



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2017년12월22일  
 (11) 등록번호 10-1811329  
 (24) 등록일자 2017년12월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
 HO1M 2/16 (2006.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
 (52) CPC특허분류  
 HO1M 2/1686 (2013.01)  
 HO1M 10/052 (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2015-0061933  
 (22) 출원일자 2015년04월30일  
 심사청구일자 2015년04월30일  
 (65) 공개번호 10-2016-0129578  
 (43) 공개일자 2016년11월09일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 JP2007297644 A  
 KR1020130047752 A  
 KR1020100129290 A\*  
 KR1020100098498 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 삼성에스디아이 주식회사  
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)  
 (72) 발명자  
 강세영  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 삼성전자소재연  
 구단지 삼성SDI  
 김병수  
 경기도 수원시 영통구 삼성로 130 삼성전자소재연  
 구단지 삼성SDI  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

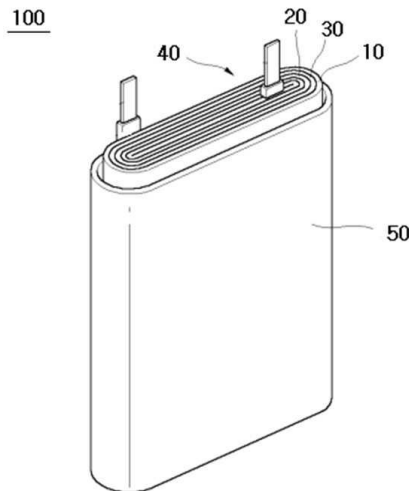
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **내열층을 포함하는 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기 화학 전지**

**(57) 요약**

본 발명은 다공성 기재; 및 상기 기재의 일면 또는 양면에 형성된 내열층을 포함하고, 상기 내열층은 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산의 경화물을 포함하는 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 전기화학 전지에 관한 것이다.

**대표도 - 도1**



(52) CPC특허분류

*H01M 2/1653* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

(72) 발명자

**이대규**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 삼성전자소재연  
구단지 삼성SDI

**김종섭**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 삼성전자소재연  
구단지 삼성SDI

**배인혁**

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 삼성전자소재연  
구단지 삼성SDI

**명세서**

**청구범위**

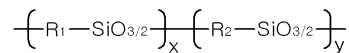
**청구항 1**

다공성 기재; 및

상기 기재의 일면 또는 양면에 형성된 내열층을 포함하고,

상기 내열층은 하기 화학식 1로 표시되는 실세스퀴옥산의 경화물인 바인더 수지, 및 무기입자를 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub>은 티올기(-SH) 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 티오알킬기이고,

R<sub>2</sub>는 수소이거나, 치환되거나 비치환된 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헥세로알킬기, 헥테로시클로알킬기, 또는 알케닐기이며,

0.4 ≤ x ≤ 1.0, 0 ≤ y ≤ 0.6, 및 x+y=1 이다.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

제1항에 있어서, 상기 경화물은 열 경화, 광 경화, 고온 및 고습 처리, 또는 이들의 조합에 의해 생성되는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 내열층이 비경화형 바인더 수지를 추가로 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 5**

제4항에 있어서, 상기 비경화형 바인더 수지는 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 및 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer)로 이루어진 군으로부터 선택되는 단독 또는 이들의 혼합물인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 6**

제1항에 있어서, 상기 내열층의 총 두께가 1 μm 내지 10 μm인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 상기 내열층의 총 두께가 1 $\mu$ m 내지 5 $\mu$ m인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 8**

제1항에 있어서, 상기 분리막의 200 $^{\circ}$ C에서 5분 동안의 종방향(MD 방향) 및 횡방향(TD 방향)의 평균 열 수축률이 10% 이하인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 9**

제1항에 있어서, 상기 분리막의 통기도가 100sec/100cc · 12 $\mu$ m 내지 400sec/100cc · 12 $\mu$ m 인 리튬 이차 전지용 분리막.

**청구항 10**

치환기 중 티올기 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 티오알킬기를 40 중량% 이상 포함하는 실세스퀴옥산, 무기입자, 및 용매를 함유하는 내열층 조성물을 제조하고,

다공성 기재의 일면 혹은 양면에 상기 내열층 조성물을 도포하고 경화시켜 내열층을 형성하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 경화가 열 경화, 광 경화, 또는 고온 및 고습 경화인 리튬 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

**청구항 12**

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치하는 제1항, 및 제3항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 분리막; 및 전해액을 포함하는 전기 화학 전지.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 상기 전기 화학 전지는 리튬 이차 전지인 전기 화학 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 내열층을 포함하는 분리막, 상기 분리막의 제조방법 및 상기 분리막을 이용한 전기 화학 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 전기 화학 전지용 분리막 (separator)은 전지 내에서 양극과 음극을 서로 격리시키면서 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 주어 전지의 충전과 방전이 가능하게 하는 중간막을 의미한다.

[0003] 최근 전지의 안정성이 대두됨에 따라, 이러한 특성과 관련하여 양극간의 단락을 방지하는 분리막의 역할이 중요하게 다루어지고 있다. 일반적으로 사용되는 폴리올레핀 계열 원단의 경우 고온에서 열수축이 심하고 물리적으로 내구성이 약하다. 따라서 전지에 이상이 발생하여 내부의 온도가 상승하게 되면, 분리막의 변형이 일어나기 쉽고 심각할 경우 폭발이 발생할 수 있다. 따라서 고온 안정성과 관련된 내열도 및 내수축성의 향상은 분리막 개발에 중요한 요소이다. 분리막의 내열성 개선을 위해 폴리올레핀 또는 부직포 원단에 세라믹 입자와 바인더를 코팅하는 코팅 분리막(대한민국 등록특허 제10-0775310호) 등의 개발이 진행되고 있다. 그러나, 폴리올레핀 또는 부직포 원단에 이러한 세라믹 입자를 코팅하는 경우, 세라믹 입자에 의해 분리막 원단에 형성된 기공이 막혀 전지의 성능이 저하되는 단점이 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0775310호 (2007.11.08. 공고)

**비특허문헌**

[0005] (비특허문헌 0001) 없음

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 분리막 기재의 기공을 막지 않으며, 내열성, 화학적 안정성, 기계적 강도, 내크랙성 및 전해액과의 친화성이 우수한 내열층을 포함하는 분리막 및 이를 포함하는 전기 화학 전지를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명의 일 실시예에서, 다공성 기재; 및 상기 기재의 일면 또는 양면에 형성된 내열층을 포함하고, 상기 내열층은 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산의 경화물을 포함하는 분리막이 제공된다.

[0008] 본 발명의 다른 실시예에서, 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산 및 용매를 함유하는 내열층 조성물을 제조하고, 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 상기 내열층 조성물을 도포하고 경화시켜 내열층을 형성하는 것을 포함하는, 분리막의 제조 방법이 제공된다.

[0009] 본 발명의 또 다른 실시예에서, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치한 본원에 개시된 분리막 및 전해질을 포함하는 전기 화학 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0010] 본 발명의 일 실시예들에 따른 내열층을 포함하는 분리막은, 산소장애의 영향이 덜하여 경화율이 높아 분리막 기재의 기공을 막지 않으며, 아크릴레이트계 수지를 사용한 분리막 대비 전체적으로 우수한 내열성, 화학적 안정성, 내크랙성, 기계적 강도 및 전해액과의 친화성을 갖는 장점이 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0011] 도 1은 일 구현예에 따른 전기 화학 전지의 분해 사시도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0012] 이하 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다. 본원 명세서에 기재되어 있지 않은 내용은 본 발명의 기술 분야 또는 유사 분야에서 숙련된 자이면 충분히 인식하고 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0013] 본 발명의 일 실시예는, 다공성 기재; 및 상기 기재의 일면 또는 양면에 형성된 내열층을 포함하고, 상기 내열층은 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산의 경화물을 포함하는 분리막에 관한 것이다.

[0014] 상기 다공성 기재는 다수의 기공을 가지며 통상 전기화학소자에 사용될 수 있는 다공성 기재를 사용할 수 있다. 다공성 기재로는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다. 일 예에서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 기재일 수 있다. 상기 폴리올레핀계 기재는 셧다운(shut down) 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있는 장점이 있다. 구체적으로, 상기 폴리올레핀계 기재는 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 폴리올레핀계 기재는 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막 중 하나일 수 있다. 더욱 더 구체적

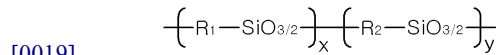
으로, 폴리에틸렌 단일막일 수 있다.

[0015] 상기 다공성 기재의 두께는 구체적으로 1 μm 내지 40 μm일 수 있으며, 보다 구체적으로 1 μm 내지 25 μm, 더욱 더 구체적으로 1 μm 내지 15 μm일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서, 적절한 두께의 분리막을 형성하여 양극과 음극의 단락을 방지하고 전지의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 분리막의 두께가 지나치게 두꺼워져 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 방지할 수 있다. 상기 다공성 기재의 통기도는 250 sec/100cc 이하, 구체적으로 200 sec/100cc 이하, 보다 구체적으로 150 sec/100cc 이고, 기공율(porosity)은 30 % 내지 80 %, 구체적으로 40 % 내지 60 %의 범위일 수 있다.

[0016] 상기 내열층은, 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산의 경화물을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 하기 화학식 1로 표현되는 반복단위를 포함할 수 있다:

[0018] [화학식 1]

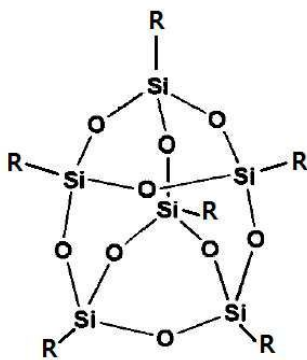


[0019] 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub>은 티올기(-SH) 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬티오기이고, R<sub>2</sub>는 수소이거나, 치환되거나 비치환된 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬기, 헤테로시클로알킬기 또는 알케닐기일 수 있고, 상기 x 및 y는, 0 < x ≤ 1.0, 0 ≤ y < 1.0의 범위이고 x+y=1이다. 일 구현예에서 x는 0.4 ≤ x ≤ 1.0의 범위, y는 0 ≤ y ≤ 0.6의 범위일 수 있다.

[0021] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로젠 원자(F, Br, Cl, I), 할로젠화알킬, 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기 또는 그의 염, 술폰산기 또는 그의 염, 인산기 또는 그의 염, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알킬기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알케닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알키닐기, C<sub>6</sub> 내지 C<sub>30</sub> 아릴기, C<sub>7</sub> 내지 C<sub>30</sub> 아릴알킬기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 알콕시기, C<sub>1</sub> 내지 C<sub>20</sub> 헤테로알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>20</sub> 헤테로아릴알킬기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>20</sub> 사이클로알킬기, (메트)아크릴레이트기, C<sub>3</sub> 내지 C<sub>20</sub> 사이클로알케닐기, C<sub>4</sub> 내지 C<sub>20</sub> 사이클로알키닐기, C<sub>2</sub> 내지 C<sub>20</sub> 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

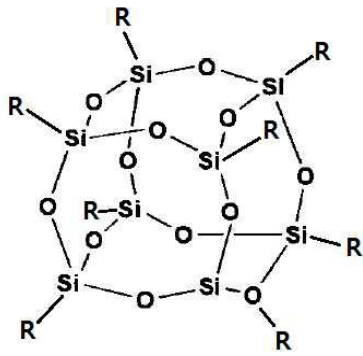
[0022] 구체적으로, 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 하기 화학식 2 내지 5의 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane, POS) 구조, 하기 화학식 6의 무작위(random) 구조, 하기 화학식 7의 사다리(ladder) 구조, 또는 하기 화학식 8의 부분 케이지(cage) 구조를 가질 수 있다.

[0023] [화학식 2]



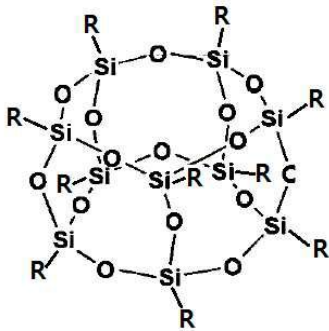
[0024]

[0025] [화학식 3]



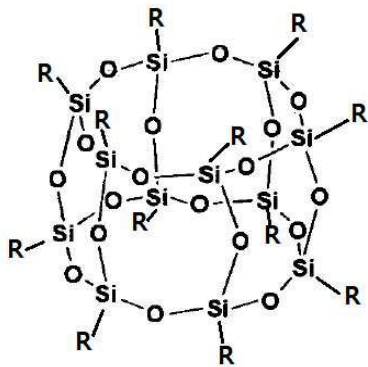
[0026]

[0027] [화학식 4]



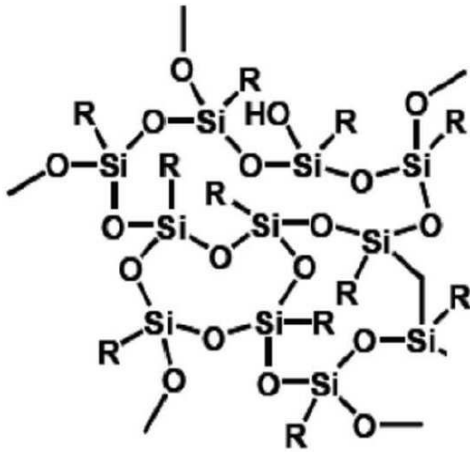
[0028]

[0029] [화학식 5]



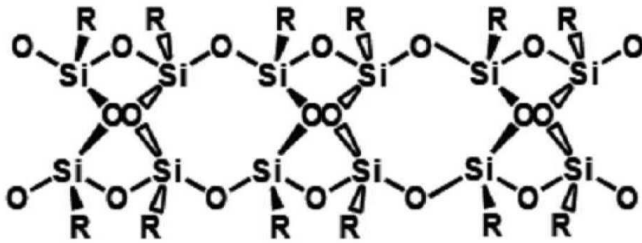
[0030]

[0031] [화학식 6]



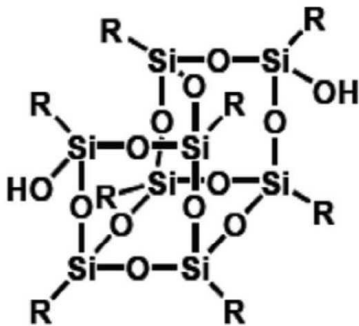
[0032]

[0033] [화학식 7]



[0034]

[0035] [화학식 8]



[0036]

[0037] 상기 화학식 2 내지 8에서, 하나 이상의 R기가 티올기(-SH) 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>의 알킬티오기이며, 그 외의 R기는 수소이거나, 치환되거나 비치환된 알킬기, 시클로알킬기, 아릴기, 아릴알킬기, 알킬아릴기, 헤테로알킬기, 헤테로시클로알킬기 또는 알케닐기이다.

[0038] 보다 구체적으로, 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 상기 화학식 2 내지 5의 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 구조를 가질 수 있다. 더욱 더 구체적으로, 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 상기 화학식 3의 다면체 올리고머 실세스퀴옥산 구조를 가질 수 있다.

[0039] 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산에서 티올기의 함량은, 전체 R기 중 40 중량% 이상으로 포함될 수 있다. 보다 구체적으로, 40 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서, 티올기를 포함하지 않은 실세스퀴옥산에 비해 산소장어의 영향을 덜 받게 되어 경화율이 높아질 수 있고 이로 인해 내열성 및 통기도가 개선될 수 있다.

[0040] 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 유기 용매에 가용이며, 이를 용매와 혼합하여 제조된 내열층 조성물을 경화시킴에 따라 이산화규소로 전환되어 내열층을 형성하게 된다.

[0041] 본 발명에서 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산은 내열층을 형성하는 조성물의 총 함량에 대하여, 1 중량%

내지 50 중량%, 구체적으로 2 중량% 내지 45 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위에서 분리막의 균열 및 변형을 방지하고, 개선된 통기도 및 내열성을 나타낼 수 있다.

[0042] 상기 내열층의 총 두께는, 구체적으로 1 $\mu$ m 내지 10 $\mu$ m의 범위일 수 있다. 보다 구체적으로 2 $\mu$ m 내지 8 $\mu$ m일 수 있고, 더욱 더 구체적으로 3 $\mu$ m 내지 5 $\mu$ m일 수 있다. 상기 범위에서 수축, 파단이 발생하지 않으며 내열성이 우수할 수 있다.

[0043] 이하, 본 발명의 다른 실시예에 따른 분리막에 대해 설명한다. 본 실시예에 따른 분리막은 내열층에 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산 외에 다른 종류의 비경화형 바인더 수지를 추가로 포함할 수 있다. 상기 다른 바인더 수지를 추가로 포함함으로써 분리막의 접착력 및 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다. 추가될 수 있는 바인더의 예로, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 및 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 보다 구체적으로, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머 또는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머를 사용할 수 있으며, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머로 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene copolymer, PVdF-HFP) 등을 사용할 수 있다. 본원에서 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머는 반복단위로 VdF 유래 반복단위만을 포함하는 폴리머를 의미하며, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 코폴리머는 VdF 유래 반복단위 외에 다른 종류의 반복단위를 포함하여, 적어도 2종 이상의 반복단위를 포함하는 폴리머를 의미한다. 상기 PVdF계 바인더는 중량 평균분자량(Mw)이 300,000 내지 1,700,000의 범위일 수 있다. 상기 분자량 범위 내의 PVdF계 바인더를 사용하면 내열층과 다공성 기재 사이의 접착력이 강화되어, 열에 약한 다공성 기재가 열에 의해 수축되는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한 전해질 함침성이 충분히 향상된 분리막을 제조할 수 있으며 이를 활용하여 전기 출력이 효율적으로 일어나는 전지를 생산할 수 있는 이점이 있다.

[0044] 상기 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산과 상기 추가되는 바인더의 중량비는 9:1 내지 3:7로 사용될 수 있다. 구체적으로 9:1 내지 5:5, 보다 구체적으로는 9:1 내지 7:3으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서 사용되는 경우, 분리막이 전극과 충분한 접착력을 유지하면서 내열성이 개선된 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0045] 이하, 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 분리막에 대해 설명한다. 본 실시예에 따른 분리막은 내열층에 무기입자를 추가로 포함할 수 있으며, 상기 무기 입자는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기 입자를 사용할 수 있다. 상기 무기 입자의 비제한적인 예로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 또는 SnO<sub>2</sub> 등을 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 일 실시예에서, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(알루미나)를 사용할 수 있다.

[0046] 상기 무기 입자의 크기는 특별히 제한되지 아니하나, 평균 입경이 1 nm 내지 2,000 nm일 수 있고, 예를 들어, 100 nm 내지 1,000 nm일 수 있다. 상기 크기 범위의 무기 입자를 사용하는 경우, 내열층 조성물 내에서의 무기 입자의 분산성 및 내열층 형성의 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 내열층의 두께가 적절히 조절되어 기계적 물성의 저하 및 전기적 저항의 증가를 방지할 수 있다. 또한, 분리막에 생성되는 기공의 크기가 적절히 조절되어 전지의 충방전 시 내부 단락이 일어날 확률을 낮출 수 있는 이점이 있다.

[0047] 내열층 내에서 상기 무기입자는 내열층 전체 중량을 기준으로 70 중량% 내지 95 중량%, 구체적으로 75 중량% 내지 95 중량%, 보다 구체적으로 80 중량% 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 무기 입자를 함유하는 경우, 무기 입자의 방열 특성이 충분히 발휘될 수 있으며 이를 이용하여 분리막을 코팅할 경우 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0048] 본 발명의 실시예들에 따른 분리막은, 200℃에서 5분 동안의 MD 및 TD 방향의 평균 열 수축률이 20% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 13% 이하일 수 있으며 더욱 더 구체적으로 0% 내지 10%일 수 있다.

[0049] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막은, 통기도가 100sec/100cc 내지 400sec/100cc일 수 있다. 보다 구체적

으로, 100sec/100cc 내지 300sec/100cc일 수 있으며 더욱 더 구체적으로 100sec/100cc 내지 200sec/100cc일 수 있다. 상기 열 수축률 및 통기도를 갖는 분리막은 음극과 양극에서 이온간 이동이 용이할 뿐만 아니라, 내열성이 우수하여 전극의 단락을 효과적으로 방지하고 전지의 안전성을 향상시키는 이점이 있다.

[0050] 상기 열 수축률을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니한다. 상기 열 수축률을 측정하는 방법으로 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있으며, 이를 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 가로 (MD) 60 mm × 세로 (TD) 60 mm로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 분리막 시편을 제작하여 가로 및 세로로 25mm를 표기하고, 표기된 시편을 200℃의 오븐에서 5분 동안 방치한 다음, 각 시편의 수축 정도를 측정하여 평균 열 수축률을 계산한다.

[0051] 상기 분리막의 통기도를 측정하는 방법은 특별히 제한되지 아니한다. 상기 통기도를 측정하는 방법으로 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있으며, 이를 측정하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, EG01-55-1MR(Asahi Seiko사) 모델을 사용하여 상기 각 시편에서 직경 1 인치의 원형 면적의 분리막이 100 cc의 공기를 투과시키는 데에 걸리는 평균 시간을 각각 다섯 차례씩 측정하여 평균값을 계산하여 통기도를 측정한다.

[0052] 또한, 본 발명의 실시예들에 따른 분리막은 다공성 기재의 일면 당 2000mJ/cm<sup>2</sup>의 UV 조사량으로 경화 후의 경화율이 70% 이상일 수 있다. 구체적으로, 80% 이상일 수 있다. 상기 범위에서 내열층 내부까지 충분히 경화되어 양호한 내열성 및 통기도 물성을 나타내는 분리막을 제조할 수 있다. 상기 경화율을 측정하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예는 다음과 같다: FT-IR을 이용해 경화 전 분리막의 Si-O 피크(1000cm<sup>-1</sup>~1300cm<sup>-1</sup> 검출 영역 내 1073cm<sup>-1</sup> 부근의 피크)의 높이(H<sub>0</sub>)를 측정하고, 일면 당 2000mJ/cm<sup>2</sup>의 UV 조사량으로 경화된 후의 Si-O 피크의 높이(H<sub>1</sub>)를 측정하여, 하기 식 1에 따라 분리막의 경화율을 측정할 수 있다.

[0053] [식 1]

[0054] 
$$(H_1 - H_0) / H_0 \times 100 (\%)$$

[0055] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조 방법에 대해 설명한다.

[0056] 본 실시예에 따른 분리막의 제조 방법은 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산 및 용매를 함유하는 내열층 조성물을 제조하고, 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 상기 내열층 조성물을 도포하고 경화시켜 내열층을 형성하는 것을 포함한다.

[0057] 우선, 본원에 기술된 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산을 용매에 용해 내지 혼합하여 내열층 조성물을 제조한다. 상기 내열층 조성물은 본원에 개시된 비경화형 바인더 수지 및/또는 무기 입자를 추가로 포함할 수 있다. 상기 용매는 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산과 반응성이 없으면서 이를 용해할 수 있는 용매라면 어느 것이든 사용될 수 있다. 구체적으로 유기 용매를 사용할 수 있으며, 보다 구체적으로 지방족 탄화 수소, 지환식 탄화수소, 방향족 탄화수소등의 탄화 수소 용매, 할로겐화 탄화 수소 용매, 지방족 에테르, 지환식 에테르등의 에테르류를 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 펜탄, 헥산, 시클로 헥산, 톨루엔, 자일렌, 솔벳소, 타벤 등의 탄화수소, 염화 메틸렌, 트리 코플로 에탄 등의 할로겐 탄화 수소, 디부틸 에테르, 디옥산, 테트라 하이브리드로 푸란 등의 에테르류를 사용할 수 있다. 상기 용매는 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산의 용해도나 용매의 증발 속도 등을 고려하여 적절하게 선택할 수 있고 복수의 용매를 혼합할 수도 있다.

[0058] 이후, 상기 내열층 조성물을 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 도포한 후, 이를 경화하여 내열층을 형성할 수 있다. 다공성 기재에 내열층을 형성시키는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법, 예를 들어 코팅법, 라미네이션(lamination), 공압출(coextrusion) 등을 사용할 수 있다. 상기 코팅 방법의 비제한적인 예로는, 딥(Dip) 코팅법, 스핀(Spin) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(Roll) 코팅법 또는 콤마(Comma) 코팅법 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 가지 이상의 방법을 혼합하여 적용될 수 있다. 예를 들어, 스핀 코팅법에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0059] 상기 경화 반응은 예를 들어, 열 경화, 광 경화, 또는 고습 고열 경화로 진행할 수 있다. 광 경화 반응은, 상기 분리막을 50℃ 내지 120℃의 오븐에서 약 10초 내지 약 4분간 건조한 후 약 5초 내지 약 100초간, 예를 들어, 약 5초 내지 약 20초간 자외선을 조사하는 것을 포함할 수 있다. 자외선을 조사하여 경화시키는 경우, 자

외선 조사량은 다공성 기체의 일면 당  $500\text{mJ}/\text{cm}^2$  내지  $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$  일 수 있으며 일 예에서  $2000\text{mJ}/\text{cm}^2$  일 수 있다. 열을 통한 경화 반응은 상기 분리막을  $20^\circ\text{C}$  내지  $100^\circ\text{C}$ 에서 1분 내지 10일간, 구체적으로는  $25^\circ\text{C}$  내지  $80^\circ\text{C}$ 에서 1분 내지 7일간, 보다 구체적으로는  $40^\circ\text{C}$  내지  $80^\circ\text{C}$ 에서 1일 내지 3일간, 열 경화시키는 것을 포함할 수 있다. 고습 고열 경화 반응은 상기 분리막을 10% 내지 80%의 상대 습도 조건 하에서  $60^\circ\text{C}$  내지  $110^\circ\text{C}$ 의 온도 조건 하에서 1분 내지 60분간, 구체적으로, 5분 내지 30분간 경화시키는 것을 포함할 수 있다. 여기에서 '경화' 과정은 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산을 이산화규소로 변화시켜 세라믹화하는 과정이다. 각 경화방식에 따라 상기 범위 내에서 경화율이 우수하여 통기도가 우수하면서도 지나친 취성(brittleness)을 나타내지 않는다.

- [0060] 본 발명의 다른 실시예는, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치한 본원에 개시된 분리막, 및 전해액을 포함하는 전기 화학 전지에 관한 것이다.
- [0061] 상기 전기 화학 전지의 종류는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 종류의 전지일 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 상기 전기 화학 전지는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등과 같은 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [0062] 본 발명의 전기 화학 전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다.
- [0063] 구체적으로, 본 발명의 일 예에 따른 전기 화학 전지를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 본원에 개시된 내열층을 포함하는 분리막을, 전지의 양극과 음극 사이에 위치시킨 후, 이에 전해액을 채우는 방식으로 전지를 제조할 수 있다.
- [0064] 도 1은 일 구현예에 따른 전기 화학 전지의 분해 사시도이다. 일 구현예에 따른 전기 화학 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 리튬 폴리머 전지, 원통형 전지 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.
- [0065] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 전기 화학 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 분리막(30)을 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함한다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 분리막(30)은 전해액(미도시)에 함침된다.
- [0066] 상기 분리막(30)은 전술한 바와 같다.
- [0067] 상기 양극(10)은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 양극 집전체로는 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0069] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산 화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시킬 뿐 아니라 양극 활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0071] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하는 것으로, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 금속 분말과 상기 금속 섬유는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속을 사용할 수 있다.
- [0072] 상기 음극(20)은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0073] 상기 음극 집전체는 구리(Cu), 금(Au), 니켈(Ni), 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0074] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전제를 포함할 수 있다.

- [0075] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이금속 산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0076] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 물질을 들 수 있으며, 그 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연을 들 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다. 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO<sub>x</sub>(0<x<2), Si-C 복합체, Si-Y 합금, Sn, SnO<sub>2</sub>, Sn-C 복합체, Sn-Y 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO<sub>2</sub>를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 전이금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 음극에 사용되는 바인더와 도전재의 종류는 전술한 양극에서 사용되는 바인더와 도전재와 같다.
- [0078] 상기 양극과 음극은 각각의 활물질 및 바인더와 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 각 활물질 조성물을 제조하고, 상기 활물질 조성물을 각각의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0079] 상기 전해액은 유기용매와 리튬염을 포함한다.
- [0080] 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 그 구체적인 예로는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.
- [0081] 상기 카보네이트계 용매의 예로는, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등을 들 수 있다. 구체적으로, 사슬형 카보네이트 화합물과 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있다. 이때 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0082] 상기 에스테르계 용매의 예로는, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등을 들 수 있다. 상기 에테르계 용매의 예로는, 디부틸에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다. 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산론 등을 들 수 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등을 들 수 있다.
- [0083] 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [0084] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다.
- [0085] 상기 리튬염의 예로는, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiN(SO<sub>3</sub>C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlO<sub>2</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiN(C<sub>x</sub>F<sub>2x+1</sub>SO<sub>2</sub>)(C<sub>y</sub>F<sub>2y+1</sub>SO<sub>2</sub>)(x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0086] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0087] 일 실시예에서, 음극 활물질로 인조 흑연, 양극 활물질로 LiCoO<sub>2</sub>를 사용하여 분리막의 양면에 각각 음극과 양극

을 형성하고, 통상적인 방법으로 리튬 폴리머 전지를 제조한 후, 알루미늄 라미네이트 포장재로 조립된 전지 내에 EC: PC: DEC = 3: 2: 5(중량비)의 조성을 가지는 1M LiPF<sub>6</sub> 용액으로 제조된 전해액을 주입함으로써 일 실시예에 따른 전기 화학 전지를 제조할 수 있다.

[0088] 본 발명의 또 다른 일 예에 따른 전기 화학 전지는 100사이클 충방전 유지율이 70% 내지 100%의 범위, 구체적으로 80% 내지 100%의 범위일 수 있다.

[0089] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.

[0090] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[0091] **실시예 및 비교예**

[0092] **제조예 1: 내열층 조성물 1의 제조**

[0093] (1) 가수분해 및 축합반응을 위한 촉매의 제조

[0094] 염기도 조절을 위하여, 24 중량% 테트라메틸암모늄 하이드록시드(TMAH) 수용액에 10% 수산화칼륨(KOH) 수용액 10 중량부와 중탄산나트륨(NaHCO<sub>3</sub>) 10 중량부를 적가한 다음, 4시간 동안 상온에서 교반하여 촉매를 제조하였다.

[0095] (2) 폴리티올실세스퀴옥산의 제조

[0096] 냉각관과 교반기를 구비한 건조된 플라스크에, 증류수 10 중량부, 테트라하이드로푸란 30 중량부, 합성예 1에서 제조된 촉매 2 중량부를 적가하고, 1시간 동안 상온에서 교반한 후, 3-머캅토프로필 트리메톡시실란 43 중량부를 적가하고, 다시 테트라하이드로푸란 15 중량부를 적가하여 24시간 동안 추가 교반하였다. 교반이 끝난 혼합 용액을 증류수에 침전하여, 두 차례 세정하는 것으로 촉매와 불순물을 제거하고 필터한 후, 40 °C에서 5시간 이상 진공건조하여, 중량평균분자량 10,000의 폴리티올실세스퀴옥산을 제조하였다.

[0097] (3) 내열층 조성물 1의 제조

[0098] 상기 제조된 폴리티올실세스퀴옥산을 44중량%로 용매 폴리프로필렌글리콜 모노메틸에테르 아세테이트(PGMEA)에 용해시켜 500rpm으로 충분히 교반하여 내열층 조성물 1을 제조하였다.

[0099] **제조예 2: 내열층 조성물 2의 제조**

[0100] 폴리실록산(HBSQ1006-3, Arakawa chemical, 일본)을 20중량%로 용매 에틸아세테이트 (EA, 삼진순약)에 용해시켜 500rpm으로 충분히 교반하여 내열층 조성물 2를 제조하였다.

[0101] **실시예 1**

[0102] 내열층 조성물 1을 디부틸에테르(Dibutylether) 용매로 희석하여 고형분 4.5%로 맞추고 8 $\mu$ m PE 분리막 원단(SK 이노베이션社 제조)의 양면에 스핀 코팅하였다.

[0103] 스핀 코팅은 1000rpm으로 20초 동안 코팅을 하고, 80°C, 3분 동안 convection oven에 건조를 한 후, UV 조사기 (CR403, SMT社)에서 2000mJ/cm<sup>2</sup>로 조사하고 반대면도 동일한 공정에 의하여 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다. 제조된 내열층의 총 두께는 4 $\mu$ m였다.

[0104] **실시예 2**

[0105] 실시예 1에 있어서, 고형분 9%로 맞춘 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0106] **실시예 3**

[0107] 실시예 1에 있어서, 고형분 19%로 맞춘 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0108] **실시예 4**

[0109] 실시예 1에 있어서, PVdF계 바인더 KF9300 (쿠레하社, Mw: 1,200,000)을 아세톤, DMAc 혼합 용매에 용해시켜 고형분 7 중량% 용액인 PVdF계 바인더 용액을 제조하고, 폴리티올실세스퀴옥산과 PVdF계 바인더의 중량비가 8:2가 되도록 내열층 조성물 1에 상기 PVdF계 바인더 용액을 혼합하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0110] **실시예 5**

[0111] 실시예 1에 있어서, 상기 내열층 조성물 1에, 알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 일본경금속社, 일본)를 아세톤에 25중량%로 첨가하고 불밀을 이용하여 25℃에서 3시간 동안 밀링하여 제조한 무기 분산액을, 알루미나의 함량이 내열층 전체 중량을 기준으로 85중량%가 되도록 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0112] **비교예 1**

[0113] 실시예 1에 있어서, 내열층 조성물 1 대신 내열층 조성물 2를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0114] **비교예 2**

[0115] 비교예 1에 있어서, 고형분 9%로 맞춘 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0116] **비교예 3**

[0117] 비교예 1에 있어서, 고형분 19%로 맞춘 것을 제외하고는 비교예 1과 동일하게 내열층을 포함한 분리막을 제조하였다.

[0118] 상기 실시예 및 비교예의 조성 및 함량을 하기 표 1에 정리하였다.

**표 1**

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
내열층 조성물 1	○	○	○	○	○	-	-	-
내열층 조성물 2	-	-	-	-	-	○	○	○
고형분(%)	4.5	9	19	4.5	4.5	4.5	9	19

[0120] 상기 실시예와 비교예에서 제조한 분리막에 대해 하기의 방법으로 경화율, 열 수축률 및 통기도를 측정하고 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0121] 실험예 1 : 경화율의 측정

[0122] FT-IR을 이용해 상기 실시예 및 비교예들에서 UV 조사 전의 Si-O 피크(1000cm<sup>-1</sup>~1300cm<sup>-1</sup> 검출 영역 내 1073cm<sup>-1</sup> 부근의 피크)의 높이(H<sub>0</sub>)를 측정하고, 다공성 기재의 일면 당 2000mJ/cm<sup>2</sup>의 조사량으로 UV 조사하여 경화된 후의 Si-O 피크의 높이(H<sub>1</sub>)를 측정하여, 하기 식 1에 따라 분리막의 경화율을 측정하였다. 또한, 경화율 측정에 사용된 기기 및 측정 조건은 하기와 같다.

[0123] [식 1]

[0124]  $(H_1 - H_0) / H_0 \times 100 (\%)$

[0125] - 기기 : FT-IR FTS 7000E/UMA600

[0126] - 측정 조건 : resolution[cm<sup>-1</sup>] : 8

[0127] Scans : 16

[0128] Spectrum 검출 영역 : 4000cm<sup>-1</sup> ~ 400cm<sup>-1</sup>

[0129] 실험예 2 : 열 수축률의 측정

[0130] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 가로 (MD) 60 mm × 세로 (TD) 60 mm로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작하였다. 상기 각 시편을 가로 및 세로로 25mm를 표기하고, 표기된 시편을 200℃의 오븐에서 5분 동안 방치한 다음, 각 시편의 수축 정도를 측정하여 평균 열 수축률을 계산하였다.

[0131] 실험예 3 : 통기도의 측정

[0132] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 지름이 1 인치 (inch) 이상인 원이 들어갈 수 있는 크기로 서로 다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시편을 제작한 다음, 통기도 측정 장치 EG01-55-1MR (Asahi Seiko 사)을 사용하여 상기 각 시편에서 공기 100cc가 통과하는 시간을 측정하였다. 상기 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균값을 계산하여 통기도를 측정하였다.

표 2

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
열 수축률(% , 200℃ , 5분)	5	5	6	10	9	13
통기도(sec/100cc)	110	150	200	120	190	270
경화율 (FT-IR, %)	83	80	78	78	71	64

[0134] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 동일한 고형분 함량을 포함하는 실시예 1과 비교예 1, 실시예 2와 비교예 2, 및 실시예 3과 비교예 3을 각각 비교하면, 티올기를 포함하는 실세스퀴옥산 내열층 조성물을 사용한 실시예들에서, 티올기를 함유하지 않는 폴리실록산계 내열층 조성물을 사용한 비교예들에 비해 열 수축률이 낮고 경화가 더 진행되었으며, 또한 통기도가 양호한 것으로 나타났다.

[0135] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1

