



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월12일  
(11) 등록번호 10-2477279  
(24) 등록일자 2022년12월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 50/409 (2021.01) H01G 11/52 (2013.01)  
H01M 10/052 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 50/449 (2021.01)  
H01G 11/52 (2021.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0070943  
(22) 출원일자 2019년06월14일  
심사청구일자 2020년11월18일  
(65) 공개번호 10-2020-0143087  
(43) 공개일자 2020년12월23일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP6178939 B2\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 윤유림

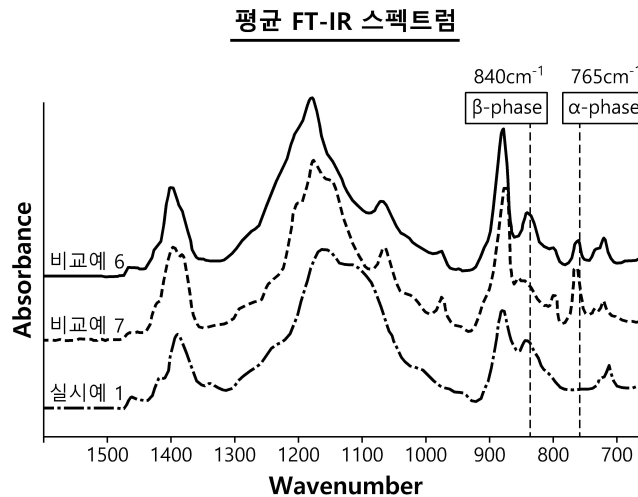
(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요약

본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재; 및 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자로  
서 P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 포함하는 것이다.

상기와 같은 특징으로 인하여 바인더 고분자의 특성을 변경함으로써, 저항이 보다 낮은 세퍼레이터 및 이를 포함  
하는 전기화학소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)

*H01M 50/411* (2021.01)

*H01M 50/446* (2021.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 고분자 기재; 및

상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며,

상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자를 포함하며,

상기 바인더 고분자는 P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 포함하며,

상기 P(VDF-TrFE-CTFE)의  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상이며,

상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 35 : 65 내지 87 : 13이며, 상기 P(VDF-TrFE-CTFE) 바인더 고분자가 그의 중량 기준으로 10중량% 이하의 CTFE를 포함하는 것인 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 50 : 50 내지 80 : 20인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층은 무기물 입자를 더 포함하는 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 90 : 10 내지 60 : 40 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 7

제5항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 1 내지 15  $\mu\text{m}$ 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터의 저항은 0.8 ohm 이하이며, 상기 세퍼레이터와 전극과의 접촉력은 50 gf/25mm 이상인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터.

**청구항 9**

캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항, 제2항, 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따라 제조된 세퍼레이터인 것인 전기화학소자.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것인 전기화학소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬이차전지 등의 전기화학소자에 이용될 수 있는 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

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

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 리튬이차전지 등의 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 고분자 기체는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으켰다.

[0005] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기체의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0006] 본 발명의 일 측면에서 해결하고자 하는 과제는, 다공성 코팅층 내의 저항을 낮춰 세퍼레이터의 물성을 개선한 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0007] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자용 세퍼레이터를 제공한다.
- [0008] 제1 구현예는,
- [0009] 다공성 고분자 기재; 및
- [0010] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며,
- [0011] 상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자를 포함하며,
- [0012] 상기 바인더 고분자는 P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 포함하며,
- [0013] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)의  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상이며,
- [0014] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 35 : 65 내지 87 : 13인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0015] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [0016] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 50 : 50 내지 80 : 20인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0017] 제3 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0018] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE) 바인더 고분자가 그의 중량 기준으로 10 중량% 이하의 CTFE를 포함하는 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0019] 제4 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0020] 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0021] 제5 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0022] 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자를 더 포함하는 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0023] 제6 구현예는, 제5 구현예에 있어서,
- [0024] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 90 : 10 내지 60 : 40 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0025] 제7 구현예는, 제5 구현예 또는 제6 구현예에 있어서,
- [0026] 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 내지 15  $\mu\text{m}$ 인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0027] 제8 구현예는, 전술한 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0028] 상기 세퍼레이터의 저항은 0.8 ohm 이하이며, 상기 세퍼레이터와 전극과의 접촉력은 50 gf/25mm 이상인 것인, 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자를 제공한다.
- [0030] 제9 구현예는,
- [0031] 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 따라 제조된 세퍼레이터인 것인 전기화학소자에 관한 것이다.
- [0032] 제10 구현예는, 제9 구현예에 있어서,
- [0033] 상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것인 전기화학소자에 관한 것이다.

**발명의 효과**

- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 소정 물성을 가진 바인더 고분자를 사용함으로써, 충전에 비해 저항이 낮으면서도 전기화학소자용 세퍼레이터로서 사용하기에 적합한 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공할 수

있다.

[0035] 또한, 분리막 코팅층 표면의 접착력이 높아 스택 공정에 적합한 접착력을 가질 수 있으며, 세퍼레이터와 전극 사이의 접착력을 높일 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0036] 도 1은 실시예 1, 비교예 6, 비교예 7에 따른 세퍼레이터 내 PVDF 결정 구조에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0037] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0039] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」뿐만 아니라 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 「간접적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 상기 연결은 물리적 연결뿐만 아니라 전기화학적 연결을 내포한다.

[0041] 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.

[0042] 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise)」 및/또는 「포함하는(comprising)」은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0044] 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.

[0046] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표면에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0048] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[0050] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0052] 리튬이차전지 등의 전기화학소자에 있어서, 세퍼레이터는 다공성의 고분자 기재를 통상적으로 사용하므로 열수축 거동을 보이는 문제가 있다. 이에 따라, 세퍼레이터의 열수축률을 낮추고자 다공성 코팅층이 도입되었다.

[0053] 그러나 다공성 코팅층에 사용되는 바인더 고분자를 저항으로 작용하게 되어 결과적으로 바인더 고분자의 특성이 전지 출력 향상에 많은 영향을 미치게 된다.

[0054] 본 발명자들은 상기와 같은 점에 착안하여, 바인더 고분자의 물성을 개선함으로써, 저항이 낮고 전지 출력을 향상시킬 수 있는 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

[0056] 폴리비닐리덴 플루오라이드계 바인더 고분자는  $\alpha$ -phase,  $\beta$ -phase,  $\gamma$ -phase의 3종의 결정 구조로 존재할 수 있다. 이 중  $\beta$ -phase는 전기 음성도가 높은 플루오로 원자가 한쪽으로 배열되어 있어 극성이 상대적으로 높은 반면,  $\alpha$ -phase,  $\gamma$ -phase는 플루오로 원자가 반대 방향으로 배치되기 때문에 극성이 없거나 매우 낮다.

[0058] 본 발명자들은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 바인더 고분자의 상기와 같은 특성을 착안하여, 이를 다공성 코팅층 내 소정 바인더 고분자에 적용함으로써, 국부적인 전자 필드(local electric field)를 형성하여 세퍼레이터 내에서 리튬 양이온이 빠르게 이동할 수 있도록 하여 저항이 낮으면서도 출력이 향상된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하고자 한다.

[0059] 한편, 본 발명자들은 상기와 같은 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE를 동시에 사용하는 경우 상분리 특성을 개선하여 저항이 낮으면서도 전극과의 접착력이 개선된 세퍼레이터를 제공하려 한다.

- [0061] 이에 따라, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는,
- [0062] 다공성 고분자 기재; 및
- [0063] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며,
- [0064] 상기 다공성 코팅층은 바인더 고분자를 포함하며,
- [0065] 상기 바인더 고분자는 P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 포함하며,
- [0066] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)의  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상이며,
- [0067] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 35 : 65 내지 87 : 13인 것이다.
- [0068] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 내 바인더 고분자로서, P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 포함하는 것이다.
- [0069] 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)는 3원 공중합체인 것으로서,  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상인 것이다. 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)는  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상으로 높기 때문에 다공성 코팅층 내에 적용함으로써 국부적인 이온 채널을 형성하기에 유리하다. 또한, 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)는 열처리, 연신, 첨가물 도입 등의 별도 공정 없이도  $\beta$ -phase 함량이 높게 유지할 수 있어, 세퍼레이터의 저항을 낮출 수 있다.
- [0070] 그러나 단순히, P(VDF-TrFE-CTFE)를 단독으로 사용하는 경우에는, 특히 박막으로 된 다공성 코팅층의 경우에 전극과의 접촉력이 떨어지는 문제가 있다.
- [0071] 본 발명자들은 이와 같은 문제를 해결하고자, P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 동시에 사용하였다.
- [0072] 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 코팅층은, P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE를 동시에 사용함으로써 PVDF-CTFE의 상분리 특성을 이용하여 다공성 코팅층에 얇은 접촉층을 형성할 수 있다. 이는 PVDF-CTFE가 수분에 민감하여 빠르게 고화되는 특성에 기인한 것으로 보인다. 또한, 바인더 고분자 내  $\beta$ -phase 함량이 높게 유지할 수 있어, 저항이 낮으면서도 전극과의 접촉력이 개선된 세퍼레이터를 제공할 수 있다.
- [0073] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE의 중량비는 35 : 65 내지 87 : 13, 또는 50 : 50 내지 80 : 20 일 수 있다. 상기 수치 범위 내에서 저항이 낮으면서도 전극과의 접촉력이 개선된 세퍼레이터를 제공할 수 있다. 특히 P(VDF-TrFE-CTFE)의 함량이 과량인 경우에 바인더 내  $\beta$ -phase 함량이 높아 다공성 코팅층의 저항이 개선되는 효과가 있다.
- [0075] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 P(VDF-TrFE-CTFE) 바인더 고분자가 그의 중량 기준으로 10 중량% 이하의 CTFE를 포함할 수 있다.
- [0077] 다만, 다공성 코팅층이 무기물 입자를 포함하지 않는 경우에는, 상기 다공성 코팅층의 두께는 단면 코팅 기준으로 0.1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ , 상세하게는 0.5  $\mu\text{m}$  내지 4  $\mu\text{m}$ 인 경우가 바람직하다. 무기물 입자를 포함하지 않는 경우에는 다공성 코팅층의 두께는 보다 얇게 제어하여 전기화학소자의 에너지 밀도를 높일 수 있다.
- [0079] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층은 무기물 입자를 추가로 더 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 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.
- [0081] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0082] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT, 여기서  $0 < x < 1$ ),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT, 여기서,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ 임),  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT, 여기서  $0 < x < 1$ ), 하프니아( $\text{HfO}_2$ ),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZO}_3$  및  $\text{SiC}$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0083] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ , 0

$0 < x < 2, 0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3$ ),  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  계열 glass ( $0 < x < 4, 0 < y < 13$ ), 리튬란타넘티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3, 0 < x < 2, 0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4$ ) 및  $\text{P}_2\text{S}_5$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7$ )로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물 일 수 있다.

[0084] 상기 무기물 입자의 평균입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 1 내지 700 nm, 보다 더 바람직하게는 20 내지 500 nm 일 수 있다.

[0085] 다공성 코팅층이 무기물 입자를 포함하는 경우, 상기 다공성 코팅층의 두께는 단면 코팅 기준으로 1 내지 15  $\mu\text{m}$ , 더욱 상세하게는 1.5 내지 5  $\mu\text{m}$ 이고, 상기 다공성 코팅층의 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 35 내지 85%인 것이 바람직하다. 이와 같이 박막으로 다공성 코팅층을 코팅하는 경우에, 상기 바인더 고분자를 사용함에 따른 효과가 보다 드러날 수 있다. 즉, 박막으로 다공성 코팅층을 형성한 경우에는, 전극과의 접촉력이 특히 중요한 팩터이다. 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에서는 P(VDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE를 동시에 사용함으로써 전극과의 접촉력이 보다 개선된 세퍼레이터를 제공할 수 있다. 이와 같이 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층의 경우에는, 열수축이 개선되는 효과가 있다.

[0087] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자 대 바인더 고분자의 중량비는 90 : 10 내지 60 : 40 일 수 있다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[0089] 또한, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리는 전술한 폴리비닐리덴 플루오라이드계 바인더 고분자 이외에 접착성이 있는 것으로서 당업계에서 통상적으로 사용되는 바인더 고분자를 추가로 더 포함할 수 있다.

[0090] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터의 제조방법은 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 바인더 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 당업계의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0093] 예를 들어, 용매에 바인더 고분자를 용해시킨 후, 무기물 입자를 투입하여 분쇄 및 분산시킴으로써 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조할 수 있다.

[0094] 이 후, 제조된 슬러리를 다공성 고분자 기재 상에 도포 및 건조함으로써, 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.

[0095] 이 때 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물이 있을 수 있다.

[0096] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재에 코팅하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 슬랏 코팅이나 딥 코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 슬랏 코팅은 슬랏 다이를 통해 공급된 슬러리가 기재의 전면에 도포되는 방식으로 정량 펌프에서 공급되는 유량에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하다. 또한 딥 코팅은 슬러리가 들어있는 탱크에 기재를 담그어 코팅하는 방법으로, 슬러리의 농도 및 슬러리 탱크에서 기재를 꺼내는 속도에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하며 보다 정확한 코팅 두께 제어를 위해 침지 후 메이어바 등을 통해 후계량할 수 있다.

[0097] 이렇게 다공성 코팅층 형성용 슬러리가 코팅된 다공성 고분자 기재를 오븐과 같은 건조기를 이용하여 건조함으로써 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 형성하게 된다.

[0098] 상기 다공성 코팅층에서는 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성될 수 있고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다.

[0099] 즉, 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 예를 들어, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공은 무기물 입자

들 간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈 공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기물 입자들에 의한 충전 구조(closely packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간일 수 있다.

- [0101] 상기 다공성 고분자 기재는, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.
- [0102] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 °C 내지 150 °C의 온도에서 섯다운 기능을 발현한다.
- [0103] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합하여 고분자로 형성할 수 있다.
- [0104] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 폴리올레핀, 폴리에스테르 등의 고분자 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.
- [0105] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.
- [0106] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 100 μm, 더욱 상세하게는 5 내지 50 μm이고, 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 20 내지 75 %인 것이 바람직하다.
- [0108] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기와 같이 제조된 세퍼레이터는 저항이 0.8 ohm 이하이며, 상기 세퍼레이터와 전극과의 접촉력은 50 gf/25mm 이상일 수 있다. 상기 수치 범위에서 저항이 낮으면서도 세퍼레이터와 전극과의 접촉력이 높아 전기화학소자용 세퍼레이터로 사용하기에 적합하다.
- [0110] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 캐소드, 애노드 및 상기 캐소드와 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터가 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터이다.
- [0111] 이러한 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [0112] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 캐소드와 애노드의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 캐소드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬 복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 애노드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 캐소드 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0113] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A<sup>+</sup>B<sup>-</sup>와 같은 구조의 염으로서, A<sup>+</sup>는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이

프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0114] 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.

[0116] 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.

[0118] **실시예 1**

[0119] 아세톤 용매에 바인더 고분자로서 P(VDF-TrFE-CTFE,  $\beta$ -phase 함량: 0.98) 및 PVDF-CTFE를 50 : 50의 중량비로 투입하여 50 °C에서 약 4시간동안 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 이 때, 바인더 고분자 용액 내 용매와 고형분의 비율은 19 : 1이 되도록 하였다.

[0120] 이 후, 상기 바인더 고분자 용액을 두께 9  $\mu$ m 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재(기공도: 43%, 통기시간: 110 sec, 저항 0.45 ohm)의 양면에 딥코팅하고 23 °C 상대습도 40% 조건에서 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 제조하였다.

[0122] **실시예 2**

[0123] 아세톤 용매에 바인더 고분자로서 P(VDF-TrFE-CTFE,  $\beta$ -phase 함량: 0.98) 및 PVDF-CTFE를 50 : 50의 중량비로 투입하여 50 °C에서 약 4시간동안 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 이 후, 무기물 입자로서 알루미늄 나( $Al_2O_3$ ) (입자크기: 500nm) 및 보헤마이트( $AlOOH$ ) (입자크기: 250 nm)를 9 : 1 중량비로 혼합하고, 상기 바인더 고분자와 상기 무기물 입자의 중량비가 20 : 80 이 되도록 상기 바인더 고분자 용액에 투입하였다. 분산제를 상기 무기물 입자 총 중량 100 중량부 기준으로 2 중량부가 되도록 첨가한 후 총 12시간동안 볼밀법을 이용하여 상기 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 이 때, 용매와 고형분의 비율은 4 : 1이 되도록 제어하였다.

[0124] 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 두께 9  $\mu$ m 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재(기공도: 43%, 통기시간: 110 sec, 저항 0.45 ohm)의 양면에 딥코팅하고 23 °C 상대습도 40% 조건에서 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 제조하였다.

[0126] **실시예 3 내지 4**

[0127] P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE의 함량을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[0129] **비교예 1 내지 8**

[0130] 무기물 입자와 바인더 고분자의 종류 및 함량을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[0131] 이 때, 투입된 PVDF-HFP의  $\beta$ -phase 함량은 0.47 이었으며, PVDF-CTFE의  $\beta$ -phase 함량은 0.45 이었다.

[0133] **비교예 9 내지 10**

[0134] P(VDF-TrFE-CTFE) 및 PVDF-CTFE의 함량을 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[0136] **실험예**

[0137] (1) 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 10 에 따른 세퍼레이터의 두께, 저항, 열수축률 및 Lami Strength 를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0139]

구분	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6	비교예 7	비교예 8	비교예 9	비교예 10
	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (1:1) + 무기물 입자 투입 X	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (1:1) + 무기물 입자 투입 0	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (67 : 33) + 무기물 입자 투입 0	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (80 : 20) + 무기물 입자 투입 0	PVDF-TrFE + 무기물 입자 0	PVDF-HFP + 무기물 입자 0	PVDF-TrFE+PVDF-CTFE (1:1) + 무기물 입자 0	PVDF-HFP+PVDF-CTFE (1:1) + 무기물 입자 0	PVDF-TrFE + 무기물 입자 X	PVDF-HFP + 무기물 입자 X	PVDF-CTFE + 무기물 입자 X	PVDF-CTFE + 무기물 입자 0	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (19:1) + 무기물 입자 0	P(VDF-TrFE-CTFE) + PVDF-CTFE (1:4) + 무기물 입자 투입 0
P(VDF-TrFE-CTFE)	VDF 67 TrFE 24 CTFE 9	67 24 9	67 24 9	67 24 9	70 30 0	- - -	70 30 0	- - 0	70 30 0	- - -	- - -	- - -	67 24 9	67 24 9
PVDF-HFP	VDF - HFP -	- -	- -	- -	- -	85 15	- -	85 15	- -	85 15	- -	- -	- -	- -
PVDF-CTFE	PVDF 80 CTFE 20	80 20	80 20	80 20	- -	- -	80 20	80 20	- -	- -	80 20	80 20	80 20	80 20
세퍼레이터의 두께 (um)	14.2	15.3	15.2	15.7	14.7	15.5	14.7	18.0	13.5	15.3	13.0	14.2	14.1	14.3
로딩양(g/m <sup>2</sup> )	4.7	9.3	9.2	9.4	9.2	9.5	9.4	9.2	4.7	4.5	5.0	9.5	9.3	9.5
저항(ohm)	0.59	0.73	0.65	0.65	0.58	<b>1.1</b>	0.66	<b>0.98</b>	0.59	<b>1.26</b>	<b>1.02</b>	<b>0.95</b>	0.72	0.85
열수축률(MD/TD, 150 °C, 30분)	50% 이상 수축, 측정 불가	22/21	26/25	30/28	23/22	47/45	18/16	22/20	50% 이상 수축, 측정 불가	50% 이상 수축, 측정 불가	50% 이상 수축, 측정 불가	17/16	45/43	21/22
Lami Strength(gf/25mm)	82	76	79	71	<b>19</b>	<b>23</b>	<b>29</b>	<b>34</b>	<b>38</b>	<b>49</b>	<b>88</b>	<b>39</b>	<b>29</b>	<b>33</b>
P(VDF-TrFE-CTFE) : PVDF-CTFE의 중량비	50 : 50	50 : 50	67 : 33	80 : 20	-	-	50 : 50	-	-	-	-	-	95 : 5	20 : 80

[0141]

1) 두께 측정 방법

[0142]

세퍼레이터의 두께는 두께 측정기(Mitutoyo社, VL-50S-B)를 이용하여 측정하였다.

[0144]

2) 세퍼레이터의 저항 측정

[0145]

실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 10에서 제조된 세퍼레이터를 전해액에 함침시켰을 때의 저항값으로, 1M LiPF<sub>6</sub>-에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(중량비 3:7) 전해액을 이용하여 25°C에서 교류법으로 측정하였다.

[0147]

3) 열수축률 측정 방법

[0148]

상기 열수축율은 (최초 길이 - 150°C/30분 동안 열수축 처리 후 길이)/(최초 길이) X 100으로 산정한다.

[0150]

4) 전극과 세퍼레이터 간 접착력(Lami Strength) 측정방법

[0151]

전극과 세퍼레이터 간 접착력(Lami Strength)을 측정하기 위하여 다음과 같이 애노드를 준비하였다.

[0152]

먼저, 애노드는 인조 흑연, 카본 블랙, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, Carboxy Methyl Cellulose), 스티렌 부타디엔 고무(SBR, Styrene-Butadiene Rubber)를 96 : 1 : 2 : 2의 중량비로 물과 혼합하여 애노드 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 슬러리를 3.5 mAh/cm<sup>2</sup> 용량으로 구리 호일(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 °C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(pressing)하여 애노드를 제조하였다.

[0153] 제조된 애노드를 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 10에서 제조된 세퍼레이터를 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100 $\mu$ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 70℃의 600kgf의 압력으로 1초 동안 가열 및 가압하였다. 접착된 세퍼레이터와 애노드는 양면 테이프를 이용해 슬라이드 글라스에 부착하였다. 세퍼레이터 접착면의 말단부(접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25mm X 100mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙였다. 이 후, UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 장착한 후 UTM 장비의 위쪽 홀더에서는 세퍼레이터와 붙어 있는 PET 필름을 장착하고 측정 속도 300mm/min으로 180° 로 힘을 가해 애노드와 애노드에 대향된 다공성 코팅층이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[0155] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 4는 P(VVDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE를 동시에 사용하며, 이들의 중량비를 제어한 경우이다. 실시예 1 내지 4의 경우, 저항 값이 낮게 유지되어 결과적으로 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자의 출력을 향상시킬 수 있다. 또한 저항값이 낮게 유지됨과 동시에 전극과 세퍼레이터 사이의 접착력(Lami Strength)가 높아 전기화학소자 제조시 공정성이 개선되며 물성을 개선할 수 있다. 실시예 1의 경우는 무기물 입자를 투입하지 않은 경우로서, 이 경우 열수축률이 개선되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 저항값이 상당히 낮게 유지되며 세퍼레이터의 두께가 얇게 유지되어 에너지 밀도를 높게 산정할 수 있어, 열수축률이 엄격하지 않은 전기화학소자 종류에 사용할 수 있다.

[0157] 한편, 비교예 1, 2, 5 내지 8은 P(VVDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE를 동시에 사용하지 않은 경우이다. 비교예 1의 경우 Lami Strength가 낮고 스택 공정이 필요한 즉, 전극과의 접착력이 필요한 세퍼레이터에 사용하기에 적합하지 않으며 비교예 2의 경우 Lami Strength가 낮고 저항값은 높아 세퍼레이터로 사용하기에 적합하지 않다. 또한, 비교예 5 내지 8의 경우에도 저항값이 높은 반면 Lami Strength는 낮게 측정되어 세퍼레이터로 사용하기에 적합하지 않았다. 다음으로 비교예 3 내지 4의 경우에는 P(VVDF-TrFE-CTFE)를 사용하지 않은 경우로서, 비교예 3의 경우 전극과의 접착력이 열악하고, 비교예 4의 경우 저항값도 높으며 Lami Strength는 낮게 측정되어 세퍼레이터로 사용하기에 적합하지 않았다. 비교예 9 내지 10은 P(VVDF-TrFE-CTFE)와 PVDF-CTFE를 동시에 사용하였으나, P(VVDF-TrFE-CTFE)의 함량이 너무 높거나 PVDF-CTFE이 너무 높아 전극과의 접착력이 떨어졌다. 구체적으로, 비교예 9의 경우, PVDF-CTFE의 비율이 5wt% 이하인 경우로서 박막에서 접착력 확보가 불가하였고, 비교예 10의 경우 PVDF-CTFE의 비율이 80wt% 수준으로 CTFE의 빠른 상분리로 인해 기공을 제대로 형성하지 못하여 접착력이 확보되지 않았으며 저항도 상승하였다.

[0159] (2) 표 2 및 도 1은 실시예 1, 비교예 6, 비교예 7에 따른 세퍼레이터 내 PVDF 결정 구조에 대한 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

표 2

구분		A( $\alpha$ )	A( $\beta$ )	F( $\beta$ )	Avg.F( $\beta$ )
실시예1 (P(VDF-TrFE-CTFE))	#1	0.038	0.000	1.01	0.99
	#2	0.036	0.000	1.01	
	#3	0.030	0.000	1.02	
비교예6 (PVDF-HFP)	#1	0.028	0.066	0.65	0.65
	#2	0.029	0.069	0.65	
	#3	0.029	0.066	0.65	
비교예7 (PVDF-CTFE)	#1	0.061	0.047	0.38	0.39
	#2	0.055	0.047	0.40	
	#3	0.060	0.048	0.39	

[0163] 이 때, AvgF( $\beta$ ) 값은 FT-IR spectroscopy를 사용하여 ATR mode(diamond crystal)로 시료의 스펙트럼을 5번씩 측정 후  $\beta$ -phase 결정 구조 비율의 평균 값을 계산하였다. F( $\beta$ )는 다음 식 1과 같은 방법으로 산정하였다.

[0164] [식 1]

$$F(\beta) = \frac{A_{\beta}}{(K_{\beta}/K_{\alpha})A_{\alpha} + A_{\beta}}$$

• Absorption coefficient

$$K(\alpha) = 6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$$

$$K(\beta) = 7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$$

[0165]

[0167] 표 2에서 알 수 있는 바와 같이, P(VVDF-TrFE-CTFE)의  $\beta$ -phase 함량이 0.90 이상인 경우에, 도 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 경우  $\beta$ -phase 함량 또한 높게 유지되어 저항이 낮은 세퍼레이터를 제공할 수 있다. 반면, 비교예 6, 7의 경우에는  $\beta$ -phase 함량이 각각 0.65, 0.39인 경우로서 저항이 높게 유지되었다.

도면

도면1

