



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월20일
(11) 등록번호 10-2524662
(24) 등록일자 2023년04월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) C08L 27/16 (2006.01)
C08L 31/04 (2006.01) C08L 39/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/411 (2021.01)
C08L 27/16 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0054534
(22) 출원일자 2019년05월09일
심사청구일자 2020년10월27일
(65) 공개번호 10-2020-0129718
(43) 공개일자 2020년11월18일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170097210 A*
KR1020190022917 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의
도동, 파크원)
(72) 발명자
김명수
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
윤수진
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 8 항

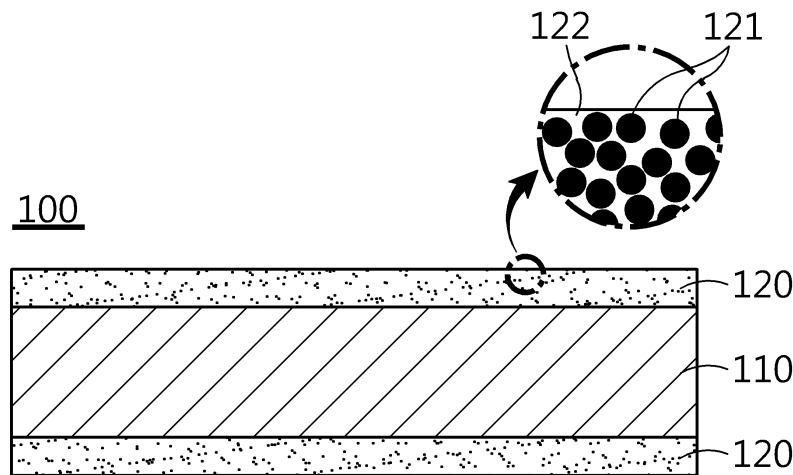
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 바인더 수지 조성물 및 이를 포함하는 전기화학소자용 분리막

(57) 요약

본 발명에 따른 바인더 수지 조성물은 폴리비닐피롤리돈-폴리비닐아세테이트 블록 공중합체 (Polyvinylpyrrolidone-polyvinylacetate block copolymer, PVP-co-PVAc)를 포함하는 것으로서 이를 분리막의 다공성 코팅층에 도입하는 경우 결합력 특성 및 내열 안정성이 현저히 개선되는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 31/04 (2013.01)

C08L 39/06 (2013.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학소자용 바인더 수지 조성물이며,

상기 바인더 수지 조성물은 PVDF계 고분자, 폴리비닐 피롤리돈(poly vinyl pyrrolidone, PVP) 및 PVP-PVAc 공중합체(Poly Vinyl pyrrolidone-Poly Vinyl Acetate copolymer)를 포함하며, 상기 바인더 수지 조성물 100 wt% 중 PVP-PVAc 공중합체의 함량은 3 wt% 내지 14 wt%인 것이고,

PVP-PVAc에서 PVAc 중합단위의 함량은 30wt% 내지 85wt% 이고,

상기 PVP-PVAc의 분자량(M_w , g/mol)은 800,000g/mol 이상이며,

상기 PVDF계 고분자는 상기 바인더 수지 조성물 100wt% 대비 1wt% 내지 50 wt%의 범위로 포함되는 것인 바인더 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PVP-PVAc에서 PVAc 중합단위의 함량은 50wt% 내지 80wt% 인 것인 바인더 수지 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 PVDF계 고분자는 불화비닐리덴 단독 중합체, PVDF-HFP, PVDF-CTFE 또는 이 중 둘 이상을 포함하는 것인 바인더 수지 조성물.

청구항 4

다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하는 분리막이며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지 조성물을 포함하고, 상기 바인더 수지 조성물은 제1항에 따른 것이며,

상기 분리막은 상기 바인더 수지 조성물을 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리가 상대 습도 30% 내지 70% 조건 하에서 고화되어 형성된 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 무기물 입자는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $b_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 또는 이 중 둘 이상을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 다공성 코팅층에서, 바인더 수지 조성물과 무기물 입자의 합 100wt% 대비 바인더 수지 조성물은 0.1wt% 내지 80wt%의 범위로 포함되는 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 7

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제4항에 따른 것인 전기화학소자.

청구항 8

제4항에 따른 분리막을 제조하는 방법이며,

바인더 수지 조성물을 용매에 용해하여 고분자 용액을 준비하는 단계;

상기 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하고 혼합하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하는 단계;

상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 기재 위에 도포하는 단계; 및

상기 슬러리가 도포된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 상대 습도 30% 내지 70%의 조건 하에서 건조시키는 단계를 포함하는 분리막 제조 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 바인더 수지 조성물에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 전기화학소자 분야에서 그의 안전성 확보에 대해 크게 주목하고 있다. 특히, 리튬 이차전지와 같은 이차전지는 양극, 음극 및 분리막을 구비한 전극 조립체를 갖는데, 이러한 전극 조립체는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조로 제작될 수 있다.

[0004] 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 안된다는 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 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

[0006] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 수지의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 분리막이 제안되었다. 다공성 코팅층에 함유된 무기물 입자들은 내열성이 뛰어나므로, 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의

절연을 유지하여 단락을 방지한다.

[0008] 통상적으로 다공성 코팅층에 사용되는 바인더 수지는 무기물 입자간 결합 및 전극과 분리막의 층간 접착력을 고려하여 PVDF계 고분자 재료를 사용하고 있으나 내열 안전성이 미흡하고 전해액 중에서는 결합력이 저하되는 단점이 있다. 이러한 점을 고려하여 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP)을 PVDF계 고분자 재료와 혼합하는 방안이 제안되고 있다. PVP의 혼합에 의해서 내열성이 개선되는 효과가 있으나 결합력이 더욱 저하된다. 이에 결합력 및 내열 안정성의 개선에 효과적인 바인더 수지 조성물의 개발이 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 내열 안전성 및 결합력이 개선된 바인더 수지 조성물 및 이를 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해 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

[0012] 본 발명은 전술한 문제를 해결하기 위해 도출된 것이다. 본 발명의 제1 측면은 전기화학소자용 바인더 수지 조성물에 대한 것으로서, 상기 바인더 수지 조성물은 PVDF계 고분자, 폴리비닐 피롤리돈(poly vinyl pyrrolidone, PVP) 및 PVP-PVAc 공중합체(Poly Vinyl pyrrolidone-Poly Vinyl Acetate copolymer)를 포함하며, 상기 바인더 수지 조성물 100 wt% 중 PVP-PVAc 공중합체의 함량은 3 wt% 내지 14 wt%인 것이고, PVP-PVAc의 분자량(Mw, g/mol)은 500,000g/mol 이상이며, PVP-PVAc에서 PVAc 중합단위의 함량은 30wt% 내지 85wt%인 것이다.

[0013] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 PVP-PVAc의 분자량(Mw, g/mol)은 800,000g/mol 이상인 것이다.

[0014] 본 발명의 제3 측면은 상기 제1 내지 제2 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 바인더 수지 조성물 100 wt% 중 PVP-PVAc 공중합체의 함량은 3wt% 내지 14wt%인 것이다.

[0015] 본 발명의 제4 측면은 상기 제1 내지 제3 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 PVP-PVAc에서 PVAc 중합단위의 함량은 50wt% 내지 80wt% 인 것이다.

[0016] 본 발명의 제5 측면은 상기 제1 내지 제4 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 PVDF계 고분자는 상기 바인더 조성물 100wt% 대비 1wt% 내지 50wt%의 범위로 포함되는 것이다.

[0017] 본 발명의 제6 측면은 상기 제1 내지 제5 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 PVDF계 고분자는 불화비닐리덴 단독 중합체, PVDF-HFP, PVDF-CTFE 또는 이 중 둘 이상을 포함하는 것이다.

[0018] 본 발명의 제7 측면은 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재; 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 수지 조성물을 포함하고, 상기 바인더 수지 조성물은 상기 제1 내지 제6 측면 중 적어도 어느 하나에 따른 것이다.

[0019] 본 발명의 제8 측면은 상기 제7 측면에 있어서, 상기 무기물 입자는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), b_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC, TiO₂ 또는 이 중 둘 이상을 포함하는 것이다.

[0020] 본 발명의 제9 측면은 상기 제7 내지 제8 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층에서, 바인더 수지 조성물과 무기물 입자의 합 100wt% 대비 바인더 수지 조성물은 0.1wt% 내지 80wt%의 범위로 포함되는 것이다.

[0021] 본 발명의 제10 측면은 전기화학소자에 대한 것으로서, 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제7 내지 제9 측면 중 적어도 어느 하나에 따른 것이다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 따른 바인더 수지 조성물은 폴리비닐피롤리돈-폴리비닐아세테이트 블록 공중합체 (Polyvinylpyrrolidone-polyvinylacetate block copolymer, PVP-co-PVAc)를 포함하는 것으로서 이를 분리막의 다공성 코팅층에 도입하는 경우 결합력 특성 및 내열 안정성이 현저히 개선되는 효과가 있다. 상기 바인더 수지 조성물이 도입된 분리막은 전극과의 결합력이 향상되므로 저항 특성 및 출력 특성이 개선되는 효과가 있다. 또한, 분리막에서 무기물 입자의 탈리가 방지되어 분리막의 내구성이 향상되는 효과가 있다. 이 외에도 분리막의 내열 안정성이 개선되어 단락이 발생하는 시점이 현저히 지연된다. 이러한 효과에 의해 상기 바인더 조성물을 이용하여 전지를 제조하는 경우 전지의 사이클 특성이 현저히 개선된다.

도면의 간단한 설명

[0025] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용 및 다음의 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상 및 원리를 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

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

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 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 실시예에 기재되고 도면에 도시된 구성은 본 발명의 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.

[0028] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0030] 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.

[0032] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[0034] 이어지는 발명의 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. '우', '좌', '상면' 및 '하면'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각 지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다. '전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.

[0036] 본 발명은 전기화학소자용 바인더 수지 조성물에 대한 것이다. 상기 바인더 수지 조성물은 예를 들어 전기화학소자의 분리막에 사용될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 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. 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막은 전기화학소자에서 서로 반대되는 극성을 갖는 전극을 전기적으로 절연하는 절연막의 역할을 하는 것으로서 예를 들어 양극, 음극 및 분리막을 포함하는 단위 셀(unit cell)의 구성요소이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 본 발명에 따른 바인더 수지 조성물을 포함할 수 있다. 또는 상기 바인더 조성물과 함께 무기물 입자를 포함할 수 있다.

[0038] 다음으로 상기 바인더 수지 조성물을 더욱 상세하게 설명한다.

[0040] 상기 바인더 수지 조성물은 PVDF계 고분자, 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone) 및 폴리비닐피롤리돈-폴리비닐아세테이트 블록 공중합체(Polyvinylpyrrolidone-polyvinylacetate block copolymer, PVP-co-PVAc)를 포함한다.

[0042] **PVDF계 고분자**

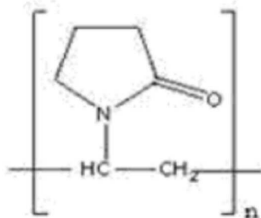
[0043] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 PVDF계 고분자는 상기 바인더 조성물 100wt% 대비 1wt% 내지 50wt%의 범위로 포함될 수 있으며, 접착력 및 다공성 코팅층의 기공 형성의 측면을 고려했을 때 5wt% 내지 20wt%의 범위로 포함될 수 있다. 후술하는 바와 같이 다공성 코팅층은 가습 조건에서 다공성 코팅층 형성용 슬러리가 고화되는 동안 PVDF계 고분자의 상분리를 유도하여 기공을 형성될 수 있다. 이때 상기 바인더 조성물에서 PVDF계 고분자의 함량이 적은 경우에는 상분리 할 수 있는 성분이 충분하지 않아 기공의 크기 및 기공도 측면에서 소망하는 수준으로 기공이 형성되지 않는다.

[0045] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 PVDF계 고분자는 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉, 폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 공중합이 가능한 모노머와의 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 모노머로서는, 예를 들면 불소화된 단량체 및/또는 염소계 단량체 등을 사용할 수 있다. 상기 불소화된 단량체의 비제한적인 예로는 불화비닐; 트리플루오로에틸렌(TrFE); 클로로플루오로에틸렌(CTFE); 1,2-디플루오로에틸렌; 테트라플루오로에틸렌(TFE); 헥사플루오로프로필렌(HFP); 퍼플루오로(메틸비닐)에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸비닐)에테르(PEVE) 또는 퍼플루오로(프로필비닐)에테르(PPVE) 등의 퍼플루오로(알킬비닐)에테르; 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD)등이 있으며 이 중 하나 이상이 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 PVDF계 고분자는 불화비닐리덴 단독 중합체, PVDF-HFP, PVDF-CTFE 또는 이 중 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0047] **폴리비닐피롤리돈**

[0048] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 폴리비닐피롤리돈은 아래 화학식 1과 같이 나타낼 수 있으며, 상기 바인더 조성물 100wt% 대비 1wt% 내지 20wt%의 범위로 포함될 수 있으며, 내열성 및 다공성 코팅층의 기공 형성의 측면을 고려했을 때 5wt% 내지 10wt%의 범위로 포함될 수 있다. 폴리비닐피롤리돈이 20 wt%를 초과하여 지나치게 많은 양이 포함되는 경우에는 후술하는 단계에서 PVDF계 고분자의 상분리를 제한하여 다공성 코팅층에서 기공이 잘 형성되지 않아 분리막의 기공도가 저하될 수 있다.

[0050] [화학식 1]



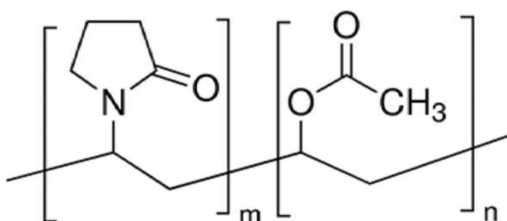
[0051]

[0052] 한편 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 폴리비닐피롤리돈은 내열성의 확보 측면에서 분자량(Mw) 500,000 g/mol 이상인 것을 사용하는 것이 고려되나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[0054] **폴리비닐피롤리돈-폴리비닐아세테이트 블록 공중합체((PVP-PVAc)**

[0055] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, PVP-PVAc는, 아래 화학식 2로 나타낼 수 있으며, 상기 바인더 조성물 100wt% 대비 3wt% 내지 14wt%의 범위로 포함될 수 있으며, 내열성 및 다공성 코팅층의 기공 형성의 측면을 고려했을 때 5wt% 내지 10wt%의 범위로 포함될 수 있다.

[0057] [화학식 2]



[0058]

- [0060] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 PVP-PVAc은 분자량(Mw, g/mol)가 500,000 이상인 것이다. 상기 범위에 미치지 못하는 경우 상기 바인더 조성물의 접착력 개선 효과가 미미하다. 일 실시양태에 있어서 상기 분자량은 50만 내지 500만으로 제어될 수 있으나 상기 분자량의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 PVP-PVAc에서 PVAc는 30wt% 내지 85wt%의 범위로 포함될 수 있다. 예를 들어, 접착력 및 내열성 개선 효과의 측면을 고려했을때, 20wt% 내지 80wt%인 것이 바람직하다.
- [0064] 다음으로 상기 바인더 조성물을 포함하는 전기화학소자용 분리막에 대해서 설명한다.
- [0066] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 전술한 바인더 수지 조성물과 무기물 입자를 포함하는 다공막 일 수 있다. 또 다른 실시양태에 따르면 상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 배치된 다공성 코팅층을 포함할 수 있으며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 본 발명에 따른 바인더 수지 조성물의 혼합물을 포함할 수 있다. 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막(100)의 단면을 개략적으로 도시한 것으로서 다공성 기재(110)의 양면에 다공성 코팅층(120)이 형성되어 있는 모습을 나타낸 것이다. 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자(121) 및 본 발명에 따른 바인더 조성물(122)을 포함한다. 이하, 본 발명에 따른 다공성 코팅층을 포함하는 분리막에 대해 더욱 상세하게 설명한다.
- [0068] 상기 다공성 기재는 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)로 내부에 복수의 기공이 형성된 기재를 의미한다. 상기 기공들은 상호간에 서로 연결된 구조로 되어 있어서 기재의 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 또는 액체가 통과 가능한 것이다. 이러한 다공성 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 유기 재료 혹은 무기 재료 중 어느 것도 사용할 수 있다. 특히, 기재에 섫다운 기능을 부여하는 관점에서는, 기재의 구성 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, 섫다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 열가소성 수지가 용해하여 다공질 기재의 구멍을 폐쇄함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200℃ 미만의 열가소성 수지가 적당하며, 특히 폴리에틸렌이 바람직하다.
- [0070] 또한, 이외에도 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재는 부직포 또는 다공성 고분자 필름 또는 이 중 둘 이상의 적층물 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다.
- [0072] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 하기 a) 내지 e) 중 어느 하나인 것이다.
- [0074] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름,
- [0075] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0076] c) 고분자 수지를 용융/방사하여 얻은 필라멘트를 집적하여 제조된 부직포웹,
- [0077] d) 상기 c)의 부직포 웹이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0078] e) 상기 a) 내지 d) 중 둘 이상을 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.
- [0080] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기재는 두께가 3 μ m 내지 12 μ m 또는 5 μ m 내지 12 μ m인 것이 바람직하다. 이의 두께가 상기 수치에 미치지 못하는 경우에는 전도성 배리어의 기능이 충분하지 않으며, 반면에 상기 범위를 지나치게 초과하는 경우(즉, 너무 두꺼우면) 분리막의 저항이 과도하게 증가할 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 폴리에틸렌의 중량 평균 분자량은 10만 내지 500만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10만보다 작으면, 충분한 역학 물성을 확보하는 것이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 500만보다 커지면, 섫다운 특성이 나빠질 경우나, 성형이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 상기 다공성 기재의 돌자(突刺)강도는, 제조 수율을 향상시키는 관점에서, 300gf 이상일 수 있다.
- [0084] 다공질 기재의 돌자강도는 Kato tech KES-G5헨디 압축시험기를 이용하여 바늘 선단의 곡률 반지름 0.5 mm, 돌자 속도 2 mm/sec의 조건에서 돌자 시험을 수행해 측정하는 최대돌자하중(gf)을 가리킨다.
- [0086] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하며, 예컨대, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지며 기공 직경은 일반적으로 10nm 내지 100nm이고, 두께는 일반적으로 5 μ m 내지 12 μ m인 절연성 박막이 사용될 수 있다.
- [0088] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 형성될 수 있으며, 무기물 입

자와 본 발명에 따른 바인더 조성물을 포함한다.

- [0090] 상기 다공성 코팅층은 층 내부에 무기물 입자들이 밀집된 상태로 충전되어 있으며, 무기물 입자간 형성된 인터스티셜 볼륨에서 기인한 다수의 미세 기공을 가질 수 있다. 이들 미세 기공이 서로 연결된 구조로 되어 있으며, 한쪽의 면으로부터 다른 쪽의 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능한 다공성 구조를 나타낸다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자들은 바인더 수지 조성물에 의해 표면의 전부 또는 적어도 일부가 코팅되어 있으며 상기 바인더 수지를 매개로 하여 면결착 및/또는 점결착되어 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지 조성물과 무기물 입자는 중량비로 0.1:99.9 내지 80:20의 비율로 포함된다. 환언하여, 상기 다공성 코팅층에서, 바인더 수지 조성물과 무기물 입자의 합 100wt% 대비 바인더 수지 조성물은 0.1wt% 내지 80wt%의 범위로 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 접착력 및 내열성의 측면에서, 약 10wt% 내지 30wt%의 범위로 포함될 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 20nm 내지 1,000nm일 수 있다. 상기 범위 내에서 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 800nm 이하, 또는 500nm 이하일 수 있으며, 이와 독립적으로 또는 이와 함께 20nm 이상, 50nm 이상, 또는 100nm 이상일 수 있다. 상기 기공의 크기는 SEM 이미지를 통한 형상 분석으로부터 산출될 수 있다. 기공의 크기가 상기 범위 보다 작은 경우 다공성 코팅층 내 바인더 수지의 팽창으로 기공이 폐색되기 쉬우며, 기공의 크기가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 절연막으로서의 기능이 어렵고 이차 전지 제조 후 자가 방전 특성이 악화되는 문제가 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 기공도는 30% 내지 80%가 바람직하다. 기공도가 30% 이상이면 리튬 이온의 투과성 측면에서 유리하며, 기공도가 80% 이하이면, 표면 개구율이 너무 높지 않아 분리막과 전극간 접착력을 확보하는데 적합하다.
- [0095] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막의 통기도는 1500s/100cc 이하인 것이다.
- [0097] 한편, 본 발명에 있어서, 기공도와 기공의 크기는 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정하거나 수은 압입법(Mercury intrusion porosimetry) 또는 캐필러리 흐름 측정방법(capillary flow porosimetry)과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 수득된 코팅층의 두께와 무게를 측정하여 이를 코팅층의 이론 밀도로부터 기공도를 계산할 수 있다.
- [0098] 본 명세서에서 사용되는 용어 "통기도(permeability)"는 분리막에 대하여 100cc의 공기가 투과하는 시간을 의미하고, 그의 단위로서 본원에서는 초(second)/100cc를 사용하고 있으며, 투과도와 상호 교환하여 사용할 수 있고, 통상적으로 Gurley 값 등으로 표시된다.
- [0100] 상기 다공성 코팅층의 두께는 다공성 기체의 편면에서 1.5 μ m 내지 5.0 μ m가 바람직하다. 상기 두께는 바람직하게는 1.5 μ m 이상으로 할 수 있으며, 상기 수치 범위내에서 전극과의 접착력이 우수하고 그 결과 전지의 셀 강도가 증가된다. 한편, 상기 두께가 5.0 μ m이하이면 전지의 사이클 특성 및 저항 특성의 측면에서 유리하다.
- [0102] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정하지만 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.
- [0104] 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 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), b_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC, TiO₂ 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0106] 또한, 상기 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(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란타니타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 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($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

- [0107] 또한, 상기 무기물 입자의 평균 입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1.5\mu\text{m}$ 범위인 것이 바람직하다. $0.1\mu\text{m}$ 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, $1.5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.
- [0109] 다음으로 본 발명에 따른 분리막을 제조하는 방법을 설명한다. 본 발명에 따른 상기 바인더 수지 조성물 및 무기물 입자를 함유하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 기재 위에 도포하고 상기 슬러리를 고화(固化)시킴으로써, 다공성 코팅층을 다공성 기재 위에 일체적으로 형성하는 방법으로 제조할 수 있다.
- [0111] 구체적으로, 우선 상기 바인더 수지 조성물을 용매에 용해하여, 고분자 용액을 준비한 후 상기 고분자 용액에 무기물 입자를 투입하고 혼합하여 무기 코팅층 형성용 슬러리를 준비한다. 다음으로 이를 다공성 기재 위에 도포하고 상대 습도 약 30% 내지 70%의 조건 하에 소정 시간 정치하여 바인더 수지 조성물을 고화(건조)시킨다. 이때 바인더 수지 조성물 중 PVDF계 고분자의 상분리가 유도된다. 상분리의 과정에서 용매가 다공성 코팅층의 표면부로 이동하며 용매의 이동을 따라 PVDF계 고분자가 다공성 코팅층의 표면부로 이동되면서 다공성 코팅층의 표면부에 PVDF계 고분자의 함유량이 높아진다. 다공성 코팅층의 표면부 아래 부분은 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨에 기인한 기공이 형성되면서 다공성 특성을 갖게 된다.
- [0112] 상기의 슬러리는 예를 들면 아세톤, 메틸에틸케톤, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세트아미드, 디메틸포름아미드, 디메틸포름아미드 등의 극성 아미드 용매를 적절하게 선택하여 사용할 수 있다.
- [0113] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 슬러리의 도포는 마이어 바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 종래의 도공 방식을 적용할 수 있다.
- [0115] 한편, 본 발명은 상기 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 전지는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 본 발명에 따른 바인더 수지 조성물을 포함하는 것이다.
- [0117] 본 발명에 있어서, 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물(LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등), 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토 금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0119] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 구소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 도전제는, 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 이

루어진 균으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[0123] 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.

[0125] 상기 전극에 사용되는 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지는 비제한적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoridecotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetatebutyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등의 예를 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0127] 상기와 같이 준비된 전극 조립체는 적절한 케이스에 장입하고 전해액을 주입하여 전지를 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 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), 에스테르계 화합물 또는 이 중 선택된 2종 이상의 혼합물을 포함하는 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0129] 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 전기이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0131] 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.

[0133] **실시예**

[0134] **분리막의 제조**

[0135] 하기 [표 1]의 구성에 따라 바인더 수지 조성물을 준비하였다. 아세톤과 에탄올을 4:1 비율(중량비)로 혼합하고 여기에 각 실시예 및 비교예의 바인더 수지 조성물을 투입하여 고분자 용액(고형분 5wt% 농도)을 제조하였다. 여기에 Al_2O_3 (일본금속, LS235)을 투입하여 볼밀(ball mill) 방식으로 분산시켜 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하였다. 다공성 기재(Toray사 B12PA1)위에 딥 코팅(dip coating) 방법으로 상기 슬러리를 코팅하고 상대 습도(RH) 40% 수준에서 가습 상분리를 유도하였다. 이와 같은 방법으로 분리막을 제조하였다.

표 1

	무기물 Al ₂ O ₃ (wt%)	입자	PVDF (wt%)	PVP (wt%)	PVP-PVAc (wt%)	PVP-PVAc 모노머 비율(%)	PVP-PVAc 분자량(Mw, g/mol)
비교예 1	0		50	15	35	40:60	1000,000
비교예 2	90		0	3	7	40:60	1000,000
비교예 3	80		10	0	10	40:60	1000,000
비교예 4	80		10	10	0	0	0
실시예 1	80		10	3	7	40:60	800,000
실시예 2	80		10	3	7	40:60	1000,000
비교예 5	80		10	3	7	40:60	50,000
비교예 6	80		10	3	7	40:60	300,000
실시예 3	80		10	3	7	50:50	1000,000
실시예 4	80		10	3	7	20:80	1000,000
비교예 7	80		10	3	7	10:90	1000,000
비교예 8	80		10	3	7	80:20	1000,000
실시예 5	82		10	3	5	40:60	1000,000
실시예 6	77		10	3	10	40:60	1000,000
비교예 9	85		10	3	2	40:60	1000,000
비교예 10	72		10	3	15	40:60	1000,000

표 2

	코팅층 두께 (μm)	로딩량 (g/cm^2)	통기도 (s/100cc)	열수축율 (%, 150 $^{\circ}\text{C}$) (TD/MD)	전극 접착력 (gf/25mm)
비교예 1	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	7.3	33590	0/0	231
비교예 2	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	14.5	19736	0.4/0	7
비교예 3	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	14.2	943	8.0/5.0	45
비교예 4	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	14.0	1532	2.0/1.0	28
실시예 1	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.4	832	2.1/1.9	89
실시예 2	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.5	1150	1.0/0.7	70
비교예 5	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	12.4	432	19.0/16.0	56
비교예 6	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	12.8	512	15.0/10.0	88
실시예 3	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.0	870	1.0/1.0	65
실시예 4	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.4	932	5.0/3.6	90
비교예 7	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.5	910	15.0/11.0	120
비교예 8	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.4	831	1.0/0.7	33
실시예 5	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.5	723	4.0/3.0	63
실시예 6	양면 4 $\mu\text{m}/4\mu\text{m}$	13.0	1430	1.6/1.4	85

비교예 9	양면 4 μ m/4 μ m	14.2	367	12.0/9.0	41
비교예 10	양면 4 μ m/4 μ m	12.5	12530	0.7/0.4	167

[0142] 상기 [표 2]에서 확인할 수 있는 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 전지의 경우 통기도, 열수축율 및 접착력이 비교예의 전지에 비해 모두 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0144] **실험 방법**

[0146] 1) 로딩량

[0147] 다공성 기재의 양면에 코팅된 다공성 코팅층의 무기물 입자 및 바인더 수지 조성물의 혼합물의 단위 면적당 무게를 나타낸 것이다.

[0149] 2) 통기도

[0150] 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.

[0151] 2000s/100cc 이상인 경우 전지 출력 저하 및 사이클 특성 저하의 원인이 될 수 있다.

[0153] 3) 열수축율

[0154] 각 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 5cm x 5cm 크기로 재단한 후 150℃에서 30분간 유지 후 수축한 정도를 아래 식에 따라서 TD, MD 방향으로 각각 계산한 것이다. 각각 5% 이하이면 내열성이 우수한 것으로 볼 수 있다.

[0156] 열수축율(%) = [(수축 전 길이 - 수축 후 길이) / 수축 전 길이] X 100

[0158] 4) 전극 접착력

[0159] 각 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 100 mm (길이) x 25 mm (폭)으로 절단하고 음극과 60℃, 6.5MPa, 1s 조건으로 hot press 로 라미네이션 한 후 UTM 장비(Instron사)를 사용하여 300mm/min의 속도로 180도 각도로 박리하고 이때의 강도를 측정하였다. 50g/25mm 이상 확보되는 것이 바람직하다.

[0160] 음극은 다음과 같이 제작하였다. 인조흑연(콜타르 피치) 66.1 wt%, 천연흑연 26.9 wt%, SiO 1.5 wt%, 카본블랙 1.5 wt%, SBR 바인더 3 wt%, CMC 1 wt%를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이를 495mg/25cm²의 로딩량으로 구리 호일에 도포하고 섭씨(Celsius) 100℃의 진공오븐에서 10 시간 이상 건조하였고, 물 형태의 프레스를 이용하여 음극(전체 두께 159.6 μ m)을 제조하였다.

도면

도면1

