



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월26일  
(11) 등록번호 10-2787908  
(24) 등록일자 2025년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 50/40 (2021.01) H01M 50/409 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 50/403 (2023.08)  
H01M 50/446 (2021.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0148060  
(22) 출원일자 2019년11월18일  
심사청구일자 2022년01월18일  
(65) 공개번호 10-2021-0060238  
(43) 공개일자 2021년05월26일  
(56) 선행기술조사문헌  
US06261721 B1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
주식회사 엘지에너지솔루션  
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)  
(72) 발명자  
허진우  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)  
권혜진  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)  
윤수진  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)  
(74) 대리인  
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

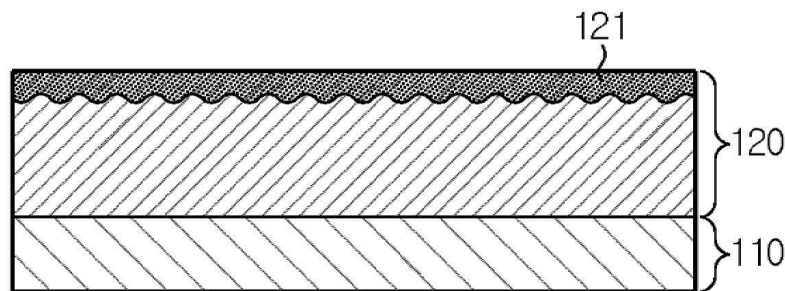
본 발명에 따른 분리막 제조 방법은 분산제의 역할을 하는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 사용됨으로써 다공성 코팅층 형성용 슬러리 중 입경이 작은 무기물 입자를 사용하더라도 입자들의 분산성이 높아 응집이 방지된다. 이에 따라 최종적으로 형성된 분리막의 다공성 코팅층 중 무기물 입자가 균일하게 분포한다.

또한, 다공성 코팅층의 바인더 수지로 PVP와 불소계 바인더 수지가 함께 사용됨으로써 분리막의 박리 강도 및 전극 접착력이 개선되는 효과가 있다.

아울러, 상기 PVP의 용매로 불소계 바인더 수지에 대한 비용매 성분을 사용하고, 상기 불소계 바인더 수지의 용매로 PVP에 대한 비용매 성분을 사용함으로써 다공성 코팅층의 가습 조건 하에서의 건조시 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 상분리 공정이 잘 유도되며 이에 따라 다공성 코팅층 표면부에 접착부의 형성이 촉진된다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

*H01M 50/449* (2023.08)

*H01M 50/46* (2021.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

제1 고분자 용액 및 제2 고분자 용액을 준비하는 단계;

상기 제 1 고분자 용액과 제2 고분자 용액을 혼합하여 제3 고분자 용액을 준비하고 상기 제 3 고분자 용액에 무기물 입자(들)를 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하는 단계; 및

상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 분리막 기재의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하여 다공성 분리막 기재 및 이의 적어도 일측면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하며,

상기 제1 고분자 용액은 제1 바인더 수지 및 제1 용매를 포함하며,

상기 제2 고분자 용액은 제2 바인더 수지 및 제2 용매를 포함하며,

상기 제1 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함하며, 상기 제2 바인더 수지는 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 포함하고, 상기 제1 용매는 상기 제2 바인더 수지에 대한 비용매이며, 상기 제2 용매는 제1 바인더 수지에 대한 비용매이며,

상기 건조는 상대습도 40% 내지 80%의 조건에서 수행되는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 불소계 바인더 수지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)계 고분자를 포함하며, 상기 PVdF계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모 폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 제1 용매는 케톤 계열 용매를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 제2 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 및 트리프로필렌글리콜 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 수지는 분자량(Mw)이 10만 이상 200만 이하인 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리 중 바인더 수지와 상기 무기물 입자는 바인더 수지:무기물 입자가 50:50 내지 1:99의 중량 비율로 포함되며, 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리는 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제3 바인더 수지를 더 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 제2 바인더 수지는 분자량(Mw)이 50만 내지 500만인 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 평균 직경(D50)이 10nm 내지 1 $\mu$ m 인 것인 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법.

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 분리막을 제조 하는 방법 및 이로부터 제조된 분리막에 대한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 분리막 내 무기물 입자가 고르게 분포하며 분리막 기재와 다공성 코팅층의 박리 강도 및 분리막과 전극과의 접촉력이 개선된 분리막을 제조하는 방법에 관련된 것이다.

**배경 기술**

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다. 특히, 전기자동차 및 하이브리드 전기자동차의 동력원으로 사용되는 리튬 이차전지는 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 고출력 특성이 요구된다. 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 미세 다공막은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다. 이러한 점을 보완하기 위해 최근에는 폴리올레핀계 미세 다공

성 막과 같이 다수의 기공을 갖는 분리막 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 된 다공성 코팅층을 형성한 분리막이 적용되고 있다. 상기 다공성 코팅층에서 무기물 입자의 직경이 크면 분리막 표면 균일성이 저하되어 박리 강도나 전극 접촉력이 저하된다. 또한, 무기물 입자가 다공성 코팅층에서 탈리되기 쉽다. 이를 방지하기 위해 되도록 입경이 작은 무기물 입자를 사용하는 것이 바람직할데 직경이 작을수록 슬러리 내 무기물 입자의 분산성이 저하되고 무기물 입자의 응집이 발생하여 제조 공정 특성이 불리해진다. 또한, 최종적으로 수득된 분리막에서 다공성 코팅층 중 무기물 입자가 고르게 분포되지 않거나 입자들이 응집된 큰 덩어리들이 존재하게 되어 표면 균일성이 떨어지는 한편 분리막 전 표면에 걸쳐 고른 이온 전도도의 확보가 어려웠다. 이에 입경이 작은 무기물 입자를 적용할 수 있는 새로운 분리막 제조 방법의 개발이 요청되고 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명은 분리막 중 무기물 입자가 고른 분포를 확보하고 분리막의 박리 강도 및 전극과의 접촉력이 개선된 분리막의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 분리막의 가습 상분리에 의한 분리막의 접착부 형성이 용이한 분리막의 제조 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다. 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명의 제1 측면은 전기화학소자용 분리막을 제조하는 방법에 대한 것으로서 상기 방법은
- [0008] 제1 고분자 용액 및 제2 고분자 용액을 준비하는 단계;
- [0009] 상기 제 1 고분자 용액과 제2 고분자 용액을 혼합하여 제3 고분자 용액을 준비하고 상기 제 3 고분자 용액에 무기물 입자(들)를 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하는 단계; 및
- [0010] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 분리막 기재의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하여 다공성 분리막 기재 및 이의 적어도 일측면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계;를 포함하며,
- [0011] 상기 제1 고분자 용액은 제1 바인더 수지 및 제1 용매를 포함하며,
- [0012] 상기 제2 고분자 용액은 제2 바인더 수지 및 제2 용매를 포함하며,
- [0013] 상기 제1 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함하며, 상기 제2 바인더 수지는 폴리비닐피롤리돈(PVP)를 포함하고, 상기 제1 용매는 상기 제2 바인더 수지에 대한 비용매이며, 상기 제2 용매는 제1 바인더 수지에 대한 비용매인 것이다.
- [0014] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 불소계 바인더 수지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF) 계 고분자를 포함하며, 상기 PVdF계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모 폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.
- [0015] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 또는 제2 측면 중 상기 제1 용매는 케톤 계열 용매를 포함하는 것이다.
- [0016] 본 발명의 제4 측면은, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 및 트리프로필렌글리콜 중 적어도 1종 이상을 포함하는 것이다.
- [0017] 본 발명의 제5 측면은, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 바인더 수지는 분자량(Mw)이 10만 이상 200만 이하인 것이다.
- [0018] 본 발명의 제6 측면은, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리 중 바인더 수지와 상기 무기물 입자는 바인더 수지:무기물 입자가 50:50 내지 1:99의 중량 비율로 포함되며, 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하는 것이다.
- [0019] 본 발명의 제7 측면은, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리는

폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 제3 바인더 수지를 더 포함하는 것이다.

- [0020] 본 발명의 제8 측면은, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 바인더 수지는 분자량(Mw)이 50만 내지 500만인 것이다.
- [0021] 본 발명의 제9 측면은, 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 무기물 입자는 직경(D50)이 10nm 내지 1 $\mu$ m 인 것이다.
- [0023] 본 발명의 제10 측면은, 상기 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 건조는 상대습도 40% 내지 80%의 조건에서 수행되는 것이다.

**발명의 효과**

- [0025] 본 발명에 따른 분리막 제조 방법은 분산제의 역할을 하는 폴리비닐피롤리돈(PVP)이 사용됨으로써 다공성 코팅층 형성용 슬러리 중 입경이 작은 무기물 입자를 사용하더라도 입자들의 분산성이 높아 응집이 방지된다. 이에 따라 최종적으로 형성된 분리막의 다공성 코팅층 중 무기물 입자가 균일하게 분포한다.
- [0026] 또한, 다공성 코팅층의 바인더 수지로 PVP와 불소계 바인더 수지가 함께 사용됨으로써 분리막의 박리 강도 및 전극 접착력이 개선되는 효과가 있다.
- [0027] 아울러, 상기 PVP의 용매로 불소계 바인더 수지에 대한 비용매 성분을 사용하고, 상기 불소계 바인더 수지의 용매로 PVP에 대한 비용매 성분을 사용함으로써 다공성 코팅층의 가습 조건 하에서의 건조시 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 상분리 공정이 잘 유도되며 이에 따라 다공성 코팅층 표면부에 접착부의 형성이 촉진된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0029] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 단면을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 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.
- [0032] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다(include(s), comprise(s))」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0034] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0036] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [0038] 본원 명세서 전체에서 특별히 지시하지 않는 한 온도 단위는 섭씨온도(°C)사용하며, 함량 또는 함량비는 중량을

기준으로 한다.

- [0039] '상', '하', '좌' 및 '우'의 용어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 위치나 방향을 나타내는 것으로서 제한적 이어서는 안된다.
- [0040] 이어지는 발명의 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 설명 및 이해의 편의를 위한 것이지 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.
- [0041]
- [0042] 본 발명은 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다. 본 발명에 있어서 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포함하는 개념이며, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이온 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 포괄하는 개념이다.
- [0044] 본 발명의 분리막은 전기화학소자에서 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)의 역할을 하는 것이다. 이의 내부에는 복수의 기공이 형성되어 있고 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 분리막의 일측면으로 타측면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 분리막은 고분자 재료를 포함하는 다공성의 분리막 기재 및 상기 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 수지를 포함한다. 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 바인더 수지를 매개로 하여 결합되어 있으며 상기 무기물 입자 사이에 형성된 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 기인한 기공을 포함하는 다공성 구조를 가질 수 있다.
- [0048] 본 발명에 따른 분리막은 다공성 코팅층 중 무기물 입자가 응집되거나 국소적으로 특정 부분에 편재되지 않고 다공성 코팅층 전체에 걸쳐 균일한 분포를 나타낸다. 이에 따라 본 발명의 분리막은 분리막 전체적으로 고른 기공도 분포를 가지며 그 결과 분리막 전체적으로 전해액의 함침성이나 이온 전도도의 편차가 적다.
- [0050] 상기 다공성 코팅층은 바인더 수지 및 무기물 입자를 포함하며, 내부에 다수의 미세 기공을 갖고, 이들 미세 기공이 상호간에 연결된 구조로 되어 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능한 다공질층의 구조적 특징을 갖는다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지와 상기 무기물 입자는 중량비로 바인더 수지:무기물 입자가 50:50 내지 1:99의 비율로 포함된다. 상기 비율은 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들어 바인더 수지와 무기물 입자의 합 100wt% 대비 바인더 수지가 50wt% 이하, 40wt%이하, 또는 30wt% 이하일 수 있다. 또한, 상기 범위 내에서 바인더 수지가 1wt% 이상, 5wt% 이상 또는 10wt% 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 이온 투과성이라는 관점에서 다공화된 구조인 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 수지의 함량이 1 중량% 에 미치지 못하는 경우 분리막과 전극이 접촉되기에 충분하지 않으며, 상기 함량이 지나치게 많은 경우에는 기공도가 저하될 수 있으며, 전지 내 저항이 상승하여 전지의 전기화학적 특성이 감소될 수 있다. 본 발명에서 상기 바인더 수지는 후술하는 바와 같이 제1 및 제2 바인더 수지를 포함할 수 있다. 또한, 필요한 경우 제3 바인더 수지를 더 포함할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자가 고분자 수지를 매개로 하여 상호간 결합하여 집적된 상태를 나타낼 수 있으며, 무기물 입자 사이의 인터스티셜볼륨(interstitial volume)에 의해 기공이 형성될 수 있다. 본원 명세서에서 상기 인터스티셜볼륨은 무기물 입자들의 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간을 의미하는 것이다.
- [0054] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 기공도는 40vol% 내지 70vol%인 것이며, 상기 범위 내에서 기공도는 40vol% 이상 또는 45vol% 이상일 수 있고, 이와 동시에 또는 각각 독립적으로 70vol% 이하 또는 65vol% 이하 일 수 있다. 상기 기공도는 이온 전도도를 고려했을 때, 즉, 이온이 통과할 수 있는 충분한 경로의 확보 차원에서 기공도가 40vol% 이상으로 조절될 수 있다. 또한, 내열성 및 접착성의 확보 차원에서 기공도가 65vol% 이하로 조절될 수 있다. 이에 이러한 전기화학적 특성을 고려하여 상기 범위 내에서 다공성 코팅층의 기공도를 적절하게 조절할 수 있다.
- [0055] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 총 두께가 1 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m이하의 범위에서 적절하게 조절할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 총 두께는 분리막 기재의 표면에 형성된 모든 측면의 다공성 코팅층의 두께를 합산한 것이다. 만일 분리막 기재의 일측면에만 다공성 코팅층이 형성된 경우 하나의 다공성 코팅층의 두께는 상기

범위를 만족할 수 있다. 만일 분리막 기재의 양측면에 모두 다공성 코팅층이 형성된 경우 각 다공성 코팅층의 두께를 합산한 것이 상기 범위를 만족할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 두께가 1 $\mu$ m에 미치지 못하는 경우 다공성 코팅층에 포함되는 무기물 입자의 양이 적어 내열성 개선 효과가 미미하다. 한편, 다공성 코팅층이 상기 두께보다 지나치게 두껍게 형성되는 경우에는 분리막이 두꺼워져 박형 전지의 제조 및 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 어렵다.

[0057] 한편, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지를 포함하며, 상기 바인더 수지는 제1 바인더 수지 및 제2 바인더 수지를 포함한다.

[0058] 상기 제1 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함한다. 상기 불소계 바인더 수지는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVdF)계 고분자를 포함할 수 있다. 이러한 PVdF계 고분자는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모 폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene, PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene) 등을 들 수 있으며, 이 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 외에도 불화비닐리덴 반복 단위(A) 및 상기 반복 단위와 공중합이 가능한 다른 반복단위(B)를 포함하는 PVdF계 고분자를 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 제1 바인더 수지는 전극과 분리막 사이의 접착력을 부여한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 바인더 수지로는 전지 제작 후 바인더가 전해액 중 용해되지 않도록 분자량(Mw)이 100,000 이상인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 상기 분자량은 고분자 용액 제조시 용해도를 고려하여 200만 이하, 180만 이하, 150만 이하, 또는 100만 이하일 수 있다.

[0059] 본 발명에 있어서, 상기 제2 바인더 수지는 PVP(폴리비닐피롤리돈)를 포함할 수 있다. 상기 PVP는 코팅 용액 제조시 분산제 역할을 하여 균일한 코팅층 코팅에 기여하며, 내열성 바인더로 고온에서 형태를 유지하여 분리막의 내열성을 향상시킨다. 또한, 전극 접착력에는 기여하지 않으나 분리막 기재와 다공성 코팅층 사이의 결합력에 기여하여 박리 강도를 개선한다. 상기 PVP는 내열성 개선의 관점에서 분자량(Mw)이 500,000 내지 500만인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 PVP는 분자량(Mw)이 100만 내지 350만인 것이 사용될 수 있다.

[0061] 본 발명에 있어서, 상기 분자량(Mw)은 중량평균 분자량을 의미한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분자량(Mw)은 겔투과 크로마토그래피 (GPC) 를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, 분자량 측정 대상 고분자 수지 200mg를 200ml Tetrahydrofuran(THF) 등의 용매에 희석하여 약 1000ppm의 샘플을 제조하여 Agilent 1200 series GPC 기기를 사용하여 1ml/min Flow로 RI detector를 통하여 측정할 수 있다.

[0062] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제2 바인더 수지는 제1 바인더 수지 100중량부 대비 10 중량부 대비 50중량부가 포함된다. 제2 바인더 수지의 함량이 상기 범위에 미치지 못하는 경우에는 분리막의 내열성 개선 효과가 미미하다. 한편, PVP의 함량이 상기 범위를 벗어나 과도하게 많은 경우에는 다공성 코팅층 중 제1 바인더 수지의 함량이 감소되어 전극과 분리막 사이의 결합력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[0064] 또한, 상기 제1 및 제2 바인더 수지 이외에, 필요한 경우, 추가적으로 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 제3 바인더 수지를 더 포함할 수 있다. 상기 제3 바인더 수지는 바인더 수지 총 함 100wt% 대비 10wt% 이하, 또는 5wt% 이하, 또는 1wt% 이하로 포함될 수 있다.

[0066] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0067] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> (PZT), b<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>,

CeO<sub>2</sub>, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, Al(OH)<sub>3</sub>, AlOOH 및 TiO<sub>2</sub> 등이 있으며 이 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0068] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li<sub>2</sub>O-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-38TiO<sub>2</sub>-39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등과 같은 (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란타넘티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub> 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li<sub>3</sub>N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등과 같은 SiS<sub>2</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 등과 같은 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[0069] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 다공성 코팅층은 무기물 입자로 흡열성 재료를 포함할 수 있다. 이러한 흡열성 재료는 다공성 코팅층의 형성이나 분리막과 전극의 라미네이션 공정(예를 들어 열간 압연 등)시 가하여 지는 온도에 의한 영향이 적어 분리막의 압축을 저하를 방지할 수 있다.

[0070] 이러한 흡열성 재료의 예로는, 알루미늄, 마그네슘, 규소, 지르코늄, 칼슘, 스트로튬, 바륨, 안티몬, 주석, 아연 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택된 1 종 또는 그 이상의 원소를 포함하는 산화물 또는 수산화물일 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다. 보다 구체적으로는, 금속 산화물로는 알루미늄, 알루미늄 과산화물, 주석-아연 산화물(Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>), 삼산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 사산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), 오산화안티몬(Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 등이 있고, 금속 수산화물로는 수산화알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>), 수산화 마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>), 아연주석수산화물 (ZnSn(OH)<sub>6</sub>)이 있다.

[0071] 또한 금속 수산화물의 일종인 수산화알루미늄은 200℃ 이상의 온도에서 열 흡수를 통해 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 물(H<sub>2</sub>O)로 분해 되는데, 이때 1,000J/g 정도의 열 에너지를 흡수하게 된다. 또한, 수산화마그네슘 역시 1,300J/g 정도의 흡열성을 나타낸다. 따라서 금속 수산화물은 상기 열에너지에 해당되는 열이 전기화학소자 내부에서 발생하는 경우, 즉시 흡열 반응을 통해 전술한 분리막 압축을 저하 방지 효과를 도모할 수 있다.

[0072] 또한, 무기물 입자의 평균 직경(D<sub>50</sub>)은 10nm 내지 1μm의 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자의 평균 직경(D<sub>50</sub>)은 상기 범위 내에서 700nm 이하, 500nm 이하, 300nm 이하 또는 100nm 이하의 값을 가질 수 있다. 본 발명에 있어서 무기물 입자의 평균 직경(D<sub>50</sub>)이 500nm 이하, 300nm 이하 또는 100nm 이하 정도의 작은 값을 가지더라도 본 발명에 따른 상기 바인더 조성으로부터 분산성의 개선, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률의 확보가 가능하다. 한편, 입자의 평균 직경(D<sub>50</sub>)이 10nm 미만인 경우에는 무기물 입자의 표면적이 지나치게 높아 다공성 코팅층 형성용 슬러리 제조시 상기 슬러리 중 무기물 입자의 분산성이 저하될 수 있다. 한편, 무기물 입자의 입경이 커질수록 분리막의 기계적 특성이 저하될 수 있으므로 1μm를 초과하지 않는 것이 바람직하다. 특히 내열성 개선 효과를 고려하는 경우에는 500nm 이하 또는 300nm 이하가 바람직하며 특히 100nm 이하가 바람직하다.

[0073] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자의 입경(D50)은 본 기술분야에서 사용되는 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정 결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도를 의미한다. 이러한 입도 분포는 입자에 광이 닿음으로써 발생하는 회절이나 산란의 강도 패턴에 의해 측정할 수 있고, 이러한 입도 분포계로는 예컨대 넉키소사제의 마이크로 트랙 9220FRA나 마이크로 트랙 HRA 등을 사용할 수 있다.

[0075] 한편 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 후술하는 제조 방법적인 특성으로부터 표면부에 바인더 수지의 함량이 높은 전극 접착부(121)가 구비된다. 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막(100)의 단면 구조를 도식화하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면 본 발명의 분리막은 분리막 기재(110)의 표면에 다공성 코팅층(120)이 형성되며, 상기 다공성 코팅층의 표층부에는 바인더 수지가 다른 부분에 비해 고농도로 분포한다. 본 명세서에서 설명의 편의를 위해 바인더 수지가 고농도로 분포된 표층부 부분을 '전극 접착부(121)'로 지칭한다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 접착부는 후술하는 가습 상분리와 같은 제조 방법에 의해 바인더 수지가 표층부로 마이그레이션된 결과에 따른 것이다. 따라서 상기 전극 접착부는 다공성 코팅층과 물리적으로 분리되

는 구조가 아니라 다공성 코팅층의 일부로 다공성 코팅층의 표면부에 일체 불가분적으로 결합되어 있다. 상기 전극 접착부는 가습 상분리에 의한 결과물인 것으로 상기 전극 접착부의 두께는 일정하지 않을 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 다공성 코팅층의 두께 방향을 기준으로 최상부로부터 바인더 수지가 70 중량% 이상, 바람직하게는 85 중량% 이상 포함된 부분을 전극 접착부로 구분할 수 있다. 한편, 도 1은 분리막 기재의 일측면에만 다공성 코팅층이 형성되어 있으나, 다공성 코팅층은 분리막 기재의 양측면에 모두 형성되는 것도 가능하다. 또한, 분리막 기재의 양측면에 다공성 코팅층이 각각 형성되는 경우 이의 표면부에 각각 전극 접착부가 구비될 수 있다.

[0076] 전술한 바와 같이 본 발명은 본 발명에 따른 분리막은 고분자 재료를 포함하는 다공성 분리막 기재를 포함한다. 상기 분리막 기재는 고분자 수지를 포함하는 다공막으로 예를 들어 폴리올레핀 소재의 다공성의 고분자 필름일 수 있다. 상기 분리막 기재는 전지 온도가 상승하는 경우 적어도 부분적으로 용융되어 기공을 폐쇄하여 섯다운을 유도할 수 있다.

[0077] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재의 기공도는 40vol% 내지 70vol%의 범위를 가질 수 있다. 예를 들어 상기 기공도는 전술한 범위 내에서 42vol% 이상, 45vol% 이상, 50 vol% 이상 또는 55 vol% 이상일 수 있다. 또는 상기 기공도는 전술한 범위 내에서 60 vol% 이하, 55 vol% 이하 또는 55 vol% 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 기공도는 40 vol% 이상 65 vol% 이하의 값을 가질 수 있다.

[0078] 본 명세서에 있어서, 상기 용어 "기공도(porosity)"는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 %를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정 방법은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라 예를 들어 질소 기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법(Hg porosimeter) 및 ASTM D-2873에 따라 측정될 수 있다. 또는 분리막의 밀도(겉보기 밀도)와 분리막에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 분리막의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 분리막의 기공도를 계산할 수 있다.

[0079] 한편, 상기 분리막 기재의 기공은 기공의 최장경을 기준으로 직경이 약 10nm 내지 70nm의 범위를 가질 수 있으며, 상기 범위 내에서 65nm이하, 또는 60nm 이하의 크기를 가질 수 있다. 분리막의 저항 특성의 개선을 고려했을 때 상기 분리막은 기공들의 크기 및 분리막 내 분포가 균일한 것이 바람직하다. 따라서 본 발명에 있어서, 기공의 직경이 상기 범위를 만족하면서 기공의 크기가 균일하고 분포가 고른 것이 우수한 저항 특성을 나타낼 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재의 기공의 평균 기공 직경(mean pore size)은 15nm 내지 50nm 일 수 있으며, 상기 범위 내에서 상기 평균 기공 직경은 20nm 이상, 25nm이상, 또는 30nm 이상일 수 있으며, 40nm 이하 또는 35nm 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 분리막 기재의 기공의 평균 기공 직경(mean pore size)은 30nm 내지 35nm일 수 있다.

[0080] 한편 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 기공의 크기, 기공의 분포 및 기공의 평균 직경(nm)은 캐필러리 플로우 포로미터(Capillary Flow Porometer)를 이용하여 측정할 수 있다. 이것은 표면장력을 알고 있는 액체를 이용하여 분리막의 기공을 적신 후(wetting), 여기에 공기압을 가하여 최초 유량이 발생하는 압력(bubble point=max pore)을 측정하는 방식에 의한 것이다. 이러한 캐필러리 플로우 포로미터의 구체적인 예로는 Porous Materials 사의 CFP-1500-AE 등이 있다.

[0081] 본 발명에 있어서 상기 분리막 기재는 전기화합소자의 박막화 및 고에너지 밀도화의 측면에서, 이의 두께가 5 $\mu$ m 내지 14 $\mu$ m의 범위를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재의 두께는 기계적 물성 및/또는 전도성 배리어의 기능을 고려했을 때 11 $\mu$ m 이상일 수 있으며, 분리막의 박막화 및/또는 저항의 측면을 고려했을 때 약 14 $\mu$ m 이하일 수 있다. 예를 들어 상기 분리막 기재는 두께가 11 $\mu$ m 내지 14 $\mu$ m 중 적절하게 조절될 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재는 전기 절연성을 갖는 고분자 수지를 포함할 수 있다. 한편, 분리막에 섯다운 기능을 부여하는 관점에서는, 열가소성 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에서 섯다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 고분자 수지가 녹아 분리막 기재의 기공을 폐쇄함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 이러한 관점에서 상기 분리막 기재는 용점 200 $^{\circ}$ C 미만의 폴리올레핀계 고분자 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 폴리올레핀계 고분자 수지는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리펜텐 중 섯택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재는 폴리에틸렌을, 바람직하게는 90wt% 이상, 예를 들어 100wt%으로 포함할 수 있다.

- [0084] 상기 폴리에틸렌은 초고분자량 고밀도 폴리에틸렌 (UHMWHDPE), 고분자량 폴리에틸렌 (HMWPE), 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 저밀도 폴리에틸렌 (LDPE), 균질 선형 및 선형 저밀도 폴리에틸렌 (LLDPE) 등을 의미할 수 있으며 예를 들어 이 중 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 여기에서 상기 [고분자량 폴리에틸렌(HMWPE)]은 폴리에틸렌이 100,000 이상 내지 약 1,000,000의 중량평균분자량(Mw)를 가짐을 의미한다. 또한, 상기 [초고분자량]은 약 1 백만 초과 내지 약 7 백만의 Mw를 의미한다. 본 발명에 있어서, 바람직하게는 상기 폴리에틸렌은 Mw가 200,000 내지 1,000,000의 범위를 가질 수 있으며, 예를 들어 200,000 내지 500,000인 것이다.
- [0086] 한편, 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기체는, 내구성 향상 등 필요한 경우, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0087] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 부리막 기체는 후술하는 방식으로 제조된 다공성 고분자 필름 일 수 있으며, 한 장의 단층 필름이거나 두 장 이상이 적층되어 형성된 다층 필름일 수 있다. 두 장 이상 적층되는 경우에는 각 층이 재료의 측면에서 전술한 특징을 갖는 것이 바람직하다.
- [0088]
- [0089] 다음으로 본 발명에 따른 분리막을 제조하는 방법에 대해 설명한다.
- [0090] 본 발명의 분리막 제조 방법은,
- [0091] 제1 고분자 용액 및 제2 고분자 용액을 준비하는 단계(S100);
- [0092] 상기 제 1 고분자 용액과 제2 고분자 용액을 혼합하여 제3 고분자 용액을 준비하고 상기 제 3 고분자 용액에 무기물 입자(들)를 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하는 단계(S200); 및
- [0093] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 고분자 기체의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하여 다공성 고분자 기체 및 이의 적어도 일측면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막을 제조하는 단계(S300);를 포함한다.
- [0094] 이하, 상기 방법을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0095] 우선, 제1 고분자 용액 및 제2 고분자 용액을 준비한다. 상기 제1 고분자 용액은 제1 용매에 제1 바인더 수지를 용해하여 준비되며 제2 고분자 용액은 제2 용매에 제2 바인더 수지를 용해하여 준비된다. 여기에서, 상기 제1 바인더 수지 및 제2 바인더 수지는 본 명세서에서 설명한 내용을 참조할 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 고분자 용액 및 제2 고분자 용액은 각각 독립적으로 바인더 수지의 농도가 약 1wt% 내지 10wt%의 범위를 가질 수 있다.
- [0096] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 용매는 제1 바인더 수지를 용해할 수 있으며, 동시에 상기 제2 바인더 수지에 대한 비용매인 것이다. 상기 제1 용매는 25℃ 조건에서 제1 바인더 수지를 5wt% 이상, 바람직하게는 15wt% 이상, 더욱 바람직하게는 25wt% 이상 용해시킬 수 있는 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제1 용매는 제2 바인더 수지에 대한 비용매로서, 25℃ 조건에서 제2 바인더 수지의 용해도가 5중량% 미만인 것이다. 이러한 제1 용매의 비제한적인 예로는 아세톤, 메틸에틸케톤(METHYL ETHYL KETONE, MEK), 메틸이소부틸케톤(Methyl isobutyl ketone, MIBK) 등 케톤 계열 용매 1종 또는 2 종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0097] 한편, 상기 제2 용매는 제2 바인더 수지를 용해할 수 있으며, 동시에 상기 제1 바인더 수지에 대한 비용매인 것이다. 상기 제2 용매는 25℃ 조건에서 제2 바인더 수지를 5wt% 이상, 바람직하게는 15wt% 이상, 더욱 바람직하게는 25wt% 이상 용해시킬 수 있는 것을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제2 용매는 제1 바인더 수지에 대한 비용매로서, 25℃ 조건에서 제1 바인더 수지의 용해도가 5중량% 미만인 것이 사용될 수 있다. 이러한 제2 용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 및 트리프로필렌글리콜 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0099] 이와 같이 제1 및 제2 고분자 용액이 준비되면 이를 적절하게 혼합하여 제3 고분자 용액을 준비한다. 제조된 상기 제3 고분자 용액 내 용매를 제외한 제1 및 제2 바인더 수지의 함량은 제1 및 제2 바인더 수지 총 100% 중 제1 바인더 수지가 67 wt% 내지 91 wt%, 제2 바인더 수지가 9wt% 내지 33wt%를 가진다. 한편, 상기 제3 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비한다. 이렇게 제조된 슬러리는 제1 및 제2 용매를 제외한 나머지 고형분의 농도가 10~30wt%의 범위를 가질 수 있다.
- [0101] 한편, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리 중 바인더 수지와 상기 무기물 입자는 바인더 수지:무기물 입자가

50:50 내지 1:99의 중량 비율로 포함되며, 상기 바인더 수지는 제1 및 제2 바인더 수지를 포함하는 것이다. 한편, 상기 바인더 수지는 필요한 경우 전술한 바와 같이 제3 바인더 수지를 10wt% 미만으로 더 포함할 수 있다.

[0103] 다음으로 상기 슬러리를 분리막 기재 위에 도포하고 상대 습도 약 40% 내지 80%의 조건 하에 소정 시간 정치하여 바인더 수지를 고화(건조)시킨다. 이때 바인더 수지의 상분리가 유도된다. 상분리의 과정에서 용매가 다공성 코팅층의 표면부로 이동하며 용매의 이동을 따라 바인더 수지가 다공성 코팅층의 표면부로 이동되면서 다공성 코팅층의 표면부에 바인더 수지의 함유량이 높아진다. 다공성 코팅층의 표면부 아래 부분은 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨에 기인한 기공이 형성되면서 다공성 코팅층이 다공성 특성을 갖게 된다. 이때 표면에 물이나 에탄올 등 전술한 제2 용매가 비용매로 작용하는 제1 바인더가 가습 상분리에 의해서 표면에 떠오르게 되고 표면에 제1 바인더가 다량 분포하는 구조를 가진다. 이후 상기 바인더층은 전극과의 접착력을 형성하는데 기여한다. 다공성 코팅층 내부에는 제1 및 제2 바인더가 함께 존재하며 코팅 기재와 코팅층간의 결합, 코팅층 내 무기물의 결합을 돕는다.

[0104] 그 후, 얻어진 분리막을 건조함으로써 다공성 코팅층을 분리막 기재 위에 일체적으로 형성할 수 있다.

[0105] 상기 슬러리의 도포는 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 종래의 도공 방식을 적용할 수 있다. 상기 다공성 코팅층을 분리막 기재의 양면에 형성할 경우, 도공액을 편면씩 도공하고 나서 가습 상분리 및 건조하는 것도 가능하지만, 도공액을 양면 동시에 분리막 기재 위에 도공하고 나서 가습 상분리 및 건조하는 쪽이, 생산성의 관점에서 바람직하다.

[0107] 한편, 본 발명의 분리막은 다공성 코팅층과 분리막 기재를 별개로 제작해 두고, 이들 시트를 포개어 합하고, 열압착이나 접착제에 의해 복합화하는 방법 등에 의해서도 제조할 수 있다. 다공성 코팅층을 독립한 시트로서 얻는 방법으로서, 상기 슬러리를 박리 시트 위에 도포하고 상술한 방법에 의해 다공성 코팅층을 형성하고 다공성 코팅층만을 박리하는 방법 등을 들 수 있다.

[0109] 본원 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층용 슬러리에서 무기물 입자와 바인더의 함량비는 전술한 바와 같으며 최종 제조되는 본 발명의 다공성 코팅층의 두께, 기공 크기 및 기공도를 고려하여 적절하게 조절할 수 있다.

[0111] 상기 건조 공정은 상기 복합 다공층 표면의 표면 결합 발생을 최소화할 수 있도록 온도와 시간 조건을 적절하게 설정한다. 상기 건조는 적절한 범위 내에서 건조 오븐이나 열풍 등 건조 보조 장치가 사용될 수 있다.

[0113] 한편, 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 전술한 특징을 구비한 저저항 분리막인 것이다.

[0114] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전재 및 전극 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등), 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiV<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 디설파이드 화합물; Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0116] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0 ≤ x ≤ 1), Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub>(0 ≤ x ≤ 1), Sn<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>Me'<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0 < x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0118] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전재는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속

섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[0120] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0122] 상기 전극 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrachloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 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 acetatepropionate), 시아노에틸풀룰란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀룰란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0124] 상기와 같이 준비된 전극 조립체는 적절한 케이스에 장입하고 전해액을 주입하여 전지를 제조할 수 있다.

[0126] 본 발명에 있어서, 상기 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  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_3SO_2)_3^-$ 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 (γ-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0128] 또한, 본 발명은, 상기 전극 조립체를 포함하는 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 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); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0130] 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.

[0132] **기공도 및 걸리값**

[0133] 본 발명에 있어서, 기공도는 ASTM D-2873에 따라 측정할 수 있다. 걸리값은 일본 산업 표준의 걸리(JIS Gurley) 측정방법에 따라 Toyoseiki사 Gurley type Densometer(No. 158)를 사용하여 측정할 수 있다. 즉, 걸리값은 100ml의 공기가 4.8 인치의 일정한 공기 압력 하에서 1 평방인치 크기의 분리막 기재 또는 분리막을 통과하는데 걸리는 시간(초)을 의미한다.

[0135] **입도 분포**

[0136] 무기물 입자의 평균 입경은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도(D<sub>50</sub>)를 의미한다. 상기 입도 분포의 측정에 있어서는, 예를 들어, 적당한 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정장치를 사용하여 수용액 중에 충분히 분산시켜 초음파 분산기로 교반시킨 후에 측정할 수 있다.

[0138] **실시예 1 내지 실시예 3. 다공성 코팅층을 포함하는 분리막의 제조**

[0139] 아세톤에 PVDF-HFP(제1 바인더 수지, Mw 30만 ~ 40만)을 투입하여 바인더 5wt% 농도인 제1 고분자 용액을 제조하였으며, 에탄올에 PVP(Mw 2백만 ~ 3백만)를 투입하여 바인더 5wt% 농도인 제2 고분자 용액을 제조하였다. 다음으로 상기 제1 및 제2 고분자 용액을 혼합하여 제3 고분자 용액을 준비하였다. 상기 준비된 제3 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하고 분산시켜 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다. 각 슬러리에서 용매를 제외한 고형분(제1 및 제2 바인더 및 무기물 입자)의 농도는 12wt% 였으며, 무기물 입자와 바인더 수지(제1 및 제2 바인더 수지)의 중량비는 70:30의 비율이었다. 상기 슬러리를 페인터 웨이커를 이용해서 약 2시간 동안 혼합하였다. 상기 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 약 9 $\mu$ m, 기공도 약 40vol%~45vol%, 통기시간 60s/100cc 내지 80s/100cc)에 딥코팅의 방법으로 양면 도포하고 상대습도 45% 하에서 건조하여 분리막을 수득하였다. 상기 건조는 상온에서 수행되었다. 건조시간은 약 10분간 유지하였다. 수득된 각 분리막에서 다공성 코팅층의 두께는 양면을 기준으로 약 6 $\mu$ m 였다.

[0141] **비교예 1**

[0142] 아세톤에 제1 바인더 수지인 PVDF-HFP(Mw 2백만~3백만)를 투입하여 고분자 용액을 제조하였다. 상기 준비된 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하고 분산시켜 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분(제1 바인더 수지 및 무기물 입자)의 농도는 12wt% 였으며, 무기물 입자와 제1 바인더 수지의 중량비는 70:30의 비율이었다. 상기 슬러리를 페인터 웨이커를 이용해서 약 2시간 동안 혼합하였다. 상기 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 약 9 $\mu$ m, 기공도 약 40vol%~45vol%, 통기시간 60s/100cc 내지 80s/100cc)에 딥코팅의 방법으로 양면 도포하고 상대습도 45% 하에서 건조하여 분리막을 수득하였다. 상기 건조는 상온에서 수행되었다. 건조시간은 약 10분간 유지하였다. 수득된 각 분리막에서 다공성 코팅층의 두께는 양면을 기준으로 약 6 $\mu$ m 였다.

[0144] **비교예 2**

[0145] NMP에 PVDF-HFP(Mw 30만~40만)와 PVP(Mw 200만 ~ 300만)를 25:5의 중량비로 투입하여 5wt% 농도의 고분자 용액을 제조하였다. 상기 준비된 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하고 분산시켜 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리에서 용매를 제외한 고형분(제1 및 제2 바인더 수지 및 무기물 입자)의 농도는 12wt% 였으며, 무기물 입자와 바인더 수지(제1 및 제2 바인더 수지)액의 중량비는 70:30의 비율이었다. 상기 슬러리를 페인터 웨이커를 이용해서 약 2시간 동안 혼합하였다. 상기 슬러리를 폴리에틸렌 소재의 고분자 필름(두께 약 9 $\mu$ m, 기공도 약 40vol%~45vol%, 통기시간 60s/100cc 내지 80s/100cc)에 딥코팅의 방법으로 양면 도포하고 상대습도 45% 하에서 건조하여 분리막을 수득하였다. 상기 건조는 상온에서 수행되었다. 건조시간은 약 10분간 유지하였다. 수득된 각 분리막에서 다공성 코팅층의 두께는 양면을 기준으로 약 6 $\mu$ m 였다.

[0147] **전극 접착력의 측정**

[0148] 다음과 같이 음극을 준비하였다. 음극 활물질(Graphite), 도전재(super P), 바인더(CMC/SBR 중량비 1:1 혼합)를 97.5: 1.5: 1 중량비(wt%)로 용매 (물)에 투입하고 믹싱(2000rpm, 30분)하여 음극 슬러리를 제조하였다. 준비된 음극 슬러리를 20 $\mu$ m 두께의 구리 박막에 닥터블레이드를 이용하여 도포하고 110 $^{\circ}$ C 에서 건조(overnight) 하였다. 양극의 두께는 약 100 $\mu$ m ~ 110 $\mu$ m이 되도록 조절되며, 압착기 (롤프레스)를 사용하여 최종적으로 약 60 $\mu$ m ~ 70 $\mu$ m 가 되도록 프레스 작업을 수행하였다. 이와 같이 준비된 전극은 80 $^{\circ}$ C의 진공 건조기에서 4시간 동안 유지되었다. 다음으로 각 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3 에서 수득된 분리막과 상기 음극을 라미네이션하여 분리막-음극 적층체 시편을 준비하였다. 상기 각 적층체 시편을 2.5cm x 10cm의 크기로 준비하였다. 3M사 양면 테이프를 슬라이드 글라스에 부착한 후 각 시편 중 분리막 면이 양면 테이프와 대면하도록 부착하였다. UTM 조건으로는 10N load cell 및 180 $^{\circ}$  모드를 사용하였으며, 속도는 300mm/min으로 진행하였다.

[0150] **박리 강도 측정(peel 접착력)**

[0151] 다음과 같은 조건으로 분리막 기재와 무기물 코팅층의 박리 강도를 측정하였다. 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 3에서 수득된 각 분리막 시편을 1.5cm x10cm의 크기로 준비하였다. 3M사 양면 테이프를 슬라이드 글라스에

부착한 후 각 분리막을 상기 양면 테이프에 부착하였다. UTM 조건으로는 10N load cell 및 180° 모드를 사용하였으며, 속도는 300mm/min으로 진행하였다.

[0153] 열수축율 측정 방법

[0154] 각 실시예 및 비교예를 통해 취득된 분리막을 5cm × 5cm의 정방향으로 재단하였다. 분리막 기재를 기준으로 각 분리막의 기계방향(MD) 및 폭방향(TD)의 길이를 측정 후, 이를 150℃의 오븐(Oven)중에 무하중 상태에서 30분간 방치하였다. 각 분리막을 오븐에서 꺼내어 기계방향(MD) 및 폭방향(TD)의 길이를 측정하여 기계방향(MD) 및 폭방향(TD)의 열수축율을 하기 식 1에 따라 구하였다.

[0156] [식 1]

[0157] 열수축율(%) = [(수축 전 길이-수축 후 길이) / 수축 전 길이] x 100

[0159] 통기도 측정

[0160] 통기도 측정기(제조사: Asahi Seiko, 제품명: EG01-55-1MR)를 이용하여 일정한 압력(0.05MPa)으로 100ml의 공기가 분리막을 통과하는데 걸리는 시간(sec)를 측정하였다. 샘플의 좌/중/우 각 1 point씩 총 3 point 측정하여 평균을 기록하였다.

표 1

[0162]

구분	조성 (중량%)	열수축율 (%) (MD/TD)	전극 접착력 (gf/25mm)	통기도 s/100ml	박리강도 (gf/15mm)
실시예 1	무기물(A100H, D <sub>50</sub> : 40nm):PVdF-HFP:PVP =70:27:3	2/1	80	121	107
실시예 2	무기물(A100H, D <sub>50</sub> : 40nm): PVdF-HFP:PVP =70:25:5	1/1	85	123	142
실시예 3	무기물(A100H, D <sub>50</sub> : 40nm): PVdF-HFP:PVP =70:20:10	1/0	76	148	208
비교예 1	무기물(A1(OH) <sub>3</sub> D <sub>50</sub> : 800nm):PVdF-HFP=70/30	55/49	82	133	123
비교예 2	무기물(A100H, D <sub>50</sub> : 40nm):PVdF-HFP: PVP =70:25:10	1/1	5	1726	215

[0163] 실시예 1 내지 실시예 3의 경우 열수축율이 개선되는 효과를 확인하였다. 아울러 전극 접착력, 내열성(열수축율) 및 통기도 수치도 우수한 것으로 확인되었다. 한편, 제1 바인더만 사용한 비교예 1의 경우 전극 접착력은 우수하였으나 열수축율이 실시예에 비해 저하되었다. 또한, 제1 및 제2 바인더 수지를 사용하였으나 이 두 바인더 수지를 모두 용해시킬 수 있는 n-메틸피롤리돈(NMP)만을 용매로 사용한 경우(비교예 2), 표면에 제1 바인더가 표층부로 상분리 되지 않아 접착력이 매우 낮게 나타나고 분리막 기재 내로 스며들어 기공구조를 막아 통기도 특성이 급격하게 저하되었다.

도면

도면1

