(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 9 월 6 일 (06.09.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/181694 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 50/451 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 50/411 (2021.01) *H01M 50/403* (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) *H01M 50/449* (2021.01)
H01M 50/42 (2021.01) *H01M 10/0569* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/001437

(22) 국제출원일: 2024 년 1 월 31 일 (31.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0027540 2023 년 3 월 2 일 (02.03.2023) KR
10-2024-0013662 2024 년 1 월 30 일 (30.01.2024) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김지현 (**KIM, Ji Hyeon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 성동욱 (**SUNG, Dong Wook**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 가경륜 (**KA, Kyung Ryun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 성인혁 (**SUNG, In Hyouk**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김지연 (**KIM, Ji Yeon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (**IPCJ PATENT & LAW FIRM**); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2024/181694 A1

(54) **Title:** ELECTROCHEMICAL DEVICE SEPARATOR, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭:** 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) **Abstract:** The present invention relates to an electrochemical device separator comprising: a porous polymer substrate; a porous coating layer formed on at least one surface of the porous polymer substrate and including a polymer binder and inorganic particles; and a dopamine coating layer formed on the porous coating layer and including polydopamine and dextrin, the electrochemical device separator having reduced thermal contraction even in a high-temperature wet state.

(57) **요약서:** 본 발명은 다공성 고분자 기재; 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성되고, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층; 및 상기 다공성 코팅층 상에 형성되고, 폴리도파민 및 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 포함하여, 고온 Wet 상태에서도 열 수축이 저감된 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

[1] 본 출원은 2023년 3월 2일자로 한국 특허청에 출원되었으며 여기에 인용하는 것에 의해 그 내용이 전체적으로 본 출원에 포함되는 한국 특허 출원 제 10-2023-0027540호에 기초하며, 그 우선권을 주장한다.

[2] 본 발명은 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

[3] 전기화학소자는 전기화학 반응을 이용하여 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 것으로, 최근에는 에너지 밀도와 전압이 높고, 사이클 수명이 길며 다양한 분야에 사용 가능한 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다.

[4] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막으로 제조되는 전극 조립체를 포함할 수 있고, 상기 전극 조립체가 전해액과 함께 케이스에 수납되어 제조될 수 있다. 분리막은 다공성 기재의 적어도 일면에 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함할 수 있다. 무기물 입자는 고분자 바인더에 의해 다른 무기물 입자와 연결되어 인터스티셜 볼륨을 형성할 수 있으며, 리튬 이온은 상기 인터스티셜 볼륨을 통과하여 이동할 수 있다. 고분자 바인더는 무기물 입자를 고정시키는 것 이외에도 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있으며, 다공성 코팅층은 다공성 기재 및 전극과 각각 접착될 수 있다.

[5] 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층은 다공성 고분자 기재의 열 수축을 방지할 수 있으며, 상기 다공성 코팅층을 포함하는 분리막은 전해액이 없는 Dry 상태에서는 우수한 치수 안정성을 나타낸다. 그러나, 상기 분리막이 전해액에 함침된 Wet 상태에서는 고분자 바인더가 전해액에 의해 스웰링되거나, 상기 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 작동에 따라 상기 분리막이 약 130℃ 이상의 온도에 노출되면서 고분자 바인더의 접착력이 저하될 수 있다. 이러한 고온 Wet 상태에서는 다공성 코팅층의 접착력이 낮아지면서 분리막이 크게 수축하게 된다. 특히 전극 조립체를 권취하여 상기 전극 조립체에 장력이 걸린 상태로 케이스에 삽입하는 원통형 전지는 전극과 분리막의 접착력이 파우치형 전지 대비 상대적으로 적게 요구되기 때문에, 고분자 바인더의 함량이 적어 Wet 상태의 치수 안정성이 더 낮아진다는 문제점이 있었다.

[6] 따라서, 다공성 코팅층 중의 고분자 바인더의 함량은 상대적으로 적게 유지하면서, 고온 및 Wet 상태 조건에서 치수 안정성을 확보하기 위한 분리막에 대한 연구가 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[7] 본 발명은 고온 Wet 상태에서 치수 변화율이 저감된 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법 및 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[8] 본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성되고, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층 및 상기 다공성 코팅층 상에 형성되고, 폴리도파민 및 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[9] 상기 다공성 코팅층은, 상기 다공성 코팅층의 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 바인더의 함량이 5 중량% 이하일 수 있다.

[10] 상기 분리막은, 상기 폴리도파민과 상기 덱스트린을 1:500 내지 1:1000의 중량비율로 포함할 수 있다.

[11] 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더를 포함하며, 상기 아크릴계 바인더 중 적어도 일부는 상기 폴리도파민과 가교 결합될 수 있다.

[12] 상기 고분자 바인더는 폴리아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트로, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[13] 상기 다공성 코팅층의 두께는 상기 도파민 코팅층의 두께보다 큰 것일 수 있다.

[14] 본 발명의 다른 일 측면은 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 상기 일 측면에 다른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자를 제공한다.

[15] 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다.

[16] 상기 전기화학소자는 EC/EMC를 3/7의 중량비로 포함하는 전해액을 더 포함할 수 있다.

[17] 본 발명의 또 다른 일 측면은 다공성 고분자 기재, 및 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 예비 분리막을 도파민 및 덱스트린을 포함하는 용액에 1 내지 50 시간 동안 침지하는 단계, 및 상기 용액의 용존산소량을 조절하여, 상기 다공성 코팅층의 적어도 일면에 폴리도파민 및 상기 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[18] 상기 분리막의 제조 방법에서 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더를 포함하며, 상기 분리막을 60 내지 90℃에 노출시켜 상기 고분자 바인더와 상기 폴리도파민을 열적 가교하는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[19] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 전해액에 함침된 Wet 상태에서 개선된 치수 안정성을 제공할 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막은 130℃ 이상의 고온 조건에서 TD 방향 열 수축율이 5% 이하로 나타나 분리막의 열 수축에 따른 전극 노출을 방지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[20] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[21] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.

[22] 본 명세서에 사용된 "약", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[23] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.

[24] 본 명세서에 사용된 "Wet 상태"는 분리막이 전해액의 적어도 일부에 함침된 상태를 의미할 수 있다.

[25]

[26] 본 발명의 일 구체례는 다공성 고분자 기재, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성되고, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층 및 상기 다공성 코팅층 상에 형성되고, 폴리도파민 및 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[27] 상기 다공성 고분자 기재는 복수 개의 기공이 형성된 다공질막으로서, 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하는 것일 수 있다. 예를 들어, 전기화학소자가 리튬 이차 전지인 경우 상기 다공성 고분자 기재는 양극과 음극의 전기적 접촉은 차단하면서, 리튬 이온은 통과시킬 수 있는 이온 전도성 배리어일 수 있다. 상기 기공의 적어도 일부는 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 내부를 연통하는 3차원 네트워크를 형성할 수 있으며, 유체가 상기 기공을 통해 상기 다공성 고분자 기재를 통과할 수 있다.

[28] 상기 다공성 고분자 기재는 유기 용매인 전해액에 대해 물리적 및 화학적으로 안정적인 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체 또는 혼합물 등의 수지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하

게는 폴리올레핀계 수지를 사용할 수 있다. 폴리올레핀계 수지는 상대적으로 얇은 두께로 가공이 가능하고 코팅용 슬러리의 도포가 용이하여 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학소자의 제조에 적합하다.

[29] 상기 다공성 고분자 기재는 단일층 또는 다층 구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 융점(Tm)이 서로 다른 둘 이상의 고분자 수지층을 포함하여, 전지의 고온 폭주시 셧다운 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 융점이 상대적으로 높은 폴리프로필렌층과 상대적으로 낮은 폴리에틸렌층을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 순서로 적층된 3층 구조일 수 있다. 상기 폴리에틸렌층은 전지의 온도가 미리 정해진 온도 이상으로 높아짐에 따라 녹으면서 상기 기공을 셧다운하여 전지의 열폭주를 방지할 수 있다.

[30] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 1 ㎛ 이상 100 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 10 ㎛ 이상 90 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 80 ㎛ 이하, 30 ㎛ 이상 70 ㎛ 이하 또는 40 ㎛ 이상 60 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 1 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 5 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하, 또는 8 ㎛ 이상 13 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 두께를 조절함으로써, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서 전기화학소자의 부피를 최소화하여 전기화학소자에 포함되는 활물질의 양을 증가시킬 수 있다.

[31] 상기 다공성 고분자 기재는 평균 직경이 0.01 ㎛ 이상 1 ㎛ 이하인 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재에 포함된 기공의 크기는 0.01 ㎛ 이상 0.09 ㎛ 이하, 0.02 ㎛ 이상 0.08 ㎛ 이하, 0.03 ㎛ 이상 0.07 ㎛ 이하 또는 0.04 ㎛ 이상 0.06 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 기공의 크기는 0.02 ㎛ 이상 0.06 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 기공 크기를 조절함으로써, 제조되는 분리막 전체의 통기도와 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[32] 상기 다공성 고분자 기재는 10 s/100cc 이상 100 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 10 s/100cc 이상 90 s/100cc 이하, 20 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하, 30 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하 또는 40 s/100cc 이상 60 s/100 cc이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 50 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 통기도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 통기도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.

[33] 상기 통기도 (s/100cc)는 일정한 압력 하에서 100cc의 공기가 미리 정해진 면적의 다공성 고분자 기재 또는 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간(초)을 의미한다. 상기 통기도는 ASTM D 726-58, ASTM D726-94 또는 JIS-P8117에 따라 투기도 시험기(Gurley densometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Gurley사의 4110N 장비를 사용하여 0.304kPa의 압력의 공기나 1.215 kN/m^2의 물의 압력하에

서 공기 100cc가 1 평방 인치(또는 6.54 cm^2)의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다. 예를 들어, Asahi seico社 EG01-55-1MR 장비를 사용하여 상온에서 물 4.8 인치의 일정한 압력 하에, 공기 100cc가 1 평방 인치의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다.

[34] 상기 다공성 고분자 기재는 10 vol% 이상 60 vol% 이하의 기공도(porosity)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 15 vol% 이상 55 vol% 이하, 20 vol% 이상 50 vol% 이하, 25 vol% 이상 45 vol% 이하 또는 30 vol% 이상 40 vol% 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 30 vol% 이상 50 vol% 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 기공도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 이온 전도도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.

[35] 상기 기공도는 다공성 고분자 기재의 전체 부피에 대한 기공의 부피 비율을 의미한다. 상기 기공도는 본 기술분야에서 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 질소 가스의 흡착을 이용한 BET(Brunauer Emmett Teller) 측정법, 모세관 유동 기공 측정법(capillary flow porometer), 물 또는 수은 침투법에 의해 측정될 수 있다.

[36] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 형성되는 것으로, 고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함할 수 있다. 상기 도파민 코팅층은 상기 다공성 코팅층 상에 형성되는 것으로, 폴리도파민 및 덱스트린을 포함할 수 있다.

[37] 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면이 고분자 바인더, 무기물 입자와 분산매를 포함하는 코팅 슬러리와, 도파민과 덱스트린을 포함하는 용액으로 순서대로 코팅되어 형성되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 상기 코팅 슬러리를 도포 및 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 예비 분리막을 제조하고, 상기 예비 분리막을 상기 용액에 침지 및 건조하여 도파민 코팅층을 형성하여 제조될 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 고분자 바인더에 의해 연결된 인터스티셜 볼륨을 포함하여 리튬 이온을 통과시키면서, 상기 다공성 고분자 기재에 접착되어 상기 다공성 고분자 기재의 열수축을 방지한다. 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민은 상기 용액 중에 포함된 도파민이 중합되어 형성된 것일 수 있다. 상기 도파민 코팅층 또한 폴리도파민과 덱스트린으로 구성된 다공성 구조를 가져, 리튬 이온을 통과시킬 수 있다.

[38] 상기 코팅 슬러리는 분산매를 포함하여 고분자 바인더의 적어도 일부를 용해시키거나 분산시키며, 무기물 입자를 분산시킬 수 있다. 상기 코팅 슬러리는 분산매의 종류와 함량을 조절하여 상기 고분자 바인더와 무기물 입자가 균일하게 분산된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매는 물, 에탄올, 아세톤, 이소프로필알코올(IPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군

으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 분산매는 물과 이소프로필알코올의 혼합물 또는 물일 수 있다. 상술한 종류의 분산매를 사용하여 고분자 바인더와 무기물 입자가 균일하게 분산된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.

[39] 상기 코팅 슬러리는 분산제, 계면활성제, 소포제, 난연제 등의 첨가제를 더 포함하여, 분산성과 난연성을 향상시키고 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 분산제는 폴리아크릴산, 유용성 폴리아민, 유용성 아민 화합물, 지방산류, 지방 알코올류, 솔비탄 지방산 에스테르, 탄닌산, 파이로갈릭산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상술한 종류의 분산제를 사용하여 상기 코팅 슬러리의 안정성을 향상시키고, 상기 코팅 슬러리로 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 확보할 수 있다.

[40] 상기 코팅 슬러리의 전체 중량을 기준으로 상기 첨가제는 0 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 첨가제의 함량은 0.01 중량% 이상 4 중량% 이하, 0.1 중량% 이상 3 중량% 이하 또는 1 중량% 이상 2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 첨가제의 함량은 1 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 첨가제의 함량을 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 포함된 무기물 입자의 균일한 분산 및 안정성을 달성할 수 있다.

[41] 상기 코팅 슬러리에 포함된 분산매는 다공성 코팅층의 형성 이후에는 건조 또는 가열에 의해 제거되는 것일 수 있다. 예를 들어, 다공성 코팅층은 분산매를 5 ppm 이하로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더, 무기물 입자로 이루어진 것일 수 있다. 상기 분산매가 제거되는 과정에서 다공성 코팅층의 표면과 내부에 복수 개의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 무기물 입자간 형성되는 인터스티셜 볼륨을 포함할 수 있으며, 3차원 네트워크를 형성하여 유체가 통과할 수 있는 구조를 가질 수 있다.

[42] 상기 용액은 도파민과 덱스트린이 혼합된 염기성 완충 용액일 수 있다. 상기 도파민은 개시제 없이도 산화 과정에 의해 고리화 반응이 진행된 후, 중합 반응을 통해 폴리도파민을 형성할 수 있다.

[43] 상기 용액의 pH는 7 이상 12 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 용액의 pH는 7.5 이상 11.5 이하, 8 이상 11 이하, 8.5 이상 10.5 이하 또는 9 이상 10 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 용액의 pH는 7.5 이상 8.5 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 용액의 pH를 조절함으로써, 도파민 코팅층에 요구되는 폴리도파민의 로딩량과 폴리도파민의 균일한 분포를 달성할 수 있다.

[44] 상기 다공성 코팅층의 두께와 상기 도파민 코팅층의 두께의 합은 1 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층의 두께와 상기 도파민 코팅층의 두께의 합은 2 ㎛ 이상 14 ㎛ 이하, 3 ㎛ 이상 13 ㎛ 이하, 4 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하, 5 ㎛ 이상 11 ㎛ 이하, 6 ㎛ 이상 10 ㎛ 이하 또는 7 ㎛ 이상 9 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층의 두께와 상기 도파민 코팅층의 두께의 합은 1 ㎛ 이상 5 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층과 도파민 코팅

층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다.

[45] 상기 다공성 코팅층의 두께는 상기 도파민 코팅층의 두께보다 큰 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 코팅층의 두께는 0.1 ㎛ 이상 14 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 ㎛ 이상 13 ㎛ 이하, 2 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하, 3 ㎛ 이상 11 ㎛ 이하, 4 ㎛ 이상 10 ㎛ 이하, 5 ㎛ 이상 9 ㎛ 이하, 또는 6 ㎛ 이상 8 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층의 두께는 0.1 ㎛ 이상 5 ㎛ 이하일 수 있다. 상기 도파민 코팅층의 두께는 0.001 ㎛ 이상 5 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 도파민 코팅층의 두께는 0.01 ㎛ 이상 4 ㎛ 이하, 0.1 ㎛ 이상 3 ㎛ 이하 또는 1 ㎛ 이상 2 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 도파민 코팅층의 두께는 0.005 ㎛ 이상 1 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 다공성 코팅층과 상기 도파민 코팅층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다. 상기 도파민 코팅층의 두께가 상기 다공성 코팅층의 두께보다 커지게 되면, 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재의 박리가 발생한다.

[46] 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더와 무기물 입자을 포함할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 다공성 코팅층에 포함된 무기물 입자들을 결착시키고, 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 구형 또는 타원형일 수 있으나, 비정형을 제외한 다른 형상을 포괄하여 의미할 수 있다.

[47] 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더일 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 바인더는 폴리아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트로, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[48] 상기 고분자 바인더가 아크릴계 바인더인 경우, 상기 아크릴계 바인더 중 적어도 일부는 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민과 가교 결합될 수 있다. 상기 아크릴계 바인더는 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민과 축합 반응을 통해 가교 결합할 수 있다. 상기 아크릴계 바인더는 불소계 바인더 대비 폴리도파민과의 가교 결합이 가능하여, 다공성 코팅층과 도파민 코팅층 사이의 결합을 형성하고, 유지하여 상기 분리막이 Wet 상태인 경우에도 분리막의 열 수축을 저감시킬 수 있다.

[49] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 바인더의 함량이 5 중량% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 바인더의 함량은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 이상 5 중량% 이하, 0.5 중량% 이상 4.5 중량% 이하, 1 중량% 이상 4 중량% 이하, 1.5 중량% 이상 3.5 중량% 이하 또는 2 중량% 이상 3 중량% 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 바인더의 함량은 3 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서

고분자 바인더의 함량을 조절함으로써, 무기물 입자의 결착과 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착 및 도파민 코팅층에 포함되는 폴리도파민과의 가교를 통해 분리막의 Wet 상태 열 수축을 개선할 수 있다.

[50] 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량(Mw)은 1,000 이상 10,000,000 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량은 1,000 이상 10,000,000 이하, 10,000 이상 9,000,000 이하, 100,000 이상 8,000,000 이하, 200,000 이상 7,000,000 이하, 300,000 이상 6,000,000 이하, 500,000 이상 5,000,000 이하, 1,000,000 이상 4,000,000 이하 또는 2,000,000 이상 3,000,000 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량을 조절하여 상기 다공성 코팅층의 기계적 물성을 확보하여, 내구성이 있는 다공성 코팅층을 구비하는 분리막을 제조할 수 있다.

[51] 상기 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies)로 측정될 수 있다. 예를 들어, 중량평균분자량은 PL Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼(컬럼온도는 160℃)에 용매로 TCB(Trichlorobenzene)를 사용하고, 시료의 농도 1.0 mg/mL, 유속 1.0 mL/min, 주입량 200 ㎕의 조건에서 Agilent High Temperature RI detector를 이용하여 측정할 수 있다(기준: Polystyrene).

[52] 상기 다공성 코팅층은 상기 고분자 바인더와 상기 무기물 입자를 5:80 내지 5:95의 중량 비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층 중의 고분자 바인더와 무기물 입자의 중량 비율은 5:80 내지 5:95 또는 5:85 내지 5:90일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 조성을 조절함으로써, 무기물 입자 간의 결착을 통한 인터스티셜 볼륨의 형성과 분리막에 대한 다공성 코팅층의 접착력을 동시에 확보할 수 있다.

[53] 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정한 것을 사용할 수 있다. 상기 무기물 입자는 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. 상술한 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 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (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, $Al(OH)_3$, SiC, AlOOH, TiO_2 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[54] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉, 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한

적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14Li_2O$-$9Al_2O_3$-$38TiO_2$-$39P_2O_5$ 등과 같은 $(LiAlTiP)_xO_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 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($Li_xSi_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI-Li_2S-P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($Li_xP_yS_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[55] 또한, 무기물 입자로는 난연성을 갖는 무기물 입자로서 분리막에 난연 특성을 부여하거나, 전기화학소자 내부의 온도가 급격히 상승하는 것을 방지할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 난연성을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 Sb_2O_3, Sb_2O_4, $Sb2O_5$, $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, $Mg(OH)_2$, NiO, CaO, ZnO, Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$, $ZnSn(OH)_6$, ZrO_2, Y_2O_3, SiO_2, Al_2O_3, AlOOH, $Al(OH)_3$, SiC, TiO_2, H_3BO_3, HBO_2 및 이들의 혼합물 등이 있다.

[56] 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 50 nm 이상 5,000 nm 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 100 nm 이상 4,500 nm 이하, 200 nm 이상 4,000 nm 이하, 300 nm 이상 3,000 nm 이하, 400 nm 이상 2,000 nm 이하 또는 500 nm 이상 1,000 nm 이하인 것일 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 50 nm 미만이면, 비표면적이 증가함에 따라 무기물 입자 간의 결합을 위한 고분자 바인더가 추가로 필요하게 되어 전기 저항 측면에서 불리하다. 무기물 입자의 평균 입경이 5000 nm를 초과하면, 코팅층 표면의 균일성이 낮아지고 라미네이션시 다공성 고분자 기재 또는 전극의 손상을 유발할 수 있다.

[57] 상기 무기물 입자의 종횡비(aspect ratio)는 1 이상 2 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 무기물 입자의 종횡비는 1.1 이상 1.9 이하, 1.2 이상 1.8 이하, 1.3 이상 1.7 이하 또는 1.4 이상 1.6 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 무기물 입자의 종횡비를 조절함으로써, 무기물 입자 사이 공극을 통한 고분자 바인더의 이동이 용이하고, 고분자 바인더의 이동 이후에 필름화된 영역 형성을 통해 상기 필름화된 영역이 균일하게 분포하는 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.

[58] 상기 무기물 입자의 BET 비표면적은 5 m^2/g 이상 25 m^2/g 이하일 수 있다. 구체적으로 상기 무기물 입자의 BET 비표면적은 6 m^2/g 이상 24 m^2/g 이하, 7 m^2/g 이상 23 m^2/g 이하, 8 m^2/g 이상 22 m^2/g 이하, 9 m^2/g 이상 21 m^2/g 이하, 10 m^2/g 이상 20 m^2/g 이하, 11 m^2/g 이상 19 m^2/g 이하, 12 m^2/g 이상 18 m^2/g 이하, 13 m^2/g 이상 17 m^2/g 이하 또는 14 m^2/g 이상 26 m^2/g 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 무기물 입자의 BET 비표면적을 조절함으로써 무기물 입자 사이 공극을 통한 고분자 바인더의 이동을 조절할 수 있다.

[59] 상기 폴리도파민은 상기 도파민 코팅층 및 상기 다공성 코팅층의 열 수축 방지제로 작용함과 동시에 고유의 접착력을 제공하여 상기 도파민 코팅층에 접착력을 부여할 수 있다. 상기 폴리도파민은 적어도 일부가 아민기를 통해 전술한 고분자 바인더와 가교 결합을 형성하여 다공성 코팅층에 포함된 무기물 입자의 탈리를 방지하고, 다공성 코팅층과 도파민 코팅층의 결합을 유지하여, Wet 상태에서도 다공성 고분자 기재의 열 수축을 저감할 수 있다.

[60] 상기 폴리도파민의 분해온도(T_d)는 280 내지 320℃일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리도파민의 분해온도는 290℃ 이상 310℃ 이하일 수 있다. 상기 폴리도파민의 분해온도는 열중량분석법(Thermogravimetric analysis; TGA)을 통해 분석될 수 있다. 상기 폴리도파민의 분해온도가 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 고온 조건에서 Wet 상태의 분리막의 치수안정성을 개선함과 동시에 다공성 코팅층 중에 포함된 무기물 입자의 탈리를 방지하여 리튬 이온의 전달을 저해하지 않으면서 분리막의 열 수축을 방지할 수 있다.

[61] 상기 폴리도파민의 분자량은 10,000 내지 1,000,000일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리도파민의 분자량은 100,000 내지 900,000, 200,000 내지 800,000, 300,000 내지 700,000 또는 400,000 내지 600,000일 수 있다. 바람직하게는 상기 폴리도파민의 분자량은 20,000 내지 500,000일 수 있다. 상기 폴리도파민의 분자량이 상기 수치 범위 내를 만족할 때, 고온의 Wet 상태에서 분리막의 열 수축율을 저감할 수 있다.

[62] 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 0.0001 g/m^2 이상 0.01 g/m^2 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 폴리도파민의 로딩량은 0.0005 g/m^2 이상 0.009 g/m^2 이하, 0.001 g/m^2 이상 0.008 g/m^2 이하, 0.002 g/m^2 이상 0.007 g/m^2 이하, 0.003 g/m^2 이상 0.006 g/m^2 이하 또는 0.004 g/m^2 이상 0.005 g/m^2 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리도파민의 로딩량은 0.0005 g/m^2 이상 0.002 g/m^2 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 폴리도파민의 로딩량을 조절함으로써, 고온 조건에서 Wet 상태 분리막의 열 수축율을 저감할 수 있다.

[63] 상기 분리막의 제조 과정에서 예비 분리막을 도파민 용액에 침지하면서, 다공성 코팅층에도 폴리도파민이 포함될 수 있다. 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 상기 다공성 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량보다 클 수 있다. 예를 들어, 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 0.0005 g/m^2 이상 0.01 g/m^2 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 도파민 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 0.001 g/m^2 이상 0.009 g/m^2 이하, 0.002 g/m^2 이상 0.008 g/m^2 이하, 0.003 g/m^2 이상 0.007 g/m^2 이하 또는 0.004 g/m^2 이상 0.006 g/m^2 이하일 수 있다. 상기 다공성 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 0.0001 g/m^2 이상 0.005 g/m^2 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층에 포함된 폴리도파민의 로딩량은 0.0001 g/m^2 이상 0.004 g/m^2 이하 또는 0.001 g/m^2 이상 0.003 g/m^2 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 다공성 코팅층과 상기 도파민 코팅층에

포함된 폴리도파민의 로딩량을 조절함으로써, 분리막의 최외곽에 노출되는 폴리도파민의 양을 조절하여 고온 조건에서도 분리막의 Wet 상태 열 수축율을 저감할 수 있다.

[64] 상기 덱스트린은 상기 도파민 코팅층에 내구성을 부여하여 상기 도파민 코팅층을 포함하는 분리막에 치수 안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층은 분리막에 접착 또는 인접하게 배치되는 전극이 수축하거나 팽창하면서 발생하는 외력이 인가되는 경우에도 치수 안정성을 유지할 수 있다. 상기 덱스트린은 폴리도파민의 분산성을 향상시켜 상기 폴리도파민이 균일하게 분산된 도파민 코팅층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 덱스트린은 상기 도파민을 포함하는 용액에서 도파민이 미처 다 용해되지 않은 경우에도 상기 도파민이 균일하게 분산된 상태를 유지하도록 할 수 있다. 상기 덱스트린은 사이클로덱스트린일 수 있으며, 예를 들어, α-사이클로덱스트린, β-사이클로덱스트린 및 γ-사이클로덱스트린으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[65] 상기 분리막은 상기 폴리도파민과 상기 덱스트린을 1:500 내지 1:1000의 중량 비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막은 상기 폴리도파민과 상기 덱스트린을 1:600 내지 1:900, 또는 1:700 내지 1:800의 중량 비율로 포함할 수 있다. 상술한 범위에서 상기 폴리도파민과 상기 덱스트린의 함량을 조절함으로써, 도파민 코팅층 중에 포함되는 폴리도파민의 균일한 분산을 통해, 폴리도파민에 의한 분리막의 고온에서 Wet 상태 열 수축율을 저감 효과를 달성할 수 있다.

[66] 구체적으로, 본 발명의 분리막은 135℃ 이상의 고온에서 전해액에 함침되었을 때 고온 Wet 상태에 있다고 할 수 있다. 상기 고온 Wet 상태에 30분 이상 노출되었을 때 MD 방향 열 수축율이 10% 미만이고, TD 방향 열 수축율이 7% 미만일 때 열 수축율이 저감된 것으로 평가할 수 있다. 또한 상기 분리막의 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층의 접착력은 슬라이드 글라스 등에 분리막을 고정시킨 뒤, 그 표면을 UTM으로 접착 방향에 대해 180°방향으로 300mm/min로 떼어낼 때의 박리 강도로 평가할 수 있다. 박리 강도가 50 gf/15mm 이상일 때, 다공성 코팅층 및 도파민 코팅층이 다공성 고분자 기재와 안정적으로 접착한 것으로 평가할 수 있다. 폴리도파민이 상술한 범위보다 과량으로 포함되면, 도파민 코팅층의 형성 과정에서 폴리도파민이 응집되어 분리막의 고온에서의 열 수축율 저감 효과를 확보할 수 없으며, 분리막의 안정성이 저하될 수 있다. 덱스트린이 상술한 범위보다 과량으로 포함되면, 덱스트린 고유의 접착력에 의해 분리막 기재와 다공성 코팅층 사이의 박리 강도는 증가할 수 있으나, 분리막의 고온에서의 열 수축 저감 효과를 확보할 수 없다.상기 전기화학소자용 분리막은 20 s/100cc 이상 90 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막의 통기도는 25 s/100cc 이상 85 s/100cc 이하, 30 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하, 35 s/100cc 이상 75 s/100cc 이하, 40 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하, 45 s/100cc 이상 65 s/100cc 이하 또는 50 s/100 cc 이상 55 s/100cc 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 분리막의 통기

도는 80 s/100cc 이상 90 s/100cc 이하일 수 있다. 분리막의 통기도가 상술한 범위일 때, 전기화학소자의 출력, 안정성 및 사이클 특성을 확보할 수 있다.

[67] 상기 전기화학소자용 분리막을 이용하여 셀을 제조하였을 때, 셀은 0.5 Ohm 이상 1.5 Ohm 이하의 전기 저항을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 셀의 전기 저항은 0.6 Ohm 이상 1.4 Ohm 이하, 0.7 Ohm 이상 1.3 Ohm 이하, 0.8 Ohm 이상 1.2 Ohm 이하 또는 0.9 Ohm 이상 1.1 Ohm 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 셀의 전기 저항은 0.6 Ohm 이상 0.8 Ohm 이하일 수 있다.

[68]

[69] 본 발명의 다른 일 구체례는 다공성 고분자 기재, 및 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 예비 분리막을 도파민 및 덱스트린을 포함하는 용액에 1 내지 50 시간 동안 침지하는 단계, 및 상기 용액의 용존산소량을 조절하여, 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 폴리도파민 및 상기 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 상기 전기화학소자용 분리막에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[70] 상기 예비 분리막을 상기 용액에 침지하는 단계는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 코팅 슬러리를 코팅하여 예비 분리막을 제조하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 예비 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층이 형성된 것이다. 예를 들어, 상기 코팅은 바 코터, 와이어바 코터, 롤 코터, 스프레이 코터, 스핀 코터, 잉크젯 코터, 스크린 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터, 나이프 코터, 슬롯다이 코터, 핫멜트 코터, 콤마 코터, 다이렉트 미터링 코터 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 코팅 슬러리를 바 코터 또는 슬롯다이 코터를 이용하여 다공성 고분자 기재의 양면에 동시 코팅하는 것일 수 있다.

[71] 상기 예비 분리막을 제조하는 단계는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 코로나 방전 처리한 단계 이후 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재에 코팅하는 것일 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계는 고온에서 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 상기 다공성 코팅층 표면의 결착력 저하를 방지하며, 전해질에 의하여 상기 고분자 기재의 표면과 상기 다공성 코팅층 표면의 결착력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[72] 상기 코로나 방전 처리는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일 표면을 공기 중에서 0.1 kV 이상 10 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 0.2 kV 이상 9 kV 이하, 0.3 kV 이상 8 kV 이하, 0.4 kV 이상 7 kV 이하, 0.5 kV 이상 6 kV 이하, 0.6 kV 이상 5 kV 이하, 0.7 kV

이상 4 kV 이하, 0.8 kV 이상 3 kV 이하, 0.9 kV 이상 2 kV 이하 또는 1.0 kV 이상 2 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 1.8 kV의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 코로나 방전 처리의 인가 전압을 조절함으로써, 상기 고분자 기재 표면에 적절한 수로 작용기를 형성하며, 상기 고분자 기재의 표면의 파손을 방지할 수 있다.

[73] 상기 예비 분리막을 제조하는 단계는 상기 코팅 슬러리 중에 포함된 분산매를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 분산매를 제거하는 단계는 코팅 슬러리로 코팅된 상기 다공성 고분자 기재를 건조 또는 가열하여 상기 코팅층 중에 포함된 분산매를 증발시키는 것이다.

[74] 상기 예비 분리막을 침지하는 단계는 상기 예비 분리막을 도파민과 덱스트린을 포함하는 용액에 1 내지 50 시간 동안 침지하여 폴리도파민과 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 코팅하는 것이다. 구체적으로, 상기 예비 분리막의 침지 시간은 4 내지 48 시간, 8 내지 44 시간 또는 12 내지 40 시간일 수 있다. 바람직하게는, 상기 침지 시간은 40 내지 48 시간일 수 있다. 상술한 시간의 범위에서 도파민 코팅층 중에 포함되는 폴리도파민의 로딩량을 전술한 범위로 조절할 수 있다.

[75] 상기 도파민 코팅층을 형성하는 단계는 상기 예비 분리막이 상기 용액에 침지된 상태에서 상기 용액의 용존산소량을 조절하는 것일 수 있다. 도파민을 포함하는 용액으로부터 폴리도파민을 포함하는 도파민 코팅층의 형성을 위해, 상기 도파민을 산화시켜 고리형 도파민을 형성한 뒤 중합하는 단계를 수반할 수 있다. 상기 용액을 산소에 노출시켜 상기 도파민의 산화 정도를 조절할 수 있으며, 예를 들어, 상기 용액이 담지된 반응 용기의 개폐 정도를 조절하여 상기 용액의 용존 산소량을 조절할 수 있다.

[76] 구체적으로 상기 예비 분리막이 침지된 용액에 함유된 용존산소량은 8.0 내지 12.0 ppm일 수 있다. 구체적으로, 상기 용액의 용존산소량은 8.5 ppm 이상 11.5 ppm 이하, 9.0 ppm 이상 11.0 ppm 이하 또는 9.5 ppm 이상 10.5 ppm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 용액의 용존산소량을 조절할 때 폴리도파민의 중합 및 전술한 범위로의 로딩이 이루어질 수 있다. 상기 용존산소량을 측정하기 위한 분석방법으로 예를 들어 황산망간과 알칼리성 요오드칼륨 아지드화나트륨 용액을 이용한 윙클러-아지드화나트륨 변법(Winkler-Azide modification)을 이용할 수 있다.

[77] 상기 구체례에 따른 분리막의 제조 방법은 상기 도파민 코팅층을 형성하는 단계 이후, 상기 분리막을 60 내지 90℃에 노출시켜 상기 고분자 바인더와 상기 폴리도파민을 열적 가교하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도파민 코팅층이 형성된 분리막을 60 내지 90℃에서 1 내지 12 시간 동안 건조 또는 가열할 수 있다. 바람직하게는 상기 분리막을 70 내지 80℃에서 6 내지 12 시간 동안 건조 또는 가열할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더일 수 있으며, 상기 아크릴계 바인더와 상기 다공성 코팅층 및 상기 도파민 코팅층 중 어느 하나 이

상에 포함된 폴리도파민을 열적으로 가교하여 분리막의 고온 Wet 상태 치수 안정성을 향상시킬 수 있다.

[78]

[79] 본 발명의 또 다른 일 구체례는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 전술한 구체례의 전기화학소자용 분리막인 것을 제공한다. 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 케이스나 파우치에 삽입하고 밀봉하여 제조할 수 있다. 상기 케이스나 파우치를 밀봉하기 전 전해액을 주액하여 상기 전극 조립체를 상기 전해액으로 함침시킬 수 있다. 상기 케이스나 파우치의 형상은 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다.

[80] 상기 양극 및 상기 음극은 각각의 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질이 도포 및 건조되어 코팅된 것일 수 있다. 상기 집전체는 전기화학소자에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극용 집전체는 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 음극용 집전체는 구리, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체는 금속 박판, 필름, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 등 다양한 형태일 수 있다.

[81] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 양극 활물질, 도전재 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 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (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, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (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 $LiMn_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[82] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $LixFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, Si, $SiO_x(0<x<2)$, SiC, Si 합금 등의 실리콘계 재료; $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐;

$0<x\leq1$; $1\leq y\leq3$; $1\leq z\leq8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 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, 및 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.

[83] 상기 도전재는, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 탄소나노튜브, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는 것으로, 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 이들 탄소 나노튜브는 분산액의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 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.

[84] 상기 바인더 수지로는 전기화학소자의 전극에 통상적으로 사용되는 바인더 수지를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyetylexyl 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), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[85] 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^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$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(γ부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 전해액은 용매로 EC/EMC의 중량 비율이 3/7인 것을 사용할 수 있으며, 상기 구체례에 따른 분리막의 치수 안정성이 극대화될 수 있다.

[86] 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다. 상기 전지는 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 단위셀을 포함하는 전지 모듈, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지 팩, 상기 전지 팩을 전원으로 포함하는 디바이스로 사용될 수 있다. 상기 디바이스로는 컴퓨터, 휴대폰, 파워 툴(power tool) 등의 소형 디바이스와, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 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 등의 중대형 디바이스를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[87]

[88] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[89] **실시예 1**

[90] 코팅 슬러리의 준비

[91] 상온(25℃)에서 물과 이소프로필알코올을 95:5의 중량 비율로 혼합하여 수계 분산매 100 mL를 준비하였다. 상기 수계 분산매에 아크릴계 고분자 바인더로 (Styrene-acryl, 입경: 350 내지 400 nm, T_g: 40℃) 2 g 및 무기물 입자로 (Al_2O_3, 입경: 400 nm) 30 g을 투입하고 쉐이커로 60 분 동안 교반하여 고분자 바인더와 무기물 입자가 분산된 코팅 슬러리를 제조하였다.

[92] 다공성 기재의 준비

[93] 다공성 기재로는 (MI: 0.2 g/10min, T_m: 135℃, 기공도: 45%, 평균 기공크기: 45 nm)이며, 크기 20 cm × 30 cm, 두께 9 ㎛ 인 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.

[94] 예비 분리막의 제조

[95] 폴리에틸렌 필름에 바 코터를 이용하여 상기 코팅 슬러리를 양면 코팅하여, 각 코팅의 두께가 2 ㎛인 다공성 코팅층을 형성하였다.

[96] 코팅층이 형성된 폴리에틸렌 필름에 저온 풍량을 인가하여, 분산매를 제거하는 과정을 5회 반복하여 전체 두께 13㎛인 예비 분리막을 제조하였다.

[97] 도파민 및 덱스트린을 포함하는 용액의 준비

[98] 상온(25℃)에서 페트리디쉬(Petridish)를 이용하여 도파민을 2 mg/mL, 덱스트린을 50 mg/mL의 농도로 염기성 완충 용액(20 mM Tris-HCl buffer)에 첨가하되, 그 첨가량을 조절하여 도파민과 덱스트린의 최종 함량이 1:000이 되도록 준비한 후, 상기 페트리디쉬의 뚜껑을 부분적으로 개방하여 용존산소량 9 ppm, pH 8인 도파민 및 덱스트린 용액을 제조하였다. 상기 예비 분리막을 상기 용액에 48 시간 동안 침지시킨 후, 60℃에서 12 시간 동안 건조하여 전체 두께 14 ㎛(다공성 코팅층의 두께 2.0 ㎛, 도파민 코팅층의 두께 0.5 ㎛)이고, 폴리도파민과 덱스트린이 1:1000의 중량 비율로 포함된 분리막을 제조하였다.

[99] **실시예 2**

[100] 분리막 제조시 상기 예비 분리막을 침지한 후, 90℃에서 12 시간 동안 건조하여 전체 두께 14 ㎛(다공성 코팅층의 두께 2.3 ㎛, 도파민 코팅층의 두께 0.2 ㎛)인 분리막을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[101] **실시예 3**

[102] 상기 용액에 도파민을 10 mg/mL의 농도로 첨가하되, 그 첨가량을 조절하여 도파민과 덱스트린의 최종 함량이 1:500이 되도록 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통해 폴리도파민과 덱스트린이 1:500의 중량 비율로 포함된 분리막을 제조하였다.

[103] **비교예 1**

[104] 분리막 제조시 예비 분리막을 도파민을 포함하고 덱스트린을 포함하지 않는 용액에 침지시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[105] **비교예 2**

[106] 분리막 제조시 예비 분리막을 덱스트린을 포함하고 도파민을 포함하지 않는 용액에 침지시킨 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[107] **비교예 3**

[108] 상기 용액에 도파민 20 mg/mL, 덱스트린20 mg/mL의 농도로 첨가하되, 그 첨가량을 조절하여 도파민과 덱스트린의 최종 함량이 1:400이 되도록 준비한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 통해 폴리도파민과 덱스트린이 1:400의 중량 비율로 포함된 분리막을 제조하였다.

[109] **실험예. 분리막의 물성 확인**

[110] 통기도 측정

[111] 통기도는 Gurley densometer(Gurley사, 4110N)를 이용하여 100 cc의 공기가 직경 28.6 mm, 면적 645 mm^2의 분리막을 투과하는 데에 걸리는 시간을 측정하였다.

[112] 치수 안정성 확인

[113] 실시예 및 비교예의 분리막을 5 cm × 5 cm 크기로 준비하고, 7 cm × 10 cm 크기의 알루미늄 파우치에 각각 삽입하였다. 상기 파우치에 전해액 1 g을 주입하고, 파우치를 밀봉하였다. 상기 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)가 3/7의 중량 비율로 혼합된 용매에, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 3 mol, 프로판설톤(PS) 1.5 mol, 에틸렌설페이트(ESa) 1 mol 및 리튬염 $LiPF_6$ 1mol을 포함하는 것을 사용하였다.

[114] 상기 밀봉한 파우치를 오븐에서 135℃에서 30분 동안 노출시킨 뒤, 파우치를 분해하여 TD 방향 수축율을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[115] 분리막의 박리 강도 측정

[116] 실시예 및 비교예의 분리막의 폭을 각각 20 mm로 샘플링하고 폭 18 mm의 양면 테이프(3M)를 이용하여 슬라이드 글라스에 붙여 시험용 샘플을 준비하였다.

[117] UTM으로 상기 슬라이드 글라스를 상기 분리막으로부터 접착 방향에 대해 180° 방향으로 300mm/min의 속도로 떼어내면서, 다공성 코팅층이 박리되는 강도를 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[118] [표1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	비교예 1	비교예 2	비교예 3
다공성 코팅층과 도파민 코팅층의 두께 비율	4:1	11.5:1	11.5:1	11.5:1	11.5:1	11.5:1
폴리도파민과 덱스트린의 중량 비율	1:1000	1:1000	1:500	덱스트린 미포함	폴리도파민 미포함	1:400
통기도(s/100cc)	128	125	119	108	122	114
135℃, Wet 상태 열 수축율(MD(%)/TD(%))	5 / 2	7 / 4	4 / 2	14 / 12	12 / 11	10 / 7
180° 박리강도 (gf/15mm)	66	65	52	38	66	47

청구범위

[청구항 1] 다공성 고분자 기재;
상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성되고, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층; 및
상기 다공성 코팅층 상에 형성되고, 폴리도파민 및 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 포함하는, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층은,
상기 다공성 코팅층의 전체 중량을 기준으로 상기 고분자 바인더의 함량이 5 중량% 이하인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분리막은,
상기 폴리도파민과 상기 덱스트린을 1:500 내지 1:1000의 중량 비율로 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더를 포함하며,
상기 아크릴계 바인더 중 적어도 일부는 상기 폴리도파민과 가교 결합된 것인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 고분자 바인더는 폴리아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트로, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층의 두께는 상기 도파민 코팅층의 두께보다 큰 것인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 7] 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서,
상기 분리막은 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자용 분리막.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 전기화학소자는,
EC/EMC를 3/7의 중량비로 포함하는 전해액을 더 포함하는 전기화학소자용 분리막.

[청구항 9] 다공성 고분자 기재, 및 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 예비 분리막을 도파민 및 덱스트린을 포함하는 용액에 1 내지 50 시간 동안 침지하는 단계; 및

상기 용액의 용존산소량을 조절하여, 상기 다공성 코팅층의 적어도 일면에 폴리도파민 및 상기 덱스트린을 포함하는 도파민 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더를 포함하며,

상기 분리막을 60 내지 90℃에 노출시켜 상기 고분자 바인더와 상기 폴리도파민을 열적 가교하는 단계를 더 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/001437

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/451(2021.01)i; **H01M 50/411**(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **H01M 50/42**(2021.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 50/403**(2021.01)i; **H01M 50/449**(2021.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 50/451(2021.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 다공성(porosity), 바인더(binder), 도파민(dopamine), 덱스트린(dextrine), 분리막(separator)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1903189 B1 (LG CHEM, LTD. et al.) 01 October 2018 (2018-10-01) See paragraphs [0029]-[0072] and claims 1 and 15.	1-10
A	KR 10-2022-0052851 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 28 April 2022 (2022-04-28) See paragraphs [0093], [0094], [0129] and [0178] and claims 1, 6 and 17.	1-10
A	KR 10-2022-0012661 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 February 2022 (2022-02-04) See claims 1, 4 and 6.	1-10
A	KR 10-2013-0141234 A (LG CHEM, LTD.) 26 December 2013 (2013-12-26) See paragraph [0038].	1-10
A	CN 115347325 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 15 November 2022 (2022-11-15) See paragraph [0075].	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
17 May 2024	**21 May 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/001437

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-1903189 B1	01 October 2018	KR 10-2013-0099463 A	06 September 2013
KR 10-2022-0052851 A	28 April 2022	CN 116325331 A	23 June 2023
		EP 4170807 A1	26 April 2023
		US 2023-0178853 A1	08 June 2023
		WO 2022-086246 A1	28 April 2022
KR 10-2022-0012661 A	04 February 2022	KR 10-2403233 B1	26 May 2022
KR 10-2013-0141234 A	26 December 2013	KR 10-1465173 B1	25 November 2014
CN 115347325 A	15 November 2022	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/001437

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/451(2021.01)i; **H01M 50/411**(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **H01M 50/42**(2021.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 50/403**(2021.01)i; **H01M 50/449**(2021.01)i; **H01M 10/0569**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/451(2021.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/054(2010.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/446(2021.01); H01M 50/449(2021.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성(porosity), 바인더(binder), 도파민(dopamine), 덱스트린(dextrine), 분리막(separator)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1903189 B1 (주식회사 엘지화학 등) 2018.10.01 단락 [0029]-[0072] 및 청구항 1, 15	1-10
A	KR 10-2022-0052851 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.04.28 단락 [0093], [0094], [0129], [0178] 및 청구항 1, 6, 17	1-10
A	KR 10-2022-0012661 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.02.04 청구항 1, 4, 6	1-10
A	KR 10-2013-0141234 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.26 단락 [0038]	1-10
A	CN 115347325 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 2022.11.15 단락 [0075]	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년05월17일(17.05.2024)	**2024년05월21일(21.05.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

이강하

전화번호 **+82-42-481-5003**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/001437

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1903189 B1	2018/10/01	KR 10-2013-0099463 A	2013/09/06
KR 10-2022-0052851 A	2022/04/28	CN 116325331 A	2023/06/23
		EP 4170807 A1	2023/04/26
		US 2023-0178853 A1	2023/06/08
		WO 2022-086246 A1	2022/04/28
KR 10-2022-0012661 A	2022/02/04	KR 10-2403233 B1	2022/05/26
KR 10-2013-0141234 A	2013/12/26	KR 10-1465173 B1	2014/11/25
CN 115347325 A	2022/11/15	없음	