



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0085233
(43) 공개일자 2020년07월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/14 (2006.01) H01G 11/52 (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/145 (2013.01)
H01G 11/52 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0001060
(22) 출원일자 2020년01월03일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020190001419 2019년01월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이아영
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
이주성
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필엔온지

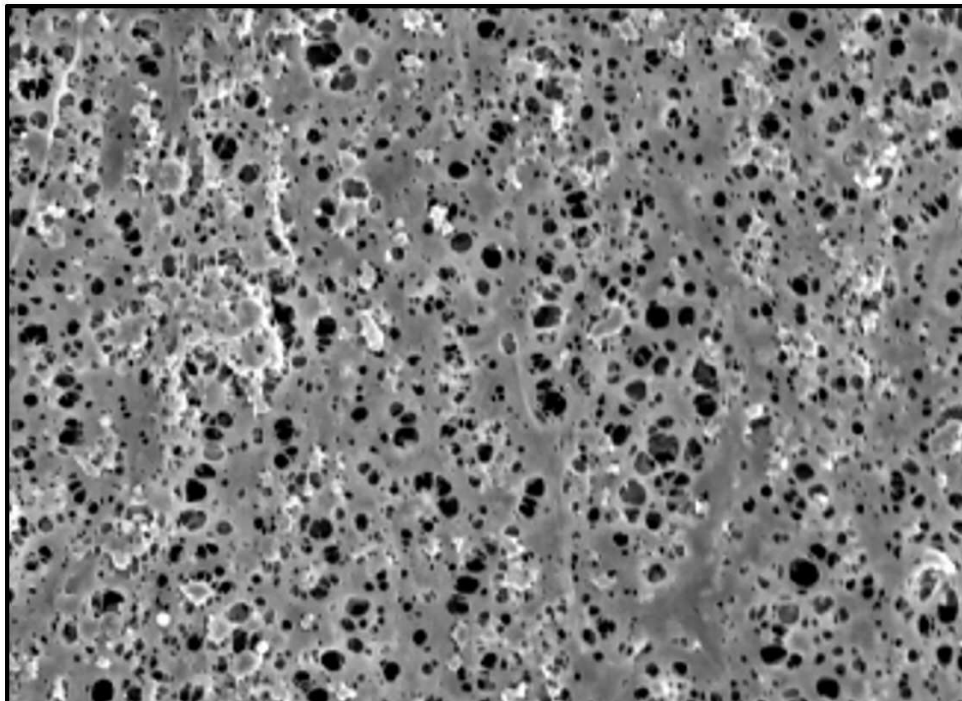
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 분리막, 이를 포함하는 전기화학소자 및 분리막의 제조방법

(57) 요약

(S1) 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자, 바인더 고분자 및 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포하는 단계; (S2) 상기 (S1) 단계의 결과물을 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 응고액에 침지시키는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 린스액에 투입 및 건조시키는 단계
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



단계를 포함하며, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도를 20℃ 미만으로 제어하고, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도를, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도보다 5 ℃ 내지 20 ℃ 낮도록 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 분리막을 개시한다.

본 발명은 상기와 같은 특징으로 인하여 다공성 코팅층 내 균일한 기공을 형성하고, 전극 사이의 접촉력을 개선한 분리막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

(72) 발명자

이정용

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

안효선

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이명한

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

(S1) 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자, 바인더 고분자 및 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포하는 단계;

(S2) 상기 (S1) 단계의 결과물을 바인더 고분자에 대한 비용매를 포함하는 응고액에 침지시키는 단계; 및

(S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 린스액에 투입 및 건조시키는 단계를 포함하며,

상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를 20℃ 미만으로 제어하고,

상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도보다 5 ℃ 내지 25 ℃ 낮도록 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를 5 ℃ 이상 20 ℃ 미만으로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나와, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도 차이를 15 ℃ 내지 25 ℃로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는 25℃ 조건에서 바인더 고분자를 10wt% 이상 용해시킬 수 있는 것으로서, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 비용매는 25℃ 조건에서 바인더 고분자를 5wt% 미만 용해시킬 수 있는 것으로서, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 및 트리프로필렌글리콜 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 응고액은 응고액 100 wt% 중 비용매의 함량이 60 wt% 이상인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 린스액은 비용매를 포함하며, 상기 린스액 100 wt% 중 비용매의 함량이 90 wt% 이상인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계는 둘 이상의 복수의 린스액을 준비하고, 상기 (S2) 단계의 결과물을 각각의 린스액에 순차적으로 소정 시간 침지하는 방식으로 수행되는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 복수의 린스액 중 최초 린스액의 온도는 상기 응고액 침지시 상기 응고액의 온도보다 높은 온도로 제어하고, 최후 린스액의 온도는 건조 온도보다 낮은 온도로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 복수의 린스액은 최초 린스액에서 최후 린스액으로 갈수록 린스액의 온도를 순차적으로 증가시킨 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계 이후에, 상기 (S3) 단계의 결과물을 어닐링조에서 어닐링하는 (S4) 단계를 더 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기체는 용융온도 200℃ 미만의 열가소성 수지를 포함하며, 두께가 4 μ m 내지 15 μ m이고, 기공도가 30% 내지 70%인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 1.5 μ m 내지 4.0 μ m이고, 상기 다공성 코팅층의 충전 밀도는 1 g/cc 내지 1.5 g/cc

인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 전기화학소자의 작동 전압 범위(Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이며, 입자의 평균입경(D50)이 0.1 μ m 내지 2.5 μ m인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-trifluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoropropylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 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 acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 20 : 80 내지 95 : 5인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항의 방법에 따라 수득되고,

다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막이며,

여기에서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하고,

상기 다공성 코팅층이 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 하나 이상의 노드(node)와 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온 하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 하나의 노드로부터 연장된 하나 이상의 필라멘트가 형성되어 있고, 상기 필라멘트들은 어느 하나의 노드와 다른 노드를 연결하는 방식으로 배치되어 있는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 2 μ m 내지 4 μ m이고, 상기 다공성 코팅층의 충전 밀도는 1 g/cc 내지 1.5 g/cc인 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 19

양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 분리막이 제17항에 기재된 전기화학소자용 분리막인 것인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자, 및 분리막의 제조방법에 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 1990년대 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 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 고분자 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으켰다.

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

[0006] 한편 이러한 다공성 코팅층은 침지상 분리를 통해 기공을 만들 수 있다. 이 때 상분리 키네틱스가 너무 빠르면 대부분의 바인더 고분자가 다공성 코팅층의 표면에서 큰 기공을 형성하는 문제가 있고, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력이 떨어지는 문제가 있다. 한편, 상분리 키네틱스가 너무 느리면 대부분의 바인더 고분자가 다공성 코팅층 바닥면에서 작은 기공을 만들거나 기공 구조 없이 형성되며, 전극과의 접착층이 형성되지 않는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 다공성 코팅층 내 균일한 기공을 형성하고, 전극과의 접착력을 개선한 분리막 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 분리막을 구비하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0010] 제1 구현예는,
- [0011] (S1) 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자, 바인더 고분자 및 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포하는 단계; (S2) 상기 (S1) 단계의 결과물을 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 응고액에 침지시키는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 린스액에 투입 및 건조시키는 단계를 포함하며, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및/또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도를 20 °C 미만으로 제어하고, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및/또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도를, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도보다 5 °C 내지 25 °C 낮도록 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0012] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [0013] 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및/또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도를 5 °C 내지 20 °C로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0014] 제3 구현예는, 제1 또는 제2 구현예에 있어서,
- [0015] 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및/또는 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도와, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도 차이를 15 °C 내지 25 °C로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0016] 제4 구현예는, 제1 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0017] 상기 용매는 25°C 조건에서 바인더 고분자를 10wt% 이상 용해시킬 수 있는 것으로서, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0018] 제5 구현예는, 제1 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0019] 상기 용매는 25°C 조건에서 바인더 고분자를 5wt% 미만 용해시킬 수 있는 것으로서, 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로판글리콜, 및 트리프로판글리콜 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0020] 제6 구현예는, 제1 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0021] 상기 응고액은 응고액 100 wt% 중 비용매의 함량이 60 wt% 이상인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 제7 구현예는, 제1 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0023] 상기 린스액은 비용매를 포함하며, 상기 린스액 100 wt% 중 비용매의 함량이 90 wt% 이상인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0024] 제8 구현예는, 제1 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0025] 상기 (S3) 단계는 둘 이상의 복수의 린스액을 준비하고, 상기 (S2) 단계의 결과물을 각각의 린스액에 순차적으로 소정 시간 침지하는 방식으로 수행되는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0026] 제9 구현예는, 제8 구현예에 있어서,
- [0027] 상기 복수의 린스액 중 최초 린스액의 온도는 상기 응고액 침지시 상기 응고액의 온도보다 높은 온도로 제어하고, 최종 린스액의 온도는 건조 온도보다 낮은 온도로 제어하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0028] 제10 구현예는, 제8 구현예 또는 제9 구현예에 있어서,
- [0029] 상기 복수의 린스액은 최초 린스액에서 최종 린스액으로 갈수록 린스액의 온도를 순차적으로 증가시킨 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0030] 제11 구현예는, 제1 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [0031] 상기 (S3) 단계 이후에, 상기 (S3) 단계의 결과물을 어닐링조에서 어닐링하는 (S4) 단계를 더 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] 제12 구현예는, 제1 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0033] 상기 다공성 고분자 기재는 용융온도 200℃ 미만의 열가소성 수지를 포함하며, 두께가 4 μ m 내지 15 μ m이고, 기공도가 30% 내지 70%인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0034] 제13 구현예는, 제1 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0035] 상기 다공성 코팅층의 두께는 1.5 μ m 내지 4.0 μ m이고, 상기 다공성 코팅층의 충전 밀도는 1 g/cc 내지 1.5 g/cc 인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0036] 제14 구현예는, 제1 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0037] 상기 무기물 입자는 전기화학소자의 작동 전압 범위(Li/Li+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이며, 입자의 평균입경(D50)이 0.1 μ m 내지 2.5 μ m인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0038] 제15 구현예는, 제1 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0039] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-trifluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoropropylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 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 acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0040] 제16 구현예는, 제1 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0041] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 20 : 80 내지 95 : 5인 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.
- [0042] 본 발명의 다른 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [0043] 제17 구현예는,
- [0044] 제1 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 한 구현예의 방법에 따라 수득되고,
- [0045] 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막이며,
- [0046] 여기에서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하고,
- [0047] 상기 다공성 코팅층이 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 하나 이상의 노드(node)와 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온 하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 하나의 노드로부터 연장된 하나 이상의 필라멘트가 형성되어 있고, 상기 필라멘트들은 어느 하나의 노드와 다른 노드를 연결하는 방식으로 배치되어 있는 것인, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [0048] 제18 구현예는, 제17 구현예에 있어서,

- [0049] 상기 다공성 코팅층의 두께는 2 μ m 내지 4 μ m이고, 상기 다공성 코팅층의 충전 밀도는 1 g/cc 내지 1.5 g/cc인 것인, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 일 측면은 하기 구현예에 따른 전기화학소자를 제공한다.
- [0051] 제19 구현예는,
- [0052] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,
- [0053] 상기 분리막이 제17 구현예에 기재된 전기화학소자용 분리막인 것인, 전기화학소자에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 온도, 응고액의 온도, 및 린스액의 온도를 제어함으로써, 다공성 코팅층 내 균일한 기공을 형성하고, 전극 사이의 접촉력을 개선되며, 동시에 종래 분리막과 동등 또는 유사한 저항을 가지는 분리막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0055] 도 1 내지 3은 각각 본 발명의 실시예 1 내지 3에 따른 다공성 코팅층의 형상을 나타낸 SEM 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따른 다공성 코팅층의 형상을 나타낸 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0056] 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.
- [0058] 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.
- [0060] 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.
- [0061] 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.
- [0063] 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.
- [0065] 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.
- [0067] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

- [0069] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법은,
- [0070] (S1) 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자, 바인더 고분자 및 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포하는 단계;
- [0071] (S2) 상기 (S1) 단계의 결과물을 바인더 고분자에 대한 비용매를 포함하는 응고액에 침지시키는 단계; 및
- [0072] (S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 린스액에 투입하는 단계를 포함하며,
- [0073] 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를 20℃ 미만으로 제어하고,
- [0074] 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도보다 5 ℃ 내지 25 ℃ 낮도록 제어하는 것이다.
- [0075] 이하 각 단계를 구체적으로 설명한다.
- [0076] 먼저, 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자, 바인더 고분자 및 바인더 고분자에 대한 용매를 포함하는 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포한다(S1).
- [0077] 구체적으로, 용매에 바인더 고분자를 용해시키고, 무기물 입자를 분산시켜, 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조한다. 이 후, 다수의 기공을 갖는 평면상의 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면 상에 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 도포한다. 상기 슬러리의 도포는 마이어바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 본 발명의 기술분야의 통상의 도공 방식을 적용할 수 있다. 상기 다공성 코팅층을 다공성 고분자 기재의 양면에 형성할 경우, 도공액을 편면씩 도공하고 나서 응고, 수세 및 건조하는 것도 가능하지만, 도공액을 양면 동시에 다공성 고분자 기재 위에 도공하고 나서 응고, 수세 및 건조하는 쪽이, 생산성의 관점에서 바람직하다.
- [0078]
- [0079] 본 발명에서 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리의 용매는 바인더 고분자를 용해시키는 것으로서, 구체적으로 25℃ 조건에서 바인더 고분자를 10Wt% 이상 용해시킬 수 있는 것을 의미한다.
- [0080] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸아세트아미드 및 디메틸포름아미드 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 고분자는 당 업계에서 다공성 코팅층 형성에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 -200 내지 200℃인 고분자를 사용할 수 있는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 다공성 코팅층이 도입된 분리막의 기계적 물성 저하 방지에 기여한다.
- [0082] 또한, 상기 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 상기 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것을 사용할 수 있다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해액에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상일 수 있다.
- [0083] 전술한 기능 이외에, 상기 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겹화됨으로써 높은 전해액 팽윤도(degree of swelling)를 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 바인더 고분자의 용해도 지수, 즉 힐더브랜드 용해도 지수(Hildebrand solubility parameter)는 15 내지 45 MPa^{1/2} 또는 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들이 더 사용될 수 있다. 상기 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 팽윤(swelling)되기 어려울 수 있기 때문이다.
- [0084] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌

(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-trifluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-tetrafluoropropylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸헥실아크릴레이트(ethylhexyl acrylate)와 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)의 공중합체, 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 acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0085] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li^+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0086] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - 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 , AlOOH , SiC 및 TiO_2 또는 이들의 혼합체 등이 있다.

[0087] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마니움티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 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.

[0088] 또한, 무기물 입자의 직경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.1 μm 내지 1.5 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.1 μm 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 1.5 μm 를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.

[0089] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 예를 들어 20 : 80 내지 95 : 5, 상세하게는 70:30 내지 95:5이다. 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.

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

[0091] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 두께는 1.5 μm 내지 4.0 μm , 또는 2 μm 내지 4 μm 가 바람직하다. 분리막의 안전성을 확보하기 위해서는 다공성 코팅층 내 무기물 입자를 가능한 많이 포함시키는 것이 유리하다. 본 발명에서는 동일한 양의 무기물 입자를 포함시키면서도 다공성 코팅층의 두께가 얇기 때문에 다공성 코팅층의 충전 밀도가 높게 형성될 수 있다. 이에 따라 동일한 양의 무기물 입자를 가지면서 다공

성 코팅층의 두께가 두꺼운 경우에 비해 전지 에너지 밀도가 향상될 수 있다.

- [0092] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 충전 밀도는 1 g/cc 내지 1.5 g/cc일 수 있다. 충전 밀도는 단위 면적당 코팅된 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 도포량(g/m^2)을 분리막의 총 두께에서 다공성 고분자 기재의 두께를 제외한 순수한 다공성 코팅층의 두께(μm)로 나누어 산정할 수 있다. 충전 밀도로부터 다공성 코팅층이 균일한 기공을 갖는지 여부를 추정할 수 있다. 구체적으로, 충전 밀도는 일정 두께로 도포된 코팅층의 도포량을 나타내는 것으로, 충전 밀도가 높으면 균일한 기공을 가지며, 충전 밀도가 낮으면 불균일한 기공을 가질 확률이 높다.
- [0093] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 양극과 음극 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.
- [0094] 이러한 다공성 고분자 기재를 구성하는 재료는, 전기 절연성을 갖는 유기 재료 혹은 무기 재료 중 어느 것도 사용할 수 있다. 특히, 기재에 섰다운 기능을 부여하는 관점에서는, 기재의 구성 재료로서 열가소성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 여기에서, 섰다운 기능이란, 전지 온도가 높아졌을 경우에, 열가소성 수지가 용해하여 다공질 기재의 구멍을 폐쇄함으로써 이온의 이동을 차단하여, 전지의 열폭주를 방지하는 기능을 말한다. 열가소성 수지로서는, 용점 200 °C 미만의 열가소성 수지가 적당하며, 특히 폴리올레핀, 예를 들어 폴리에틸렌이 바람직하다.
- [0095] 또한, 이외에도 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴레페닐렌옥사이드, 폴레페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 부직포 또는 다공성 고분자 필름 또는 이 중 둘 이상의 적층물 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다.
- [0096] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 하기 a) 내지 e) 중 어느 하나인 것이다.
- [0097] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름,
- [0098] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0099] c) 고분자 수지를 용융/방사하여 얻은 필라멘트를 집적하여 제조된 부직포 웹,
- [0100] d) 상기 b)의 부직포 웹이 2층 이상 적층된 다층막,
- [0101] e) 상기 a) 내지 d) 중 둘 이상을 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.
- [0102] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 두께가 3 μm 내지 15 μm 또는 4 μm 내지 15 μm , 또는 5 μm 내지 12 μm 인 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.
- [0103] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 폴리올레핀의 중량 평균 분자량은 10만 내지 500만인 것이 바람직하다. 중량 평균 분자량이 10만보다 작으면, 충분한 역학 물성을 확보하는 것이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 500만보다 커지면, 섰다운 특성이 나빠질 경우나, 성형이 곤란해질 경우가 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 기재의 돌자(突起) 강도는, 제조 수율을 향상시키는 관점에서, 300gf 이상일 수 있다. 다공질 고분자 기재의 돌자강도는 Kato tech KES-G5 헨디 압축시험기를 이용하여 바늘 선단의 곡률 반지름 0.5 mm, 돌자속도 2 mm/sec의 조건에서 돌자 시험을 수행해 측정하는 최대돌자하중(gf)을 가리킨다.
- [0104] 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 일 반적으로 10nm 내지 100nm일 수 있다.
- [0105] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 용융온도 200°C 미만의 열가소성 수지를 포함하며, 두께가 4 μm 내지 15 μm 이고, 기공도가 30% 내지 70% 일 수 있다.
- [0106] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리올레핀계 다공성 고분자 기재일 수 있다.

- [0107] 이 후 상기 (S1) 단계의 결과물을 바인더 고분자에 대한 비용매를 포함하는 응고액에 침지시킨다(S2).
- [0108] 본 발명에서 비용매(non-solvent)란 25℃ 조건에서 상기 바인더 고분자를 5wt% 미만 용해시킬 수 있는 것이다. 즉, 전술한 바인더 고분자를 용해시키지 않는 용매를 의미하며, 상분리를 용이하게 하기 위해 사용된 용매와 혼화성이 있는 액체면 특별히 제안되지 않는다.
- [0109] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 비용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로필알코올, 부틸알코올, 부탄디올, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 및 트리프로필렌글리콜 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0110] 또한 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계에서 상분리 거동이 너무 급격한 경우 용매를 일부 혼합하여 상분리 속도를 조절할 수 있다. 구체적으로, 상분리는 비용매를 투입함에 따라 일어나며, 비용매 함량이 높을수록 상분리 키네틱스가 빨라지게 된다.
- [0111] 이에 따라, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 응고액은 100 wt% 중 비용매의 함량이 60 wt% 이상, 70 wt% 이상, 또는 80 wt% 이상일 수 있다. 이와 같이 비용매의 함량을 제어함에 따라 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 접착력을 일정 수치 이상으로 유지하면서도, 저항값이 낮은 분리막을 제공할 수 있다.
- [0112] 상기 비용매는 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리 내의 바인더 고분자의 상분리를 촉진시키기 때문에 바인더 고분자가 다공성 코팅층 표면에 더 많이 존재하도록 한다. 이에 따라, 후술하는 건조 처리 후 분리막의 전극에 대한 결합성이 증대되므로 라미네이션이 용이해진다.
- [0113] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 침지는 30 내지 100초, 또는 40 내지 90초로 제어될 수 있다. 침지 시간이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 상분리가 과도하게 일어나 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력이 저하되어 코팅층의 탈리가 발생하는 문제를 방지할 수 있고, 두께 방향으로 균일한 기공을 형성할 수 있다.
- [0114] 다음으로 상기 (S2) 단계의 결과물을 린스액에 투입 및 건조시키는 단계를 포함한다(S3).
- [0115] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 린스액은 제조되는 분리막 내 잔류하는 용매를 제거하기 위한 것이다.
- [0116] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 린스액은 비용매를 포함할 수 있다. 다만, 시간이 지남에 따라 분리막에서 제거된 일부 용매가 린스액 내에 잔류하게 됨에 따라, 비용매와 잔류된 용매를 혼합된 상태일 수 있다.
- [0117] 이에 따라, 상기 린스액은 비용매를 포함하며, 상기 린스액 100 wt% 중 비용매의 함량이 90 wt% 이상일 수 있다.
- [0118] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 린스액은 다단으로 설계하여 후단으로 갈수록 린스액 내에 잔류하는 용매의 양이 감소될 수 있도록 설계하는 것이 바람직하다.
- [0119] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법은, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를 20℃ 미만으로 제어하고, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도보다 5℃ 내지 25℃ 낮도록 제어하는 것이다.
- [0120] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나를 5℃ 이상 내지 20℃ 미만, 또는 7℃ 내지 19℃ 또는 8℃ 내지 17℃로 제어할 수 있다. 이보다 낮은 온도에서는 비용매의 응결이 일어나 바람직하지 못하며, 이보다 높은 온도에서는 상분리가 급격하게 일어나 코팅층 구조가 치밀하지 못하여 본 발명에서 의도한 노드와 필라멘트로 이루어진 다공성 코팅층이 형성되지 못하고 일부 영역에서 바인더가 과도하게 밀집된 구조를 가지게 되어 저항 특성과 접착력 구현에 바람직하지 못하다.
- [0121] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 (S1) 단계에서 슬러리 도포시 슬러리의 온도 및 상기 (S2) 단계에서 응고액 침지시 응고액의 온도 중 적어도 어느 하나와, 상기(S3) 단계의 린스액 투입시의 린스액의 온도 차이를 5℃ 내지 25℃, 또는 6℃ 내지 23℃, 또는 8℃ 내지 10℃로 제어할 수 있다.

- [0122] 즉, 본 발명에서는 슬러리의 온도 및/또는 침지시 응고액의 온도를 린스액의 온도보다 낮도록 제어하는 것이다.
- [0123] 상기와 같이 온도를 제어하는 경우, 상분리 키네틱스가 느려져 본 발명에서 소망하고자 하는 다공성 코팅층 내 밀집 구조를 제조할 수 있다.
- [0124] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 (S3) 단계는 둘 이상의 복수의 린스액을 준비하고, 상기 (S2) 단계의 결과물을 각각의 린스액에 순차적으로 소정 시간 침지하는 방식으로 수행될 수 있다. 복수개의 린스액을 설계하는 경우, 비용매를 포함하는 린스액이 분리막으로부터 제거된 용매에 의해 오염되는 것을 감소시킬 수 있다.
- [0125] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 복수의 린스액을 준비하는 경우, 분리막을 최초 린스액 투입시의 최초 린스액의 온도는 상기 응고액 침지시 상기 응고액의 온도보다 높은 온도로 제어하고, 최종 린스액 투입시의 린스액의 온도는 건조로의 온도보다 낮은 온도로 제어할 수 있다.
- [0126] 구체적으로, 복수의 린스액을 준비하는 경우, 분리막을 최초 린스액 투입시의 최초 린스액의 온도는 상기 응고액 침지시 상기 응고액의 온도보다 5 내지 25 °C 높은 온도로 제어하고, 최종 린스액 투입시의 린스액의 온도는 건조로의 온도보다 20 내지 80 °C 낮은 온도로 제어할 수 있다.
- [0127] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 복수의 린스액을 준비하는 경우, 최초 린스액에서 최종 린스액으로 수록 린스액의 온도를 순차적으로 증가시키는 것이 바람직하다.
- [0128] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 침지는 30 내지 100초, 또는 40 내지 90초로 제어될 수 있다. 침지 시간이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 상분리가 과도하게 일어나 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층간의 접착력이 저하되어 코팅층의 탈리가 발생하는 문제를 방지할 수 있고, 두께 방향으로 균일한 기공을 형성할 수 있다.
- [0129] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 (S3) 단계 이후에, 상기 (S3) 단계의 결과물을 어닐링조에서 어닐링하는 (S4) 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0130] 이 후, 린스액에 투입된 결과물을 건조함으로써 다공성 고분자 기재의 적어도 일측면 상에 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0131] 이 때, 다공성 코팅층 슬러리 내 포함된 용매는 린스액 단계에서 제거되며, 상기 건조 단계에서는 비용매를 제거하는 것일 수 있다.
- [0132] 상기 건조는 건조 챔버(drying chamber)에서 수행될 수 있으며, 이 때 비용매 도포로 인해 건조 챔버의 조건은 특별히 제한되지 않는다. 이로써 다공성 코팅층 표면부가 그 하부보다 바인더 고분자를 더 많이 포함하는 상태가 되므로, 전술한 전극에 대한 결합력 등이 우수해지는 동시에, 다공성 코팅층은 전극 접착력을 나타내는 부분이 포함됨에도 불구하고 전체적으로 동일한 높이로 형성되므로 면방향으로 동일한 저항을 갖게 된다.
- [0133] 전술한 방법에 따라 제조된 분리막을 양극과 음극 사이에 개재시켜 라미네이팅하르로서 전기화학소자를 제조할 수 있다. 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 캐패시터(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.
- [0134] 본 발명의 분리막과 함께 적용될 양극과 음극의 전극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 집전체의 적어도 일면에 결합시킨 형태로 제조될 수 있다.
- [0135] 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 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.
- [0137] 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있

다.

- [0138] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 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 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0139] 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.
- [0141] 한편, 본 발명의 다른 일 측면은 전술한 방법에 따라 수득되고,
- [0142] 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 분리막이며,
- [0143] 여기에서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하고,
- [0144] 상기 다공성 코팅층이 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 하나 이상의 노드(node)와 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온 하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 하나의 노드로부터 연장된 하나 이상의 필라멘트가 형성되어 있고, 상기 필라멘트들은 어느 하나의 노드와 다른 노드를 연결하는 방식으로 배치되어 있는 것인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [0145] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 상기 다공성 고분자 기재의 일측 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하여 구성된다. 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자, 및 바인더 고분자를 포함하는 것이다.
- [0146] 구체적으로 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자, 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함한다.
- [0147] 또한, 상기 다공성 코팅층은 상기 바인더 고분자에 의하여 상기 무기물 입자 중 선택된 적어도 하나 이상의 입자가 충전되어 서로 연결되어 있고, 이로 인하여 상기 바인더 고분자 및 상기 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되며, 상기 바인더 고분자 및 상기 입자들 사이의 인터스티셜 볼륨이 빈 공간이 되어 형성된 기공을 가지는 것이다.
- [0148] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자들은 입자형 바인더 고분자에 의해 표면의 전부 또는 적어도 일부가 코팅되어 있으며 상기 바인더 고분자를 매개로 하여 면결착 및/또는 점결착되어 있다.
- [0149] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 20nm 내지 1,000nm인 것이다. 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. 예를 들어 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 20nm 내지 800nm인 것이다. 상기 기공의 크기는 SEM 이미지를 통한 형상 분석으로부터 산출될 수 있다. 기공의 크기가 상기 범위 보다 작은 경우 코팅층 내 입자형 바인더 고분자의 팽창으로 기공이 폐색되기 쉬우며, 기공의 크기가 상기 범위를 벗어나는 경우에는 절연막으로서의 기능이 어렵고 이차 전지 제조 후 자가 방전 특성이 악화되는 문제가 있다.
- [0150] 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 접촉력을 확보하는데 적합하다.
- [0151] 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.

[0152] 상기 다공성 코팅층의 두께는 다공성 고분자 기재의 편면에서 1.5 μm 내지 4.0 μm 가 바람직하다. 상기 수치 범위 내에서 전극과의 접착력이 우수하고 그 결과 전지의 셀 강도가 증가되며, 전지의 사이클 특성 및 저항 특성의 측면에서 유리하다.

[0153] 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.

[0155] 실시예 1

[0156] 1) 음극 제조

[0157] 음극 활물질로서 인조 흑연, 도전재로서 카본 블랙, 분산제로서 카르복시메틸셀룰로오스, 바인더 고분자로서 스타이렌 부타디엔 고무와 아크릴계 공중합체의 혼합물 (Zeon, BM-L301)을 95.8:1:1.2:2의 중량비로 물과 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 제조된 음극 슬러리를 50 μm 의 두께로 구리 호일(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(pressing)하여 음극을 제조하였다.

[0159] 2) 양극 제조

[0160] 양극활물질로서 LiCoO_2 , 도전재로서 카본 블랙, 바인더 고분자로서 폴리비닐리덴 플루오라이드를 각각 97.0 : 1.5 : 1.5 의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극 슬러리를 양극 집전체로서 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 3.1 mAh/ cm^2 의 용량으로 코팅하여 양극을 제조하였다.

[0162] 3) 분리막의 제조

[0163] 용매 N-메틸-2-피롤리돈에 무기물 입자로서 Al_2O_3 (Sumitomo社, AES11)를 분산시키고, 바인더 고분자로서 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(Solvay社, Solef 21510)를 용해시켜 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 이 때, 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 65 : 35 이었다. 제조된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 두께 9 μm 폴리에틸렌계 다공성 고분자 기재(W scope社, WL11B, 통기시간 150 초/100cc)의 일면에 도포하였다. 슬러리 도포시 슬러리의 온도는 15 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0164] 이후, 상기 결과물을 비용매인 물을 포함하는 응고액에 침지시켰다. 이 때, 응고액의 온도는 상온(25 $^{\circ}\text{C}$) 이었다. 또한 응고액에서 N-메틸-2-피롤리돈과 물의 중량비는 1 : 9 이었다. 후, 상기 결과물을 비용매로서 물을 포함하는 린스액 1 내지 3에 순차적으로 투입하였다. 이 때, 린스액의 온도는 상온(25 $^{\circ}\text{C}$)이었으며, 응고액과 린스액 내 체류시간의 총합은 105 초 이었다. 이후, 건조로서 오븐(oven)을 이용하여 75 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 조건에서 건조 처리하여 최종적으로 전기화학소자용 분리막을 제조하였다.

[0166] 4) 리튬 이차 전지의 제조

[0167] 상기에서 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재시켜 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 100kgf 하중으로 라미네이션하여 단위셀을 제작하였다. 이를 파우치에 삽입하고 1M의 LiPF_6 가 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트 (EMC)/디에틸렌카보네이트(DEC)의 3/5/2(무부비) 혼합용매에 용해된 유기전해액을 각각 주입한 후 파우치를 진공 밀봉한 후 활성화 과정을 거쳐 리튬이차전지를 완성하였다.

[0169] 실시예 2

[0170] 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 슬러리의 온도를 25 $^{\circ}\text{C}$ 로 제어하고, 응고액 침지시 응고액의 온도를 17 $^{\circ}\text{C}$ 로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0172] **실시예 3**

[0173] 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 슬러리의 온도를 25 ℃로 제어하고, 응고액 침지시 응고액의 온도를 17 ℃로 제어하며, 린스액 1과 2의 온도를 각각 40℃로 제어하고, 린스액 3의 온도를 45 ℃로 제어하고, 응고액/린스액 체류 시간을 70 sec로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0175] **실시예 4**

[0176] 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 슬러리의 온도를 25 ℃로 제어하고, 응고액 침지시 응고액의 온도를 17 ℃로 제어하며, 린스액 1과 2의 온도를 각각 25℃로 제어하고, 린스액 3의 온도를 30 ℃로 제어하고, 응고액 내 N-메틸-2-피롤리돈과 물의 중량비는 2 : 8로 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0178] **실시예 5**

[0179] 응고액 내 N-메틸-2-피롤리돈과 물의 중량비를 4 : 6으로 제어한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0181] **비교예 1**

[0182] 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 슬러리의 온도, 응고액 침지시 응고액의 온도, 린스액 1 내지 3의 온도를 모두 25 ℃로 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0184] **비교예 2 내지 3**

[0185] 다공성 코팅층 형성용 슬러리 도포시의 슬러리의 온도, 응고액 침지시 응고액의 온도, 린스액 1 내지 3의 온도를 표 1과 같이 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하였다.

[0187] **실험예**

[0188] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지를 이용하여 다음과 같이 성능을 테스트하였다. 이에 대한 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

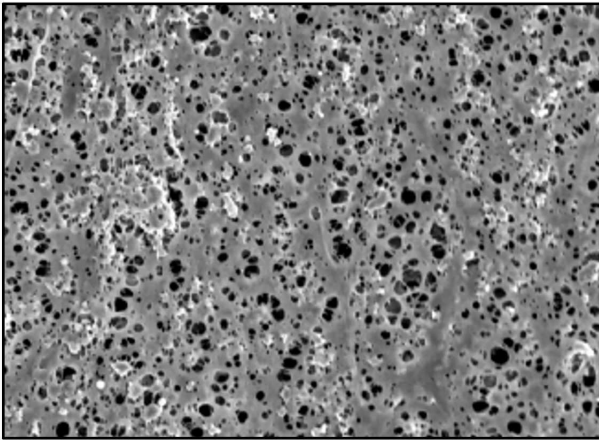
		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
공정 조건	슬러리 온도(℃)	15	25	25	25	25	25	25	25
	응고액의 온도(℃)	25	17	17	17	17	25	23	35
	린스액 1(℃)	25	25	40	25	25	25	25	25
	린스액 2(℃)	25	25	40	25	25	25	25	25
	린스액 3(℃)	25	25	45	30	30	25	25	25
	응고액/린스액 체류시간(sec)	105sec	105sec	70sec	105sec	105sec	105sec	105sec	105sec
	응고액 내 용매: 비용매의 중량비	1 : 9	1 : 9	1 : 9	2 : 8	4 : 6	1 : 9	1 : 9	1 : 9
물성	분리막 두께(μm)	12.9	12.8	12.9	12.7	12.6	14.5	14.9	14.9
	도포량 (g/m ²)	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.1	5.8	4.5
	충진 밀도 (g/cc)	1.31	1.34	1.31	1.38	1.42	0.93	0.98	0.76
	접착력(gf/25mm)	45	50	63	55	66	26	33	25
	저항(ohm)	0.55	0.53	0.52	0.51	0.69	0.60	0.61	0.57

비교	슬러리 온도 낮춤	응고액 온도 낮춤	응고액 온도를 낮추고, 린스액 온도를 높임	응고액 온도 낮추고, 응고액 농도 조절	응고액 온도 낮추고, 응고액 농도 조절	상온(25℃)	슬러리/응고액과 린스액의 온도 차이가 적음	응고액의 온도가 상온 이상임
----	-----------	-----------	-------------------------	-----------------------	-----------------------	---------	-------------------------	-----------------

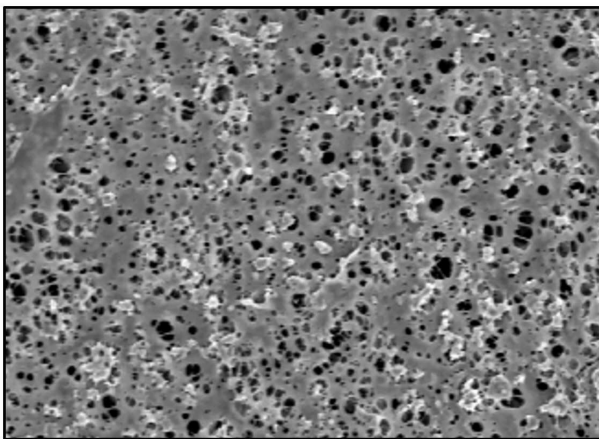
- [0192] 비교예 1은 슬러리, 응고액, 린스액의 온도를 상온(25℃)으로 유지한 경우이다.
- [0193] 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 경우에는 응고액, 린스액의 온도를 상온으로 유지한 경우에 비해 접착력이 약 2배 이상 향상되었다. 또한, 저항 측면에서 실시예 1 내지 5는 비교예 1과 동등 또는 유사하거나 그 이하의 수치를 나타내었다.
- [0194] 한편, 충전 밀도로부터 다공성 코팅층이 균일한 기공을 갖는지 여부를 추정할 수 있다. 구체적으로, 충전 밀도는 일정 두께로 도포된 코팅층의 도포량을 나타내는 것으로, 충전 밀도가 높으면 균일한 기공을 가지며, 충전 밀도가 낮으면 불균일한 기공을 가질 확률이 높다.
- [0195] 이로부터, 실시예 1 내지 5는 비교예 1에 비해 높은 충전 밀도를 가지며, 이로부터 실시예 1 내지 5의 다공성 코팅층이 균일한 기공을 형성함을 확인할 수 있었다.
- [0196] 비교예 2는 슬러리의 온도 및 응고액의 온도가 20℃ 이상이며, 슬러리의 온도 및 응고액의 온도와 린스액의 온도 차이가 5℃ 미만인 경우이다. 이 경우, 과도한 상분리로 인하여 전극과의 접착력(Lami Strength)가 떨어지며, 충전 밀도도 실시예에 비해 낮아 불균일한 기공을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0198] 비교예 3은 슬러리의 온도 및 응고액의 온도가 20℃ 이상인 경우이다. 이 경우 슬러리의 온도와 응고액의 온도가 모두 린스액의 온도보다 높거나 동일해, 전극과의 접착력이 현저히 떨어지며, 충전 밀도도 실시예에 비해 낮아 불균일한 기공을 가지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0200] **(1) 접착력 측정 방법**
- [0201] 실시예 1-1)과 동일한 방법으로 음극을 제조하고, 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 분리막과 음극을 서로 겹친 뒤 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 90℃의 8.5MPa의 압력으로 1초 동안 가열하였다. 접착된 분리막과 음극의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 음극과 음극에 대향된 분리막의 최외각면(접착층 또는 다공성 코팅층)이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.
- [0203] **(2) 전지 저항 평가 방법**
- [0204] 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬 이차전지의 AC 저항을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 이 때, AC 저항은 Hioki로 1KHz에서의 저항을 측정한 값이다.
- [0206] **(3) 충전 밀도 측정 방법**
- [0207] 충전 밀도는 단위 면적당 코팅된 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 도포량(g/m^2)을 분리막의 총 두께에서 다공성 고분자 기재의 두께를 제외한 순수한 다공성 코팅층의 두께(μm)로 나누어서 산정할 수 있으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

도면

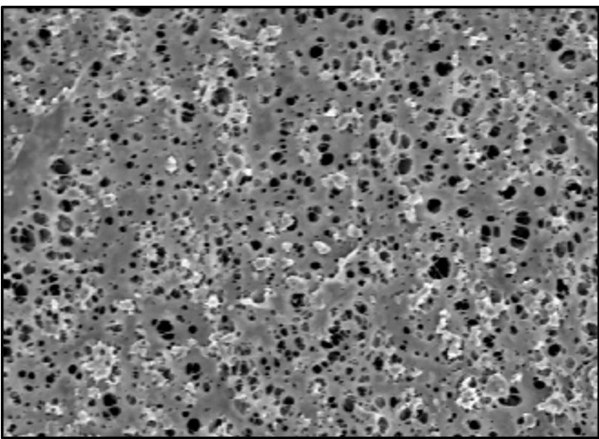
도면1



도면2



도면3



도면4

