



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월10일
(11) 등록번호 10-1694473
(24) 등록일자 2017년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0026771
(22) 출원일자 2015년02월25일
심사청구일자 2015년02월25일
(65) 공개번호 10-2016-0026626
(43) 공개일자 2016년03월09일
(30) 우선권주장
1020140113361 2014년08월28일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
US20130040102 A1*
US20130130120 A1
US20110045349 A1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
한국과학기술원
대전광역시 유성구 대학로 291(구성동)
(72) 발명자
한성재
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
송현식
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 항

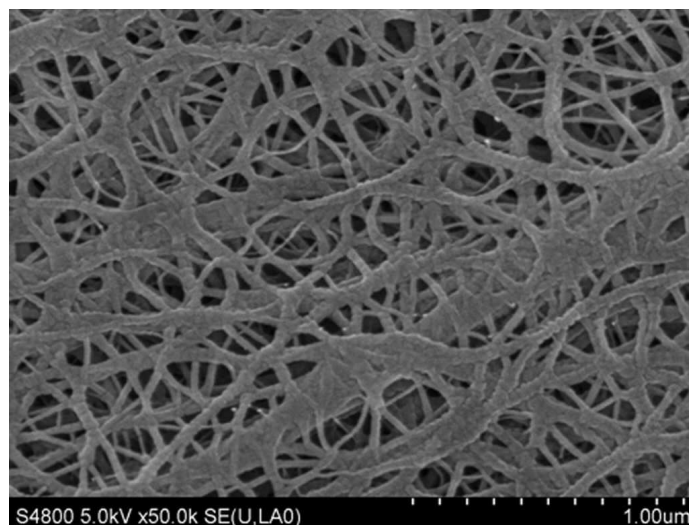
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 이차 전지용 분리막의 제조 방법 및 그 분리막

(57) 요약

본 발명은 이차 전지용 분리막의 제조 방법 및 그로부터 제조된 분리막에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하여 기계적 강도가 향상된 분리막을 제조하는 방법 및 그 분리막에 대한 것이다. 본원 발명에 따른 분리막 제조 방법은 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition; iCVD)를 이용하므로 이차 전지의 분리막용 다공성 기재에 고열 공정에 의한 손상을 주지 않으면서도 인장 강도 등 기계적 강도가 우수한 이차 전지용 분리막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 제조 방법은 분리막의 피브릴을 미세하게 코팅하는 것이므로 포어 구조에 영향을 주지 않아 분리막의 성능을 저하시키지 않는다. 본원 발명에 따른 방법에 의해서 제조된 분리막은 다공성 구조를 유지하면서도 기계적 강도가 우수한 효과가 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)

H01M 2/145 (2013.01)

H01M 2/1653 (2013.01)

(72) 발명자

임성갑

대전광역시 유성구 대학로 291, A-1301(구성동, 외
국인교수아파트)

유영민

서울특별시 송파구 잠전로9길 15, 202호(잠실동)

박관용

서울특별시 은평구 진관2로 67, 207동 108호(진관
동, 은평뉴타운우물골아파트)

박현아

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

전기 화학 소자의 분리막용 다공성 기재 및; 상기 다공성 기재의 표면 및/또는 상기 다공성 기재에 존재하는 피브릴 표면의 전부 또는 적어도 일부를 피복하는 고분자 박막;을 포함하며, 상기 고분자 박막은 개시 화학 기상 증착법(initiate chemical vapor deposition; iCVD)에 의해 상기 고분자 박막이 가교된 형태로 증착되어 형성된 것이며, 상기 고분자 박막의 접촉각은 20° 내지 60° 이고, 이온 전도도가 0.72 내지 $0.92 \text{ S/cm} \times 10E-3$ 인 것을 특징으로 하는 것인 이차 전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분리막의 통기도는 $50\text{sec}/100\text{cc}$ 내지 $700\text{sec}/100\text{cc}$ 인 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 필름이며, 상기 고분자 박막의 접촉각은 폴리올레핀계 다공성 필름의 접촉각 보다 낮은 것을 특징으로 하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 박막은 비닐기(vinyl group)을 2개 이상 포함하는 화합물로 이루어진 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 비닐기를 2개 이상 포함하는 화합물은 화합물은 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜이아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하는 다공성 필름 또는 부직포 기재인 것을 특징으로 하는 것인, 이차 전지용 분리막.

청구항 8

삭제

청구항 9

(S10) 이차 전지의 분리막용 다공성 기재를 준비하는 단계; 및

(S20) 개시 화학 기상 증착법을 이용하여 상기 다공성 기재의 피브릴의 표면에 고분자 박막을 형성하는 단계;를 포함하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법이며, 여기에서, 상기 분리막은 제1항에 따른 것으로서 상기 분리막은 접촉각이 20° 내지 60° 이고, 이온 전도도가 0.72 내지 $0.92 \text{ S/cm} \times 10E-3$ 인 것을 특징으로 하며, 상기 (S20) 단계는 반응기 내 기관의 온도를 20°C 내지 50°C 로 유지하고 반응기 내 챔버의 압력을 150mTorr 내지 350mTorr 로 유지하면서 수행되는 것을 특징으로 하는 것인 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 (S20) 단계는 10분 내지 120분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 것인, 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 (S20)는 반응기 내 기관의 온도를 20°C 내지 50°C , 챔버의 압력을 150 mTorr 내지 350 mTorr 로 유지하면서 10분 내지 120분 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

청구항 14

음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 제1항, 제2항, 제4항, 제5항, 제6항 또는 제7항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 것인, 리튬 이온 이차 전지.

청구항 15

제14항에 따른 리튬 이온 이차 전지를 단위 전지로 포함하는 전지팩.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 이차 전지용 분리막의 제조 방법 및 그로부터 제조된 분리막에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하여 기계적 강도가 향상된 분리막을 제조하는 방법 및 그 분리막에 대한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 전지는 양극/음극/분리막/전해액을 기본으로 구성되어 화학에너지와 전기에너지가 가역적으로 변환되면서 충방전이 가능한 에너지 밀도가 높은 에너지 저장체로, 휴대폰, 노트북 등의 소형 전자 장비에 폭넓게 사용된다. 최근에는 환경문제, 고유가, 에너지 효율 및 저장을 위한 대응으로 복합 전기 자동차(전기 자동차(hybrid electric vehicles, HEV), 플러그 전기 자동차(Plug-in EV), 전기자전거(e-bike) 및 에너지 저장 시스템(Energy storage system, ESS)으로의 응용이 급속히 확대되고 있다.
- [0003] 리튬이온이차전지는 분리막에 의해 절연화되어 있는 안정한 전기화학소자이지만, 내부 또는 외부의 전지이상 현상이나 충격에 의해 양극과 음극의 단락이 발생되어 발열 및 폭발 가능성이 있으므로 절연체로서의 분리막의 열적/화학적 안전성 확보는 가장 중요하게 고려되어야 할 사항이다.
- [0004] 리튬이차전지에서 상업적으로 많이 이용되는 폴리올레핀 계열의 분리막은 양극과 음극의 전기적인 단락을 방지하면서 리튬 이온의 이동 통로가 되는 기공을 제공하는 기능을 하는 다공성 필름으로, 상업적으로는 폴리올레핀 계열의 분리막이 널리 이용되고 있다. 폴리올레핀계 다공성 분리막은 근본적으로 100℃ 이상의 내부 또는 외부 자극에 의해 전지가 고온으로 상승하는 경우, 분리막의 수축 또는 용융 등과 같은 부피변화를 피할 수 없게 되고, 이로 인한 양극/음극간의 전기적인 단락으로 인한 폭발 등이 발생될 수 있다. 또한, 전지 내부에서 덴드라이트 성장(dendrite growth)에 기인하여 분리막이 파열되는 경우 또한 내부 단락으로 인한 전지 폭발을 유도할 수 있는 문제도 있다. 따라서 우수한 전지 특성을 확보하기 위해 기계적 강도가 향상된 새로운 분리막의 제조 방법이 요청된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본원 발명은 전해액에 대한 우수한 젖음성 및 이온의 높은 이동도 특성을 확보하기 위해 다공성 구조를 유지하면서 기계적 강도가 향상된 이차 전지용 분리막을 제조하는 방법 및 그 방법에 의해 제조된 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본원 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 신규의 이차 전지용 분리막을 제공한다. 상기 분리막은 전기 화학 소자의 분리막용 다공성 기재 및; 상기 다공성 기재의 표면 및/또는 상기 다공성 기재에 존재하는 피브릴 표면의 전부 또는 적어도 일부를 피복하는 고분자 박막;을 포함하며, 상기 고분자 박막은 개시 화학 기상 증착법(initiate chemical vapor deposition; iCVD)에 형성된다.
- [0007] 상기 분리막의 통기도는 50sec/100cc 내지 700sec/100cc이다.
- [0008] 상기 고분자 박막은 상기 다공성 기재의 접촉각 보다 낮은 접촉각을 갖는다.
- [0009] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 필름이며, 상기 고분자 박막의 접촉각은 폴리올레핀계 다공성 필름의 접촉각 보다 낮다.
- [0010] 상기 고분자 박막은 비닐기(vinyl group)을 2개 이상 포함하는 화합물로 이루어질 수 있다.
- [0011] 상기 비닐기를 2개 이상 포함하는 화합물은 화합물은 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜이아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산으로 구성된 군에서 선택될 수 있다.
- [0012] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하는 다공성 필름 또는 부직포 기재일 수 있다.

- [0013] 상기 고분자 박막의 접촉각은 20° 내지 95° 의 범위 내에 있을 수 있다.
- [0014] 또한, 본원 발명은 하기 단계를 포함하는 개시 화학 기상 증착법(iCVD)을 이용한 이차 전지용 분리막의 제조 방법을 제공한다:
- [0015] (S10) 이차 전지의 분리막용 다공성 기재를 준비하는 단계; (S20) 개시 화학 기상 증착법을 이용하여 상기 다공성 기재의 피브릴의 표면에 고분자 박막을 형성하는 단계.
- [0016] 상기 (S20) 단계는 반응기 내 기관의 온도를 20°C 내지 50°C 로 유지하면서 수행할 수 있다.
- [0017] 상기 (S20) 단계는 반응기 내 챔버의 압력을 150mTorr 내지 350mTorr로 유지하면서 수행할 수 있다.
- [0018] 상기 (S20) 단계는 10분 내지 120분 동안 수행될 수 있다.
- [0019] 상기 (S20)는 반응기 내 기관의 온도를 20°C 내지 50°C , 챔버의 압력을 150 mTorr 내지 350 mTorr로 유지하면서 10분 내지 120분 동안 수행할 수 있다.
- [0020] 또한, 본원 발명은 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 전술한 특징을 갖는 분리막이다.
- [0021] 또한, 본원 발명은 상기 리튬 이온 이차 전지를 단위 전지로 포함하는 전지팩을 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본원 발명에 따른 분리막 제조 방법은 개시 화학 기상 증착법(initiated chemical vapor deposition: iCVD)를 이용하므로 이차 전지의 분리막용 다공성 기재에 고열 공정에 의한 손상을 주지 않으면서도 인장 강도 등 기계적 강도가 우수한 이차 전지용 분리막을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에 의한 제조 방법은 분리막의 피브릴을 미세하게 코팅하는 것이므로 포어 구조에 영향을 주지 않아 분리막의 성능을 저하시키지 않는다. 본원 발명에 따른 방법에 의해서 제조된 분리막은 다공성 구조를 유지하면서도 기계적 강도가 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.
- 도 1은 본원 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 공정 흐름도이다.
- 도 2는 본원 발명의 제조예 1에 따른 다공성 기재를 나타낸 사진이다.
- 도 3은 본원 발명의 실시예 1에 따른 분리막을 나타낸 사진이다.
- 도 4는 본원 발명의 실시예 2에 따른 분리막을 나타낸 사진이다.
- 도 5는 본원 발명에 따른 분리막을 채용하여 제조된 전지의 용량 보유율 테스트 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 6은 본원 발명에 따른 분리막을 채용하여 제조된 전지의 저항 증가율 테스트 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 7은 본원 발명의 제조예 1의 다공성 기재 및 실시예 1에 따른 분리막에 대한 접촉각 테스트 결과를 도시한 것이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1에 따른 분리막에서 증착에 의해 고분자 박막이 형성된 것을 확인하는 FT-IR 및 XPS 피크를 나타낸 것이다.
- 도 9는 본원 발명의 제조예 및 실시예에 따른 분리막을 구비한 전지의 전압 프로파일을 측정하여 도시한 그래프이다.
- 도 10은 본원 발명의 제조예 및 실시예에 따른 분리막을 구비한 전지의 레이트 특성을 측정하여 도시한 그래프이다.

도 11은 본원 발명의 제조에 및 실시예에 따른 분리막을 구비한 전지의 임피던스 테스트 결과를 측정하여 나타낸 것이다.

도 12는 제조에 및 실시예에 따른 분리막의 SEM 사진을 도시한 것으로서 특히 실시예 3의 경우 70 사이클 이후의 분리막을 상태를 나타내었다.

도 13은 실시예 2 및 실시예 3의 분리막의 FT-IR 및 XPS 그래프를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0025] 본원 발명은 이차 전지의 분리막용 다공성 기재에 개시 기상 화학 증착법(initiated chemical vapor deposition, iCVD)을 이용하여 고분자 박막을 형성함으로써 기계적 물성이 향상된 이차 전지용 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 본원 발명에 있어서 상기 고분자 박막은 기재를 이루는 피브릴의 표면을 피복하는 형태로 형성된다. 따라서, 상기 다공성 기재의 기공을 폐쇄하지 않아 기재의 다공성 구조가 유지된다. 또한, 본원 발명의 일 실시양태에 따르면 상기 고분자 박막으로는 분리막의 수축을 개선하기 위해 가교된 형태로 증착되는 고분자를 사용하기 때문에 인장강도 등 기계적 물성이 향상되는 효과가 있다.

[0026] 도 1은 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 이차 전지용 다공성 분리막을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 공정 흐름도이다. 상기 도면에 따르면 본원 발명의 다공성 분리막 제조 방법은 다공성 기재를 준비하는 단계(S10); 및 상기 다공성 기재의 표면 및/또는 상기 다공성 기재의 피브릴의 표면에 iCVD 공정을 이용하여 고분자 박막을 형성하는 단계(S20);를 포함하여 이루어진다.

[0027] 이하 도 1에 개시된 공정 순서도를 참조하여 본원 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[0028] 우선, 이차 전지의 분리막용으로 사용될 수 있는 다공성 기재를 준비한다(S10). 상기 다공성 기재는 음극 및 양극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 전기화학소자의 분리막으로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다. 이러한 다공성 기재로는, 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르술폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌 중 적어도 어느 하나로 형성된 다공성 기재 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다. 예를 들어, 상기 폴리올레핀계 고분자 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(프로필렌 단독 중합체), 폴리프로필렌 랜덤 공중합체, 폴리1-부텐, 폴리4-메틸-1-펜텐, 에틸렌·프로필렌 랜덤 공중합체, 에틸렌·1-부텐 랜덤 공중합체, 프로필렌·1-부텐 랜덤 공중합체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 이들 올레핀계 고분자 수지는 1종을 단독으로 사용하거나 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 상기 다공성 기재로는 상기 고분자 수지를 이용하여 시트 형태로 성형된 다공성 막(membrane)이나 부직포 형태를 모두 사용할 수 있다.

[0029] 본원 발명에 있어서, 상기 다공성 기재의 두께는 5 내지 50 μm 일 수 있다. 다공성 기재의 범위가 특별히 기술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 기술한 하한보다 지나치게 얇은 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다. 한편, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 μm 내지 50 μm 및 10% 내지 95%의 범위 내일 수 있다.

[0030] 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기재는 습식 방법에 의해서 제조된 폴리에틸렌계 다

공성 기재로 이루어진 분리막일 수 있다. 습식 분리막 제조 방법은, 예를 들어, 폴리올레핀계 수지, 예를 들어 폴리에틸렌과 기공 형성을 위한 기공 형성제인 액상 탄화수소 또는 다른 저분자량 물질을 고온에서 용융 혼합하고 사출에 의해 시트를 형성하며, 용매를 추출한 후 연신 공정이 수행되며, 상기 연신에 의해 사출된 시트에 피브릴이 형성되고 피브릴과 피브릴 사이에 미세 기공이 존재한다. 도 2는 본원 발명의 실시예 1에서 제조된 다공성 기재의 SEM 이미지인 것으로 상기 다공성 기재가 피브릴에 의한 다공성 구조를 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0031] 리튬 이온 이차 전지의 안전성 확보를 위해서 분리막은 전극의 단락을 방지하기 위해 높은 기계적 강도와 인장 신율을 그리고 낮은 고온 수축율이 요구된다. 습식 방법에 의해 제조된 폴리에틸렌 분리막의 기계적 강도는 고분자의 분자량과 연신 배율 및 조건에 의해서 결정되는데, 일반적으로 연신 배율을 높여서 강도를 증가시키면 인장 신율이 감소하여 단락의 위험이 증가한다. 또한, 폴리에틸렌 분리막은 용융 온도(T_m)가 약 135℃임을 고려하여 110℃ 내지 130℃ 사이에서 연신이 이루어지게 되는데, 이러한 조건에서 제조된 분리막은 고온에서 수축이 일어나게 된다. 따라서, 분리막의 고온 안전성 확보를 위해서는 고온 수축율을 최소화할 필요가 있다. 본원 발명에 따른 분리막은 iCVD 법에 의해 고내열성 박막으로 피복되므로 상기과 같은 문제가 현저히 감소될 수 있다.

[0032] 다음으로 상기 다공성 기재의 표면 및/또는 상기 다공성 기재의 피브릴 표면에 iCVD 공정을 이용하여 고분자 박막을 형성한다(S20).

[0033] 본원 발명의 일 실시양태에 따르면 상기 고분자 박막은 상기 다공성 기재의 피브릴의 표면을 전부 또는 적어도 일부 피복하는 형태로 형성된다. 즉, 상기 고분자 박막은 다공성 기재의 표면상에 시트 형상의 박막으로 형성되는 것이 아니라 다공성 기재를 이루는 피브릴의 표면에 기상 증착되어 피브릴을 피복하는 형태로 형성되므로 다공성 기재의 기공 구조가 유지된다. 또한, 모노머의 기상 증착에 의한 것이므로 상기 피브릴이 상기 기재의 표면부에 가까이 위치할수록 모노머와 접촉할 수 있는 빈도가 증가되어 피복되는 표면의 비율(피복율)이 증가하며 반대로 피브릴이 기재의 중심부에 위치할수록 피브릴과 모노머가 접촉할 수 있는 빈도가 낮으므로 피복율이 낮아진다. 또한, 상기 피브릴이 상기 기재의 표면부에 가까이 위치할수록 모노머와 접촉할 수 있는 빈도가 증가되어 피복되는 고분자 박막의 두께가 두꺼우며 반대로 피브릴이 기재의 중심부에 위치할수록 피브릴과 모노머가 접촉할 수 있는 빈도가 낮아져 피복되는 고분자 박막의 두께가 기재의 표면부에 비해 상대적으로 얇다.

[0034] 도 3 및 도 4는 각각 본원 발명의 실시예 1 및 2에서 제조된 분리막의 SEM 이미지를 도시한 것이다. 상기 도면에서와 같이 고분자 박막이 다공성 기재의 피브릴 표면을 피복하는 형태로 형성되어 분리막의 미세 다공이 유지되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0035] 본 발명에서 이용되는 개시 화학 기상 증착법(iCVD)은 기상의 개시제(initiator)를 라디칼(radical)로 분해하여 단량체의 중합을 일으키는 장치이다. 개시제로는 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같은 과산화물(peroxide)이 주로 사용되는데, 이 물질은 110℃ 정도의 끓는점을 갖는 휘발성 물질로서, 약 150℃ 전후에서 열분해를 하게 된다. 상기 개시제로 tert-butyl peroxide(TBPO)와 같이 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하는 것 말고도, UV와 같은 빛에 의해서도 분해되어 라디칼을 형성하는 벤조페논(benzophenone) 등을 이용할 수도 있다.

[0036] iCVD 공정은 가열된 필라멘트 열원이나 UV 등의 에너지 공급으로 박막의 증착이 일어난다. 특히 iCVD 공정은 180℃에서 350℃사이의 낮은 필라멘트 온도에서 공정이 이루어지며, 고분자 박막이 증착되는 기관 표면의 온도가 10~50℃로 낮게 유지될 수 있다. 이런 낮은 기관의 표면 온도에 인해 상기(S10) 단계에서 준비된 다공성 기재에 고열 공정에 따른 열 수축 등 결함의 발생이 방지되는 잇점이 있다. 아울러 50mTorr에서 1000mTorr 사이의 진공상태에서 공정이 이루어지기 때문에 고진공 장비가 필요하지 않으며, 단량체와 개시제의 양은 주입밸브에서 조절된다.

[0037] 상기(S20) 단계의 증착은 상기 기관의 온도를 20℃~50℃, 반응기내 챔버의 압력을 150~350mTorr로 유지하면서 10분 내지 120분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 기관의 온도가 20℃ 미만인 경우에는 박막의 균일도가 저하

되는 단점이 있고, 50℃를 초과할 경우 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 또한, 상기 반응기내 챔버의 압력이 150 mTorr 미만이거나 350 mTorr를 초과할 경우 증착이 이루어지지 않거나 증착속도가 느려지는 문제가 있다. 그리고, 상기 증착시간은 증착 두께와 관련이 있으므로, 증착 시간이 10분 내지 120분을 벗어날 경우 증착 두께가 얇거나 두꺼워지게 되는 문제점이 있다.

[0038] 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 (S20) 단계의 증착은 다공성 기재의 단면 또는 양면에 대해 수행될 수 있으며, 양면에 대해 수행되는 경우는 전술한 조건에 따른 iCVD 공정이 반복하여 수행될 수 있다.

[0039] 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 고분자 박막은 가교된 형태로 증착이 되는 고분자를 사용한다.

[0040] 상기 가교된 형태로 증착되는 고분자는 폴리(V4D4)(poly(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane)), 폴리(EGDMA)(poly(ethylene glycol dimethacrylate)), 폴리(HVDS)(poly(Hexavinylidisiloxane)), 프로파길 메타크릴레이트(Propargyl methacrylate), 글라이시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate), 펜타플루오로페닐 메타크릴레이트(pentafluorophenyl methacrylate), 디메틸아미노에틸 메타크릴레이트(dimethylaminoethyl methacrylate), 디메틸아미노메틸스티렌(dimethylaminomethylstyrene), 퍼퍼릴 메타크릴레이트(furfuryl methacrylate), 폴리(스티렌-alt-말레산 무수물)(poly(styrene-alt-maleic anhydride)), N-이소프로필아크릴라이드(N-isopropylacrylamide(NIPAM)), 알릴아민(Allylamine), 아크릴산(Acrylic acid), 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트(2-hydroxyethyl methacrylate), 트리비닐트리메틸사이클로트리실록산(trivinyltrimethylcyclotrisiloxane), 사이클로헥실 메타크릴레이트(cyclohexyl methacrylate), 이소보닐 아크릴레이트(isobornyl acrylate), 퍼플루오로데실 아크릴레이트(perfluorodecyl acrylate), 비닐피롤리돈(vinyl pyrrolidone), 폴리(에틸렌 글리콜)(poly(ethylene glycol)) 메타크릴레이트(methacrylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 분리막의 수축을 개선 효과를 높이기 위해 상기 고분자는 폴리(V4D4)(poly(1,3,5,7-tetravinyl-1,3,5,7-tetramethylcyclotetrasiloxane)), 폴리(EGDMA)(poly(ethylene glycol dimethacrylate)), 폴리(HVDS)(poly(Hexavinylidisiloxane))에서 선택된 1종 이상인 것이다.

[0041] 또한, 상기 가교된 형태로 증착되는 고분자는 단량체에 비닐기(vinyl group)을 2개 이상 포함하는 화합물로 이루어진 것이다. 상기 비닐기를 2개 이상 포함하는 화합물은 비제한적인 예로, 2,4,6,8-테트라메틸-2,4,6,8-테트라비닐시클로테트라실록산, 1,3,5-트리메틸-1,3,5-트리비닐시클로트리실록산, 디비닐벤젠, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜이아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 및 1,3-디에테닐-1,1,3,3-테트라메틸-디실록산 등을 들 수 있으나 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0042] 가교된 형태의 고분자 사용을 통해 분리막의 기계적 강도가 10% 내지 20% 가량 향상되며, 인장 신율을 유지하면서 인장 강도가 향상된다. 상기 고분자는 가교도가 높을수록 분리막의 기계적 성질 및 고온수축특성 향상에 유리하다. 또한, 박막을 형성한 고분자는 배터리 셀 내에서 전해액에 용해되지 않아야 한다.

[0043] 본원 발명에 있어서, 상기 고분자 박막의 형성으로 전해액에 대한 분리막의 젖음성이 향상될 수 있다. 일반적으로 폴리올레핀계 다공성 기재의 접촉각은 90° 내지 105° 이상인 것이나, 상기 고분자 박막은 접촉각이 20° 내지 95, 바람직하게는 85° 이하, 더욱 바람직하게는 60° 이하인 것이다. 또는 상기 고분자 박막은 전해액에 대한 접촉각이 40° 이하, 바람직하게는 35° 이하인 것이다. 더 바람직하게는 30° 이하인 것이다. 상기 고분자 박막은 상기 다공성 기재가 갖는 접촉각 보다 낮은 접촉각을 갖는 것이거나 상기 다공성 기재가 갖는 전해액 접촉각 보다 낮은 전해액 접촉각을 갖는 것이다.

[0044] 예를 들어, 본원 발명의 실시예 1에서와 같이 HVDS 모노머를 사용하여 분리막을 코팅하는 경우, 분리막의 성능이 향상될 수 있는데, 이는 분리막의 전해액 젖음성(wettability)와 관계된다고 할 수 있다. iCVD를 이용하여 분리막에 박막을 코팅하는 경우 코팅된 폴리머의 소수성(hydrophobicity) 정도에 따라 기본적인 젖음성이 변화하게 된다. 또한, 상기 젖음성 향상은 고분자 수지 코팅으로 인한 모폴로지의 변화에 의해서도 나타날 수 있다. 도 2 및 도 3의 SEM이미지를 통해 분리막 표면의 모폴로지를 확인할 수 있는 바와 같이 코팅에 의해 분리막의 피브릴 표면이 매끈하게 변화하게 되는데, 이러한 경우 전해액과 접촉하는 소수성 성질을 갖는 표면의 면적이

감소하여 젖음성 향상 효과를 가져온다. 도 7은 제조예 1과 실시예 1에서 제조된 분리막 표면에 대해 전해액 접촉각에 대한 실험 결과를 나타낸 것이다. 도 7에서 확인할 수 있는 바와 같이 제조예 1의 미코팅 분리막에서는 전해액 접촉각이 39° 이나 실시예 1의 고분자 박막이 형성된 분리막은 전해액에 대한 접촉각이 34° 로 미코팅 분리막에 비해 더 낮은 것으로 관찰되었다.

[0045] 본원 발명에 있어서, 상기 고분자 박막의 두께는 약 1nm 내지 400nm의 범위에서 형성될 수 있으며 상기 두께는 분리막의 물리/화학적 특성 향상, 기계적 강도 향상 및 다공성 기재의 기공 크기, 분리막이 적용되는 환경 조건 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있다. 바람직하게는 분리막의 기공이 고분자 박막의 피복으로 폐쇄되어 분리막의 통기도가 과도하게 저하되지 않는 범위내인 것이다. 이에 따라 상기 고분자 박막의 두께는 상기 고분자 박막이 적용되는 다공성 기재의 기공 직경 크기 이하로 형성되는 것이 바람직하다. 또는 상기 고분자 박막의 두께 범위는 분리막의 통기도를 고려하여 적절하게 조절될 수 있다. 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 이온 전도도를 고려하여 통기도가 1000 sec/100cc이하, 또는 50sec/100cc 내지 700sec/100cc, 또는 50sec/100cc 내지 500sec/100cc 또는 50sec/100cc 내지 350sec/100cc의 범위내인 것이다. 따라서 상기 고분자 박막의 두께는 제조된 분리막이 상기 범위의 통기도를 갖도록 적절하게 조절될 수 있다. 한편, 상기 고분자 박막의 피복 두께는 iCVD 수행 시간, 온도 및/또는 압력 조건을 적절하게 제어하여 조절할 수 있다. 예를 들어 단량체의 온도를 높이거나 반응기 온도를 낮추거나 필라멘트의 온도를 높이거나 압력을 증가시키는 경우에는 동일한 두께를 피복하는데 소요되는 시간이 줄어들 수 있다. 반대의 경우에는 소요되는 시간이 증가된다.

[0046] 또한 박막 코팅에 의한 강도 및 성능 향상 효과를 높이기 위해 상기 다공성 기재의 양면에 대해 iCVD를 수행하여 분리막의 양면에 고분자 박막이 형성되도록 하는 것이 바람직하다.

[0047] 상기와 같이 고분자 박막 코팅을 통해 분리막 피브릴 표면의 모폴로지(morphology)가 균일하고 매끈하게 되는데 이러한 현상에 의해 분리막의 이온 전도도가 향상된다. 자동차용 전지 또는 파워툴(power tool) 등에 사용되는 배터리는 순간적으로 높은 출력을 요구하기 때문에 이온전도도가 높은 분리막이 필요로 하게 된다. 그러나 분리막의 안전성을 향상시키기 위해 높은 온도에서 열고정 하는 경우 분리막 기공 구조가 복잡하게 변하여 비틀림도(tortuosity)가 높아져 분리막의 이온 전도도가 저하될 수 있는데, 본원 발명의 고분자 박막 코팅은 얇고 균일하게 형성되므로 이러한 문제점을 해소하는데 우수한 효과가 있다.

[0048] 이와 같이 제조된 본 발명의 분리막은 전기 화학 소자의 분리막으로 사용할 수 있다. 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, 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 이차 전지가 바람직하다.

[0049] 상기 리튬 이차 전지는 (a) 양극; (b) 음극; (c) 본원 발명에 따른 분리막; 및 (d) 전해액을 포함한다.

[0050] 상기 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 본원 발명에 따른 일 실시양태에 따르면 양극 과 음극 사이에 전술한 분리막을 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상 적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬삽입물질(lithium intercalation material) 등이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리

튴 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.

[0052] 본 발명에서 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^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $NCF_3SO_2^-$, $CCF_3SO_2^-$ 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 (γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0053] 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. 본 발명의 분리막을 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 본 발명에 따른 분리막이 상기 공정 중 적층 공정에 적용될 경우, 전지의 열적 안정성 향상 효과는 현저해진다. 이는 일반적인 권취 공정에 의해 제조된 전지에 비해 적층 및 접음 공정으로 제조된 전지는 분리막의 열 수축이 더욱 심하게 일어나는데 기인한다.

[0054] 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.

[0055] 실시예

[0056] 제조예 1: 다공성 기재의 제조

[0057] 분자량(Mw) 300,000 내지 500,000인 HDPE(high density poly ethylene)와 액체 파라핀을 35:65의 중량비로 혼합하고 압출기를 통해 용융 및 압출하여 두께 약 800 내지 1200 μ m의 미연신 시트를 얻었다. 이후 상기 미연신 시트를 MD 방향으로 105℃ 내지 120℃에서 5배, TD 방향으로 5배 연신하였다. 이어서 상온의 염화 메틸렌을 이용하여 액체 파라핀을 추출하였다. 이어서 128℃ 내지 132℃의 온도에서 30초 내지 2분간 열고정 하여 미세 기공이 형성된 다공성 기재를 얻었다.

[0058] 실시예 1

[0059] iCVD 반응기(Daeki Hi-Tech Co., Ltd)의 보관통에 단량체로서 pHVDS(poly hexavinyldisiloxane, gelest inc.)를 넣고 45℃로 가열시켰다. 이후 개시제인 tert-butyl peroxide(TBPO)(Aldrich, 98%)는 개시제통에 넣고 상온으로 유지시켰다. 반응기에 상기 제조예 1에서 얻은 다공성 기재를 로딩하고 반응기의 온도를 25℃로 유지하였다. 필라멘트 온도는 200℃이고, 압력은 250mTorr로 설정한 상태에서 상기 다공성 기재의 일면에 대해서만 iCVD를 20분간 수행하여 기재의 단면에 고분자 박막이 형성된 분리막을 획득하였다. 상기 iCVD 조건은 비다공성 일반 반도체 웨이퍼 기판에 대해 약 100nm 두께의 고분자 박막이 형성되는 조건이다.

[0060] 실시예 2

[0061] 상기 제조예 1에서 얻은 다공성 기재의 양면에 대해 iCVD를 이용하여 분리막을 제조하고 획득하였다. 상기 다공성 기재의 각 면(양쪽 표면)에 대해 증착이 20분 동안 수행된 것을 제외하고는(총 40분) iCVD의 반응 조건은 실

시에 2와 동일한 방법으로 수행되었다. 상기 단면 iCVD 조건은 비다공성 일반 반도체 웨이퍼 기판에 대해 약 100nm 두께의 고분자 박막이 형성되는 조건이다.

[0062] 실시예 3

[0063] 상기 제조예 1에서 얻은 다공성 기재의 양면에 대해 iCVD를 수행하여 고분자 박막을 형성하였다. 상기 다공성 기재의 각 면에 대해 증착이 30분 동안 수행된 것을 제외하고는(총 60분) iCVD의 반응 조건은 실시예 2와 동일한 방법으로 수행되었다. 상기 단면 iCVD 조건은 비다공성 일반 반도체 웨이퍼 기판에 대해 약 140nm 두께의 고분자 박막이 형성되는 조건이다.

[0064] 전지의 제조

[0065] LiFePO_4 (Hanhwa chemical co., ltd., Korea), Super P (TIMCAL, Switzerland), 및 poly(vinylidene fluoride) (PVDF) (Aldrich, Korea)를 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) (Aldrich, Korea) 에 8:1:1의 중량부로 분산시켜 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 알루미늄 박막에 코팅하여 양극을 제조하였다. LFP의 도공량(loading desity)는 1.4 mg/cm^2 였다. 전기화학적인 특성을 확인하기 위해 이를 코인 전지로 제조하였다. 음극으로는 Li 박막(두께=600 μm , Honjo, Japan)이 사용되었다. 준비된 음극과 양극 사이에 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 분리막 및 제조예 1에서 제조된 다공성 기재를 분리막으로 사용하여 코인셀을 제조하였다. 전해액으로는 1 M 농도의 LiPF_6 가 용해된 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate; EC) 및 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate; DMC) (1:1, v/v, Soulbrain Co., Ltd., Korea)의 혼합전해액이 사용되었다.

[0066] 박막 형성 확인

[0067] 제조예 1에서 제조된 다공성 기재와 실시예 1에서 제조된 분리막을 대상으로 하여 FT-IR 및 XPS 스펙트럼을 확인하여 실시예 1에서 iCVD 증착에 의해 고분자 박막이 형성된 것을 확인하였다. 도 8은 제조예 1에서 제조된 다공성 기재와 실시예 1의 분리막에 대한 FT-IR 및 XPS 스펙트럼을 확인한 그래프이다. 도 8을 참조하면 제조예 1의 그래프(검은색)에서 나타나지 않은 피크가 실시예 1의 그래프(붉은색)에서 나타난 것을 확인할 수 있었다. 회색으로 표시된 부분은 실시예 1의 그래프에서만 확인되는 피크 부분을 표시한 것으로서, 1404cm^{-1} 은 $\text{Si-(CH}_2)_x\text{-Si}$ 에 존재하는 CH_2 벤딩(bending)을 나타내고, 1254cm^{-1} 은 SiOC_3 의 시메트릭 스트레치(symmetric stretch), 1055cm^{-1} 은 Si-O-Si 의 어시메트릭 스트레치(asymmetric stretch), 989cm^{-1} 은 $\text{Si-(CH}_2)_x\text{-Si}$ 의 웨깅(wagging)을 나타낸다. 그리고, XPS 그래프로부터 532eV, 284.5eV, 101eV에서 각각 O 1s, C 1s, Si 2p가 나타나는 것으로 보이므로 분리막의 표면에 iCVD 증착에 의한 박막이 형성된 것이 확인되었다.

[0068] 분리막 특성 평가

[0069] 상기 실시예 1 내지 3에서 제조된 분리막 및 제조예 1에서 제조된 다공성 기재를 이용하여 하기 특성들을 측정하였으며 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다. 하기 표에서 확인할 수 있는 바와 같이 제조예 1의 다공성 기재의 경우에 비해 실시예 1 내지 3의 경우 기공 크기가 감소하여 통기도 특성이 다소 저하되었으나 고분자 박막이 형성된 후에도 여전히 우수한 통기도 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

[0070] 실시예 1와 2의 결과에 나타난 바와 같이 박막 증착에 의해 기공 크기가 감소하고 통기도가 약간 낮아지더라도 분리막의 실제 성능과 관계된 임피던스와 이온전도도는 오히려 증가하는 것으로 나타났다. 이는 박막 증착에 의한 전해액 젖음성 향상 및 피브릴 표면 모폴로지가 매끈하게 변화한 것과 관계되는 것으로 생각된다.

[0071] 또한, 특히 다공성 기재의 양면에 iCVD가 수행된 실시예 2 및 3의 경우에는 수축율, 신장율, 인장강도, 파열강도 등 분리막의 물리적 특성이 현저하게 향상된 것을 확인할 수 있었다.

표 1

	제조예 1	실시예 1	실시예 2	실시예 3
두께(μm)	11.0	11.2	11.5	12.0
통기도(s/100cc air)	143	161	179	196
MD 인장 강도 (kg/cm^2)	1882	1889	2022	2023
MD 신장율 (Elongation, %)	130	100	126	135
TD 인장 강도 (kg/cm^2)	1850	1918	1938	1935
TD 신장율(Elongation, %)	132	135	140	142
과열 강도(gf)	414	481	515	518
MD/TD 수축율 130°C, 30분	17.1/11.4	11.1/6.7	9.4/3.8	4.4/0.9
기공 크기 (평균/최대)	42.5/58.0	40.8/50.0	39.0/53.3	34.6/51.0
AC 임피던스	0.72	0.66	0.66	0.89
이온 전도도 ($\text{S}/\text{cm} \times 10\text{E}-3$)	0.81	0.92	0.90	0.72

[0073] 용량 유지율 및 저항 증가율 평가

[0074] 제조예 1, 실시예 1 및 2에서 제조된 분리막을 이용하여 전술한 내용에 따라 각각 전지를 제조한 후 용량 유지율과 저항 증가율을 평가하였으며 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타내었다. 상기 도면들에 따르면 제조예 1에 따른 분리막을 채용한 전지에 비해 고분자 박막이 형성된 분리막인 실시예 2 및 3의 분리막을 채용한 전지에서 용량 유지율과 저항 증가율 특성이 모두 우수한 것으로 나타났다. 상기 결과는 실시예 2 및 3의 분리막에서 고분자 박막의 형성으로 분리막 표면의 모폴로지가 개선되어 이온 전도도가 증가한 것에 기인한 것으로 보인다.

[0075] 전압 프로파일 평가

[0076] 제조예 1, 실시예 2 및 3에서 제조된 분리막을 이용하여 전술한 내용에 따라 전지를 제조한 후 전압 프로파일을 측정하였으며 도 9에 이의 결과를 도시하였다. 각 전지에 대해 0.1C로 방전 중지 전압 2.4V, 충전 중지 전압 4.2V로 충방전하였다. 도 9를 참조하면 박막의 형성 유무와 관계없이 동일한 전압 프로파일 패턴을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히 공통적으로 3.4V 부근에서 뚜렷한 평탄구간이 관찰되었는데, 이는 LFP의 전압 곡선과 동일한 것이다. 제조예 1의 분리막을 구비한 전지의 용량 쿨롱 효율은 실시예 2 및 실시예 3의 분리막을 사용한 전지와 거의 동일하였다. 이것은 박막 코팅이 전기화학적 환경에서 안정적이며 전지의 작동에 대해 부반응에 의한 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다. 그러나 제조예 1의 분리막을 구비한 전지에 비해서 실시예 1 및 실시예 2의 분리막을 구비한 전지의 쿨롱 효율이 다소 높는데, 이것은 젖음성 및 이온 전도도가 향상되었기 때문으로 보인다.

[0077] 레이트 특성 평가

[0078] 제조예 1, 실시예 2 및 실시예 3을 이용하여 전술한 내용에 따라 전지를 제조하고 다양한 레이트(1C~15C)에서 전지를 방전시켜 레이트 특성을 확인하였으며 이를 도 10에 나타내었다. 도 10에서 확인되는 바와 같이 제조예 1의 분리막을 구비한 전지의 방전 용량은 레이트가 증가함에 따라 126 mAh/g (1 C)에서 27.2 mAh/g (15 C)으로 급격하게 저하되었다(21.6 % 유지). 이와 반대로 실시예 3의 분리막을 구비한 전지는 15C에서 51.4으로 제조예 1의 분리막을 구비한 전지에 비해 거의 두 배 높은 용량 유지율을 보였다(40.5% 유지). 이 결과는 이온 전도성의 차이로부터 유래된 전압 강하의 차이에 따른 것으로 보이며, 빠른 이온 전도와 높은 율속 특성이 밀접하게 연관되어 있는 것으로 추론할 수 있다.

[0079] 임피던스 테스트 결과

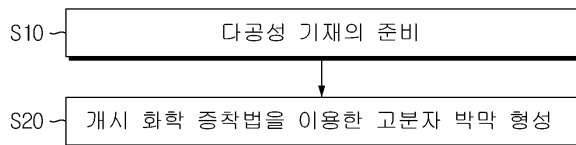
[0080] 제조에 1, 실시예 2 및 3을 이용하여 전술한 내용에 따라 전지를 제조하고 이들의 율속 특성을 확인하기 위해 각 전지에 대해 임피던스 테스트를 수행하였다. 상기 테스트는 일정전류 테스트(galvanostatic test) 수행 전 및 70 사이클 충방전 이후에 수행되었다. 70 사이클 이후의 임피던스 테스트는 레이트 특성 테스트가 종료된 후 측정되었으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 사이클링(Cycling) 실험 전에, 실시예에 따른 분리막을 구비한 전지는 제조에에 따른 분리막을 구비한 전지에 비해 낮은 몸체 저항(bulk resistance)를 나타내었는데, 이것은 실시예에 따른 분리막은 전해액 흡수능이 향상되어 이온 전도도가 향상된다는 것을 의미한다. 70 사이클 이후에도 동일한 경향이 확인되었다. 그러나 전지의 몸체 저항은 저하되었는데, 이는 도 10에서 나타난 초기 10사이클 데이터에 의해 확인되는 것과 같이 활성화 과정에 따른 것으로 생각된다. 한편, 임피던스 및 이온 전도 테스트에서 실시예 3의 분리막을 구비한 전지는 실시예 2의 분리막을 구비한 전지보다 낮은 이온 전도도 및 높은 임피던스를 나타내었는데, 이것은 분리막의 두께가 증가되고 박막 코팅에 의해 기공이 폐쇄되어 레이트 성능(rate capability)이 저하되었기 때문이다.

[0081] 분리막의 안전성 평가

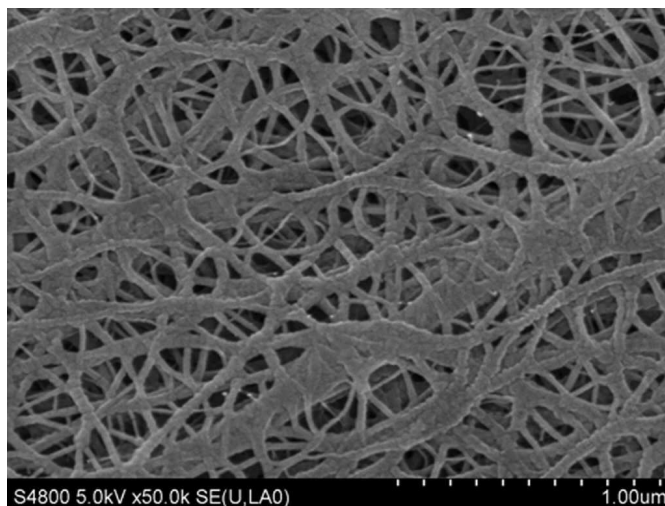
[0082] 실시예 2 및 3에서 제조된 분리막을 이용하여 전술한 내용에 따라 전지를 제조한 후 각 전지에 대해 0.1C로 방전 중지 전압 2.4V, 충전 중지 전압 4.2V로 70회 충방전하였다. 이후 전지를 분해하여 분리막을 얻은 후 이에 대해 FT-IR 및 XPS 스펙트럼을 확인하였다. 도 12는 70회 충방전 사이클 이후 분리막의 SEM 사진을 도시한 것이다. 또한, 도 13의 그래프를 확인하여보면 실시예 2와 실시예 3의 분리막에서 iCVD 박막 형성과 관련된 피크가 여전히 관찰되는 것으로 보아 본 발명에 따른 iCVD 박막이 전기 화학적으로 안정함을 확인할 수 있었다.

도면

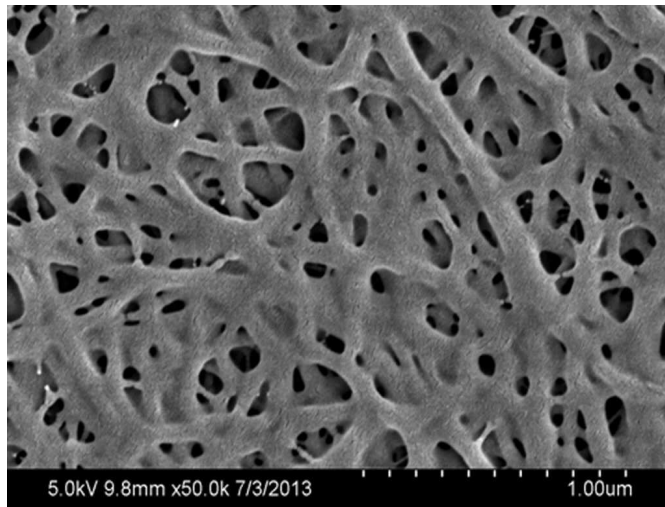
도면1



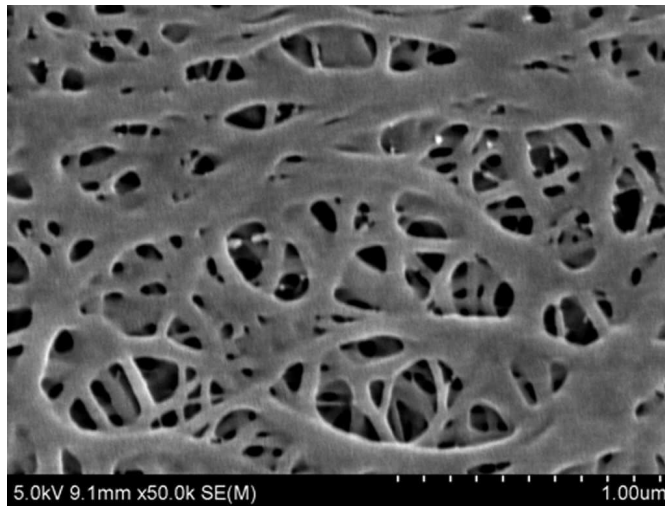
도면2



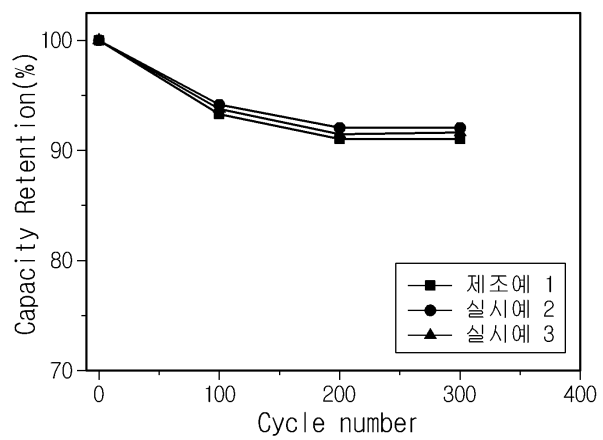
도면3



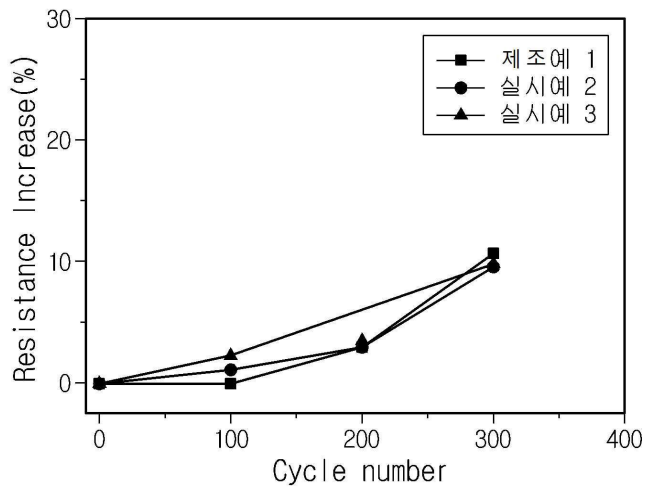
도면4



도면5



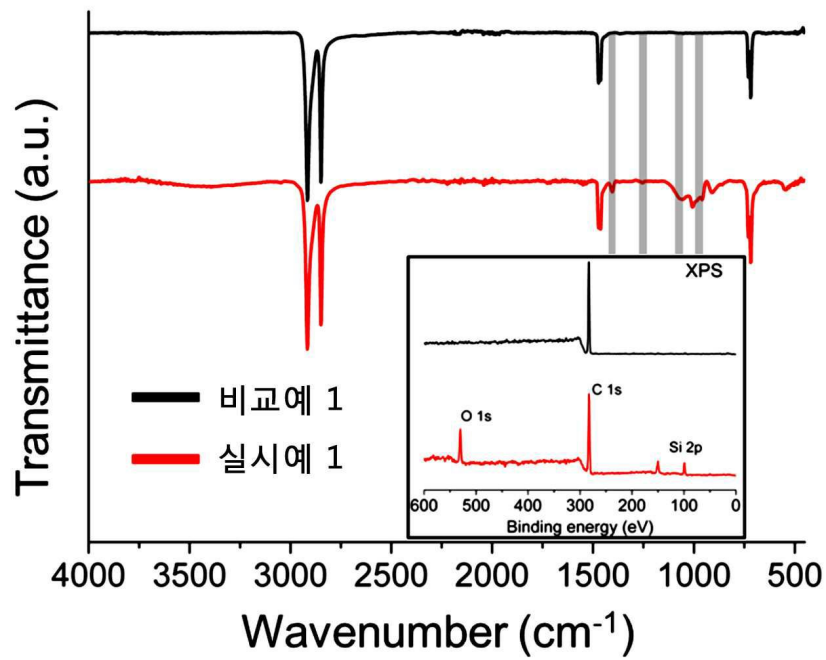
도면6



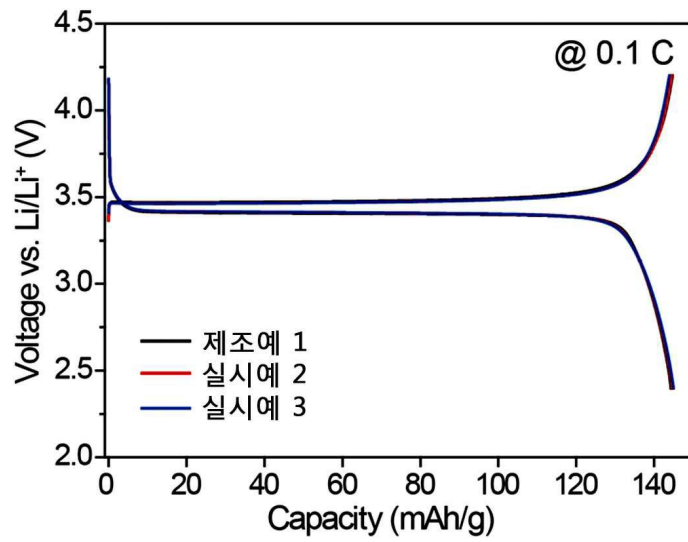
도면7



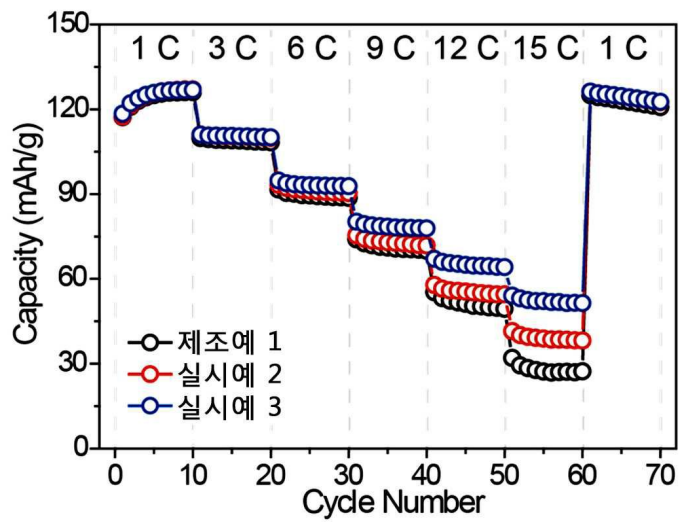
도면8



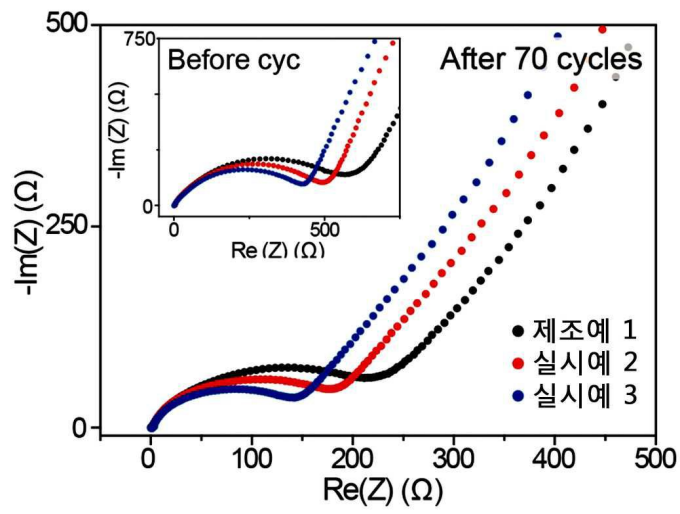
도면9



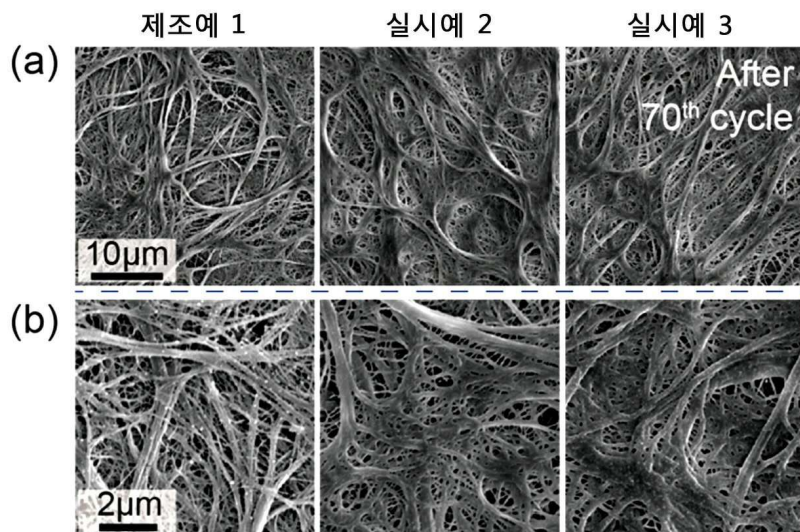
도면10



도면11



도면12



도면13

