] 이러한 유기-무기 복합체는 폴리올레핀과 같은 다공성 고분자 기재 없이 무기물과 바인더 고분자로만 구성되어 있으므로, 통상의 다공 고분자 기재로 이루어진 분리막과 비교하여 120℃ 이상의 고온 노출 시에도 분리막이 열수축하지 않고, 고분자 기재의 융점 부근까지 온도가 상승하여도 분해되거나 손상되지 않아, 양극과 음극의 단락이 일어날 가능성이 원천적으로 차단될 수 있고, 분리막의 두께를 얇게 할 수 있어 중량을 줄일 수 있다.

[0026] 한편, 이차전지와 같이 전기화학소자를 장기적으로 안전하게 사용하기 위해서는, 충방전 동안 생성된 전지 내의 이물 금속 이온이 음극 표면에서의 환원에 의해 덴드라이트를 형성하고, 이러한 덴드라이트에 의해 초래되는 전지의 내부 쇼트 현상을 억제할 필요가 있다. 또한 셀의 제조 품질면에서 본다면, 셀 제조과정의 충방전에서 이러한 금속 이온이 환원되어 생긴 덴드라이트로 인해 셀의 제조시의 불량률이 증가하게 된다. 뿐만 아니라, 상기 제조공정 중에 생긴 덴드라이트가 외부의 압력이나 진동으로 인해 양극과 음극을 전기적으로 서로 연결하게 되면, 사용 중에도 전지의 안전성과 안정성에 문제를 일으킬 수 있고, 전지의 사용 중에 추가적으로 생기는 금속 이온의 환원으로 인해 역시 덴드라이트 형성을 일으켜 셀의 안전성과 안정성을 크게 해칠 수 있다. 따라서 상기와 같은 리튬 이차 전지에 있어서, 전지 내부에서 양극과 음극이 전기적으로 연결될 수 있는 덴드라이트 형성 및 성장을 억제할 필요가 있다.

[0027] 무기물 입자를 구비한 다공성 유무기층을 분리막으로 사용하는 경우에, 이러한 다공성 유무기층의 공극, 즉 무기물 입자 간의 간격 및 경로가 덴드라이트의 성장과 양극과 음극간의 전기적 단락 현상에 큰 영향을 미칠 수

있다. 음극 표면에 금속 이온들이 환원되어 석출되는 덴드라이트는 금속 이온이 분리막을 통과하여 음극으로 전달되는 시간이 길어지거나, 혹은 분리막을 통과하여 음극 표면에 덴드라이트가 석출되더라도 그 석출되어 성장하여 대향하는 양극으로 이어지는 경로가 복잡하거나 소요 시간이 증가한다면 또한 덴드라이트 성장이 억제 내지 지연될 수 있다.

[0028] 이러한 이물 금속 이온의 석출과 성장에 영향을 미치는 무기물 입자를 구비한 다공성 유무기층 내에서 이동 경로는 비틀림도(tortuosity)로 설명될 수 있다.

[0029] 비틀림도는 곡선이 얼마나 구부러져 있는지 혹은 비틀려 있는지를 수치화 한 값이고, 보통 다공성 물질에서 일어나는 확산을 설명할 때 이 비틀림도를 자주 사용한다. 도 1을 참조하면, 비틀림도는 τ는 다음과 같이 정의될 수 있다.

[0030] $\tau = \frac{\Delta l}{\Delta x}$, 이때, △ι: 실제 이동 길이, △χ: 단위 길이이다.

[0032] 즉, 다수의 입자(1)들로 구성된 다공성층의 두께가 △χ에 대응되더라도, 다공성층의 공극(2)을 통과하여 일측에서 반대측으로 통과하는데 소요되는 시간은 실제 이동거리인 △ι에 비례한다는 것이다.

[0033] 도 2와 도 3을 참조하면, 바인더 고분자와 무기물 입자를 구비한 다공성 분리막에서 상기 무기물 입자의 형태에 따라서, 실제 이동거리가 크게 차이가 날 수 있다는 것을 알 수 있다. 도 2와 같이 무기물 입자(3)의 형태 구형인 경우가 도 3과 같이 무기물 입자(5)의 형태가 판형인 경우에 비하여 공극(4, 6)을 통과하는 경로의 비틀림 정도가 작아 보다 짧은 이동 길이를 통해서 일측에서 반대측으로 통과 할 수 있게 된다. 이로부터 다공성 분리막의 무기물 입자의 형태가 판형인 경우가 구형인 경우에 비해서 이동 길이가 길어짐에 따라 음극 표면에서 형성된 덴드라이트가 성장하여 분리막의 공극을 통과하여 양극쪽으로 연결되는데 훨씬 더 많은 시간이 소용되고 어려우므로 덴드라이트의 성장과 그에 따른 단락 현상이 억제되는 것을 알 수 있다.

[0034] 따라서, 본 발명에서는 판형 무기물 입자를 구비한 다공성층을 포함하는 다공성 분리막을 제공하고자 한다.

[0035] 도 4를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막(100)은, 다수의 판형 무기물 입자(11), 및 상기 판형 무기물 입자(11)의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자(미도시)를 포함하는 다공성층(10)을 포함한다.

[0037] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성층의 어느 일면에 형성된 금속층을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 금속층으로는, 리튬과 반응하여 Li_xM (x=1 내지 2.25)의 합금(alloy)를 형성할 수 있는, Li diffusion barrier가 낮은 금속(M)을 사용할 수 있다. 여기서, "x가 1 내지 2.25"는 금속(M)에 리튬 x개가 만나서 Li_xM 의 합금(alloy)을 형성하는 것을 의미한다.

[0039] 구리 집전체는 리튬과 합금(alloy) 반응이 일어나지 않아, 리튬 플레이팅(plating)이 일어나는데 이 때 필요한 에너지가 합금(alloy) 반응이 일어나는 금속보다 많이 필요하다. 따라서, 음극으로 리튬 금속을 사용하는 경우, 충전 시에 리튬 성장은 초기에 리튬이 성장된 영역에 집중적으로 일어나서 덴드라이트를 형성하게 되는데, 리튬 성장이 구리 집전체 표면 전체에 일어나는 것이 아니라 리튬 성장이 시작된 국부적 영역에 집중될 확률이 높을 수 있다.

[0040] 하지만, 리튬 확산 장벽이 낮은 금속층이 있다면, 충전 시에 리튬 성장이 국부적 영역에서 일어나지 않고 넓은 범위에서 고르게 성장되어 덴드라이트 형성이 억제되는 효과가 있다.

[0041] 상기 Li diffusion barrier가 낮은 금속(M)의 구체적인 예로는 Al, In, Au, Ni 또는 Mg 등이 있다.

[0043] 상기 금속층은, 0.01 내지 1㎛의 두께를 가질 수 있다. 상기 금속층이 다공성층의 어느 일면에 형성됨에 따라서, 리튬 금속의 성장에 따른 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있게 된다.

[0044] 도 5를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막(200)은, 다수의 판형 무기물 입자(11), 및 상기 판형 무기물 입자(11)의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는

제1 바인더 고분자(미도시)를 포함하는 다공성층(10); 및 상기 베이스 다공성층의 일면 상에 위치하는 금속층(20)을 포함한다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성층에서 무기물 입자는 판형 무기물 입자로만 이루어질 수도 있고, 또는 다공성층의 전체 무기물 입자 중량 대비하여 50 중량% 이상, 상세하게는 50 내지 90 중량%의 판형 무기물 입자를 포함할 수도 있다. 후자의 경우에는 다공성층의 무기물 입자로서 구형 무기물 입자를 더 포함할 수 있다.

[0046] 상기 판형 무기물 입자의 비제한적인 예로는 알루미나, 실리카, 지르코니아, 이산화티타늄, 마그네시아, 세리아, 산화이트륨, 산화아연, 산화철, 바륨 티타늄 산화물, 알루미나-실리카 복합산화물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 구형 무기물 입자의 비제한적인 예로는 유전율 상수가 5 이상 상세하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0048] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3(PZT)$, $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3(PLZT)$, $PB(Mg_3Nb_{2/3})O_3-PbTiO_3(PMN-PT)$, 하프니아($HfO_2$), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, SiC ,AlO(OH), $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[0049] 또한, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0<x<2$, $0<y<1$, $0<z<3$), $14Li_2O-9Al_2O_3-38TiO_2-39P_2O_5$ 등과 같은 $(LiAlTiP)_xO_y$ 계열 글래스(glass) ($0<x<4$, $0<y<13$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0<x<2$, $0<y<3$), $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 등과 같은 리튬게르마니움티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, $0<x<4$, $0<y<1$, $0<z<1$, $0<w<5$), 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($Li_xSi_yS_z$, $0<x<3$, $0<y<2$, $0<z<4$), $LiI-Li_2S-P_2S_5$ 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($Li_xP_yS_z$, $0<x<3$, $0<y<3$, $0<z<7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[0050] 상기 판형 무기물 입자의 애스펙트비가 5 내지 100, 상세하게는 50 내지 100일 수 있다. 상기 판형 무기물 입자의 애스펙트비가 5보다 작으면 구형의 무기물만을 사용한 경우에 비하여 효과가 없고, 100보다 크면 무기물 입자의 표면 돌출 등의 분리막 표면 품질이 떨어지는 문제가 있다.

[0051] 상기 구형 무기물 입자의 애스펙트비가 1 내지 2, 상세하게는 1 내지 1.5일 수 있다.

[0052] 여기서, 애스펙트비라 함은, 무기물 입자의 긴 축 방향 길이와 짧은축 방향 길이의 비(긴 축 방향 길이/짧은축 방향 길이)의 평균값을 의미한다.

[0053] 상기 애스펙트비, 즉 상기 무기물 입자의 상기의 긴 축 방향 길이와 짧은축 방향 길이의 비의 평균값은 예를 들면 주사형 전자현미경(SEM)에 의해 촬영한 화상을 화상 해석함으로써 구할 수 있다. 또한 무기물 입자의 상기의 애스펙트비도 SEM에 의해 촬영한 화상을 화상 해석함으로써 구할 수 있다.

[0055] 또한, 도 6에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막(300)은, 다수의 판형 무기물 입자(11), 및 상기 판형 무기물 입자(11)의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 판형 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제1 바인더 고분자(미도시)를 포함하는 다공성층(10); 상기 다공성층의 일면 상에 위치하는 금속층(20); 및 상기 다공성층의 다른 일면에 형성된 세라믹 코팅층(30)을 포함한다.

[0056] 다공성 분리막에 추가로 세라믹 코팅층을 더 포함하는 경우에는, 전지로 제조하였을 때, 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0057] 이를 위하여, 상기 세라믹 코팅층으로는 유전상수가 20 내지 1000인 화합물을 코팅할 수 있으며, 구체적으로 HfO_2, ZrO_2, $BaSrTiO_3$ 또는 $PbLaZrTiO_3$ 등과 같은 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 코팅할 수 있다.

[0058] 상기 무기물 입자는 바인더(제2 바인더 고분자)와 혼합되어 균일하게 코팅층에 분산될 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 분리막에 있어서, 사용되는 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자로는 유리전이 온도(glass transition temperature, Tg) 가 -200 내지 200℃인 고분자를 사용할 수 있는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 분리막의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0061] 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 다공성 분리막의 기계적 물성 저하 방지에 기여한다.

[0062] 또한, 상기 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 상기 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것을 사용할 수 있다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상일 수 있다. 전술한 기능 이외에, 상기 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겔화됨으로써 높은 전해액 팽윤도(degree of swelling)를 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 바인더 고분자의 용해도 지수, 즉 힐더브랜드 용해도 지수(Hildebrand solubility parameter)는 15 내지 45 $MPa^{1/2}$ 또는 15 내지 25 $MPa^{1/2}$ 및 30 내지 45 $MPa^{1/2}$ 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들이 더 사용될 수 있다.

[0064] 상기 용해도 지수가 15 $MPa^{1/2}$ 미만 및 45 $MPa^{1/2}$를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 팽윤(swelling)되기 어려울 수 있기 때문이다.

[0065] 상기 다공성 분리막에서는 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자에 의해 서로 결착되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성한다.

[0066] 즉, 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결착된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 예를 들어, 제1 바인더 고분자와 제2바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키고 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 기공은 무기물 입자들 간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기물 입자들에 의한 충진 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간이다.

[0067] 이러한 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자로는 전술한 중량평균분자량을 만족하고, 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 적용이 가능하면, 그 일 예로는 각각 독립적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-cohexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리이미드(polyimide), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 또한, 상기 다공성층의 전체 중량에 대한 제1 바인더 고분자의 중량은 0.1 내지 30 중량%이고, 상세하게는 0.3 내지 25 중량%, 더 상세하게는 0.5 내지 20 중량%일 수 있다.

[0069] 또한, 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대한 제2 바인더 고분자의 중량은 0.1 내지 30 중량%이고, 상세하게는

0.3 내지 25 중량%, 더 상세하게는 0.5 내지 20 중량%일 수 있다.

[0070] 상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량이 각각 이러한 범위를 만족하는 경우, 형성되는 다공성 분리막의 기공에 과량의 바인더 고분자 존재하게 되어 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제를 방지할 수 있고, 다공성 분리막의 제조 단계 또는 이러한 다공성 분리막을 구비한 전기화학소자의 보관이나 작동 중에 무기물 입자가 탈리되지 않고 바인더 고분자에 의해 안정적으로 고정될 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 분리막은 전술한 무기물 입자 및 바인더 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0073] 상기 첨가제로는, 당해 업계에서 사용하는 통상의 첨가제들을 사용할 수 있다.

[0075] 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막은, 먼저 판형 무기물 입자 및 제1 바인더 고분자를 구비하는, 베이스층 조성물을 준비하고, 이러한 조성물을 이형성 기재의 일면에 도포하고, 이를 건조한 후 상기 이형성 기재를 제거하여 제조될 수 있다. 또는 상기 다공성 분리막 형성용 조성물을 직접 양극이나 음극과 같은 전극층의 일면에 도포하고, 이를 건조함으로써 바로 전극층에 결합된 전극-다공성층의 복합체로 제조될 수 있다.

[0076] 먼저, 베이스층 조성물은, 제1 바인더 고분자를 용매에 용해시킨 다음 판형무기물 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 제조할 수 있다. 판형 무기물 입자들은 미리 소정의 평균입경을 갖도록 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 또는 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가한 후 무기물 입자를 볼밀법 등을 이용하여 소정의 평균입경을 갖도록 제어하면서 파쇄하여 분산시킬 수도 있다.

[0077] 상기 베이스층 조성물을 상기 이형성 기재 또는 전극층에 코팅하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 슬랏 코팅, 코마 코팅, 커튼 코팅, 마이크로 그라비아 코팅, 스핀 코팅, 롤 코팅, 또는 딥 코팅 방법 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0078] 슬랏 코팅은 슬랏 다이를 통해 공급된 조성물이 기재의 전면에 도포되는 방식으로 정량 펌프에서 공급되는 유량에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하다. 또한 딥 코팅은 조성물이 들어있는 탱크에 기재를 침지하여 코팅하는 방법으로, 조성물의 농도 및 조성물 탱크에서 기재를 꺼내는 속도에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하며 보다 정확한 코팅 두께 제어를 위해 침지 후 메이어바 등을 통해 후계량할 수 있다.

[0079] 이렇게 다공성 분리막 형성용 조성물이 코팅된 이형성 기재를 오븐과 같은 건조기를 이용하여 예를 들어 90 내지 150℃의 온도에서 건조하고, 이후 이형성 기재를 제거함으로써 다공성층을 준비하게 된다. 이러한 이형성 기재로는 유리판, 폴리에틸렌계 필름, 폴리에스테르계 필름 등을 사용할 수 있으며, 여기에 제한되지는 않는다. 선택적으로 상기 이형성 기재의 표면은 코로나 처리 (예를 들어 0.5 ~1.5kV의 전압으로 10 내지 30초 동안 처리) 등으로 표면 개질을 할 수 도 있다.

[0080] 또는 베이스층 조성물을 전극층에 직접 코팅한 경우에는 이를 동일한 방법으로 건조하여 전극층에 결합된 전극-다공성층의 복합체로 제조될 수 있다.

[0081] 상기 방식으로 코팅되어 형성된 다공성층의 코팅 두께는 5 내지 20㎛, 상세하게는 5 내지 20 ㎛일 수 있다.

[0082] 다음으로, 준비된 다공성층의 적어도 일면 상에 다공성 코팅층 조성물을 코팅하여 건조한 후 금속층와 세라믹 코팅층을 추가로 형성할 수 있다.

[0083] 상기 세라믹 코팅층은 제2 바인더 고분자를 용매에 용해시킨 다음 무기물 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 제조할 수 있고, 그 외 방법은 베이스층 조성물을 제조하는 방법이 동일하게 적용될 수 있다. 상기 방식으로 코팅되어 형성된 세라믹 코팅층의 코팅 두께는 5 내지 20㎛, 상세하게는 1 내지 5 ㎛일 수 있다.

[0084] 본 발명에서 공극률은 PMI사의 Capillary flow porometer 장치를 이용하여 측정하였다.

[0085] 상기 금속층은 evaporation 또는 sputter 공정을 통하여, Al, In, Au, Ni, Mg 등과 같이 Li diffusion barrier가 낮은 금속을 형성할 수 있다. 상기 방식으로 코팅되어 형성된 금속층의 코팅 두께는 0.01 내지 1㎛일 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성층 중에서의 판형 무기물 입자의 존재 형태는 평판면이 다공성층의 면에

대해서 거의 평행인 것이 바람직하다.

[0088] **리튬 이차전지**

[0089] 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터가 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막이다.

[0090] 상기 리튬 이차 전지는 음극 내에 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함할 수 있다.

[0091] 또한, 상기 음극과 상기 다공성 분리막의 금속층이 서로 맞닿는 것일 수 있다.

[0093] 본 발명의 다공성 분리막은 전기화학소자에 사용될 수 있으며, 상기 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

[0094] 본 발명의 다공성 분리막과 함께 적용될 양극과 음극의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결착된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0095] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^-와 같은 구조의 염으로서, A^+는 Li^+, Na^+, K^+와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^-는 PF_6^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, AsF_6^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0096] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종단계 등에서 적용될 수 있다.

[0098] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0100] **실시예**

[0101] **[실시예 1]**

[0102] <다공성 분리막의 제조>

[0103] PVdF-HFP 고분자 바인더(Arkema사 LBG Grade)와 무기 입자(알루미나, 티세라사 NW-710 Grade, aspect ratio=67)를 2:8 비율로 혼합한 후 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 고형분 농도 40%로 혼합하여 코팅용액을 준

비하였다.

[0104] 표면이 0.7Kw의 세기의 코로나로 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름 (SKC사 RX12G 50㎛) 위에, 상기 준비된 코팅용액을 어플리케이터(Applicator)로 코팅한 후 Mathis 오븐에서 130℃에서 5분간 건조하여 100㎛ 두께의 다공성 분리막이 코팅된 PET 필름을 제조하였다.

[0105] 상기 다공성 분리막이 코팅된 PET필름을 Roll press 장비(Calendering machine, CIS사 CLP-2025H)에서 압연하여 다공성 분리막의 두께를 20㎛로 제조한 후 PET 필름을 박리하였다.

[0106] 이 후, 상기 다공성 분리막의 일면에 Novellus社 Sputtering Systems을 사용하여, Ar 가스 분위기에서 10 mTorr의 진공도 및 1 kV의 조건으로 0.5㎛의 알루미늄 금속층을 형성하였다.

[0108] <리튬 이차전지의 제조>

[0109] 양극 활물질로서 기능하는 LiCoO2를 96.7중량부, 도전제로서 기능하는 그래파이트를 1.3중량부, 결합제로서 기능하는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 2.0중량부 혼합해서, 양극 합제를 조제했다. 얻어진 양극 합제를 용매로서 기능하는 1-메틸-2-피롤리돈에 분산시키는 것에 의해, 양극 합제 슬러리를 조제했다. 이 슬러리를 두께 20 ㎛의 알루미늄 호일의 양면에 각각 코팅, 건조, 및 압착하여 양극을 제조하였다.

[0110] 음극으로서 구리 호일 집전체 상에 100% Li 금속층이 20㎛ 두께로 형성된 Li금속 전극(일본 Honzo사)을 사용하였다.

[0111] 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸 카보네이트(DEC), 및 디메틸카보네이트(DMC)를 1:2:1(부피비)의 조성으로 혼합된 유기 용매에 LiPF6를 1.0M의 농도가 되도록 용해시키고, 유기용매 100 중량부에 대해서 2 중량부의 비닐렌카보네이트를 용해시켜 비수 전해액을 제조하였다.

[0112] 상기에서 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 분리막이 개재되도록 하고, 상기 전해액을 주입하여 코인-셀 형태의 리튬 이차전지를 제조하였다. 이 때, 상기 다공성 분리막의 금속층이 음극과 서로 맞닿게 개재하였다.

[0114] **[실시예 2]**

[0115] PVdF-HFP 고분자 바인더(Arkema사 LBG Grade)와 $BaSrTiO_3$를 1:9 비율로 혼합한 후 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매에 고형분 농도 20 wt%로 혼합하여 코팅용액을 준비하였다. 상기 코팅용액을 상기 실시예 1에서 제조한 다공성 분리막의 표면 중 금속층이 형성되지 않은 다른 일면에 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅하여 다공성 분리막을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다

[0117] **[비교예 1]**

[0118] PVdF-HFP 고분자 바인더(Arkema사 LBG Grade)와 무기 입자(알루미나, 티세라사 NW-710 Grade)를 1:9 비율로 혼합하고, 금속층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0120] **[비교예 2]**

[0121] 다공성 분리막으로 Optodot사의 CSP20 제품을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0123] **[비교예 3]**

[0124] 금속층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0126] **실험예 1: 전지의 수명 특성 분석**

[0127] 피앤이솔루션 (PNE SOLUTION)사의 Small Cell cycler 장치를 이용하여, 충전은 0.2C의 정전류(CC)로 4.25V가 될 때까지 CC충전하고, 이후 4.25V의 정전압(CV)으로 1C 대비 5%의 전류 컷-오프(Cut-off)로 1회 충전을 하고, 이후, 0.5C의 정전류로 3V가 될 때까지 방전하여 이를 1 사이클로 하고, 이러한 사이클을 반복 진행하였다.

[0128] 상기 사이클 특성에 따른 사이클 성능과, 0.2C 대비 2C 방전용량을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0129]

	0.2C 대비 2C 방전용량(%)	사이클 성능 (capacity retention under 90%)
실시예 1	91%	38 cycle
실시예 2	96%	46 cycle
비교예 1	91%	30 cycle
비교예 2	91%	20 cycle
비교예 3	91%	27 cycle

[0130] 표 1을 참조하면, 비교예 1 내지 3의 다공성 무기 분리막을 적용한 결과는 30 사이클 이전에 페이딩(fading)이 시작되는 데 반해, 실시예 1 내지 2의 다공성 분리막은 이 보다 더 긴 사이클에서도 안정된 방전 용량을 나타내며, 0.2C 대비 2C 방전용량 역시 더 우수하다는 것을 알 수 있었다. 이는 실시예 1 내지 2의 다공성 분리막이 리튬 덴드라이트 성장을 억제하는 특성이 우수한 결과로 분석된다.

[0132] **실험예 2: 분리막의 고온 안정성 분석**

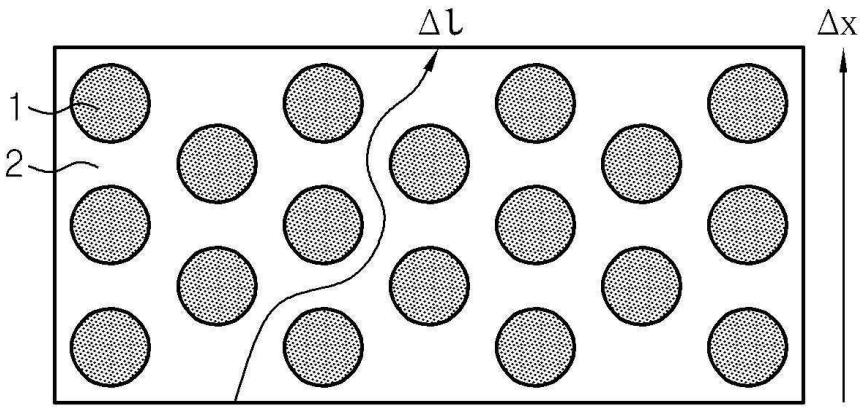
[0133] Convection oven을 사용하여 150도 온도에서 분리막을 30분 동안 노출 시켜서 노출 전후의 분리막 면적을 측정하여 수축율을 계산하는 방법으로 분리막의 고온안정성을 살펴보았다.

[0134] 그 결과, 실시예 1의 경우 면적대비 8%의 수축이 일어나고, 실시예 2의 경우 5%의 수축이 일어났다. 이에 비하여, 비교예 1은 6%의 수축이, 비교예 2는 80%의 수축이, 비교예 3은 10%의 수축이 일어났다. 이는 실시예 1 내지 2의 다공성 분리막 표면에 코팅된 무기물 입자 및 금속 층으로 인해 고온 안정성이 향상된 것으로 판단된다.

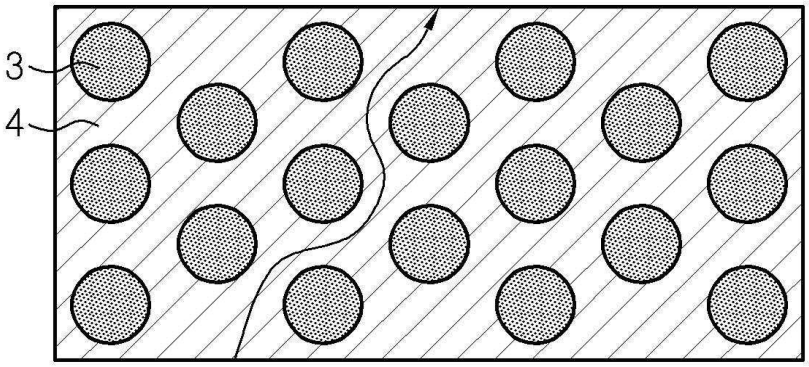
[0136] 본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 모두 본 발명의 영역에 속하는 것이며, 본 발명의 구체적인 보호 범위는 첨부된 특허청구범위에 의하여 명확해질 것이다.

도면

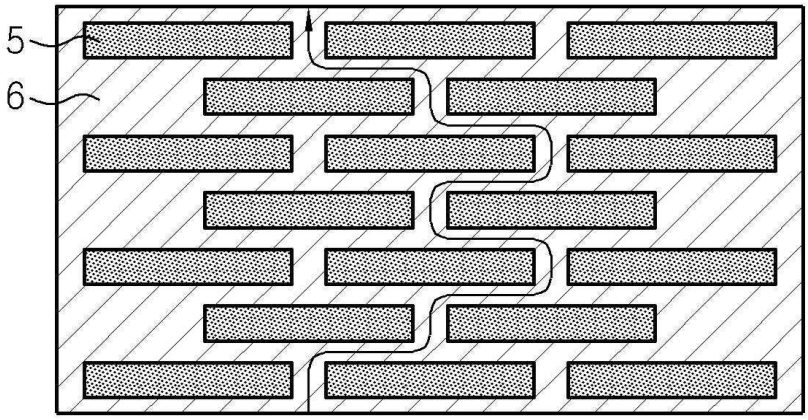
도면1



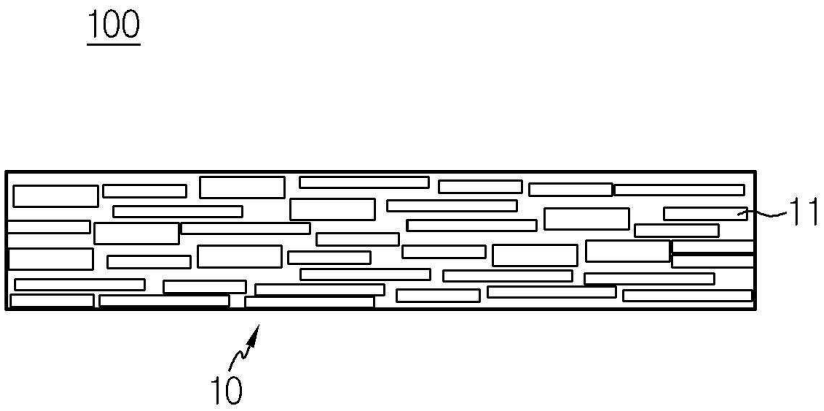
도면2



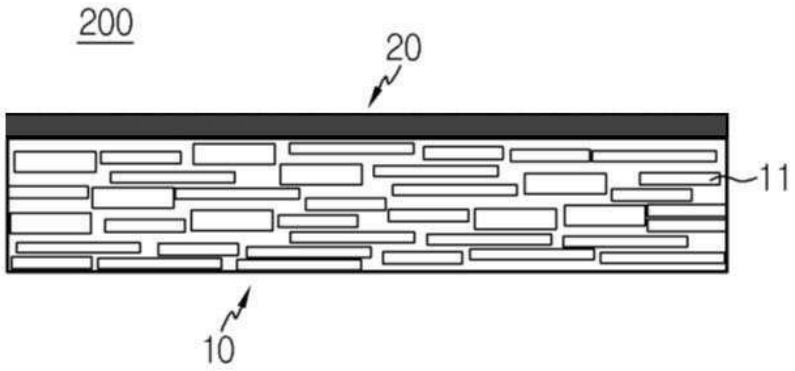
도면3



도면4



도면5



도면6

