

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 7월 7일 (07.07.2022)

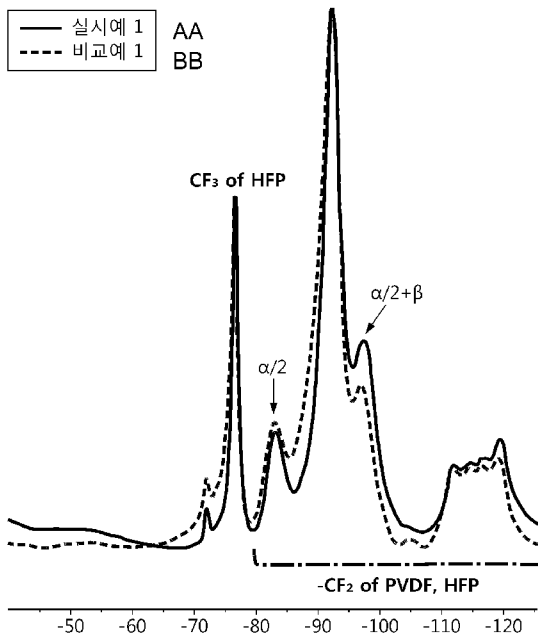


(10) 국제공개번호
WO 2022/146056 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 50/403* (2021.01) *H01M 50/426* (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/020226
- (22) 국제출원일: 2021년 12월 29일 (29.12.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0185814 2020년 12월 29일 (29.12.2020)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이승현 (LEE, Seung-Hyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 가경륜 (KA, Kyung-Ryun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 권혜진 (KWON, Hye-Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE PREPARED BY SAME PREPARATION METHOD

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해서 제조된 전기화학소자용 분리막



AA ... Example 1
BB ... Comparative Example 1

(57) Abstract: Two types of solvents are used when coating an adhesive layer, and a beta crystalline phase of a second binder resin is induced due to a polarity ratio, and as a result, uniform porous structures are formed, thus improving movement paths of lithium ions, such that even when the adhesive layer is formed, resistance of a separator does not increase.

(57) 요약서: 접착층 코팅시 2종의 용매를 사용하며 극성도 비를 이용해서 제2 바인더 수지의 beta 결정상이 유도되며 이에 따라 균일한 다공성 구조가 형성되어 리튬 이온의 이동 패스가 개선되어 접착층이 형성되더라도 분리막의 저항이 증가되지 않는다.

WO 2022/146056 A1

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해서 제조된 전기화학소자용 분리막

기술분야

- [1] 본 출원은 2020년 12월 29일에 출원된 한국특허출원 제10-2020-0185814호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 분리막의 최외층인 일측 또는 양측 표면에 전극 접착층이 배치되어 있어 분리막의 안정성 및 내구성을 향상시키고 전극과의 결합력이 향상된 전기화학소자의 분리막에 대한 것이다. 또한 본원 발명은 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 이차 전지는 양극/음극/분리막/전해액을 기본으로 구성되어 화학에너지와 전기에너지가 가역적으로 변환되면서 충방전이 가능한 에너지 밀도가 높은 에너지 저장체로, 휴대폰, 노트북 등의 소형 전자 장비에 폭넓게 사용된다. 최근에는 환경문제, 고유가, 에너지 효율 및 저장을 위한 대응으로 복합 전기 자동차(전기 자동차(hybrid electric vehicles, HEV), 플러그 전기 자동차(Plug-in EV), 전기자전거(e-bike) 및 에너지 저장 시스템(Energy storage system, ESS)으로의 응용이 급속히 확대되고 있다.
- [4] 이러한 이차 전지의 제조 및 사용에 있어서 이의 안전성 확보는 중요한 해결과제이다. 특히 전기 화학 소자에서 통상적으로 사용되는 분리막(separator)은 그의 재료적 특성 및 제조 공정상의 특성으로 인하여 고온 등의 상황에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로써 내부 단락 등의 안정성 문제를 갖고 있다. 이러한 이차 전지의 안전성을 확보하기 위해 무기물 입자와 바인더 수지의 혼합물을 이차 전지 분리막용 다공성 기재에 코팅하여 다공성 무기 코팅층을 형성한 유기-무기 복합 다공성 분리막이 제안되었다(대한민국 특허출원 10-2004-0070096 참조). 그러나 전극과 분리막을 적층하여 전극 조립체를 형성한 경우 층간 결합력이 충분하지 않아 전극과 분리막이 서로 분리될 위험이 크고 이 경우 분리 과정에서 탈리되는 무기물 입자가 소자 내에서 국부적 결합으로 작용할 수 있는 문제점이 존재한다.
- [5] 이러한 문제점을 해소하기 위해 공개공보 10-2006-0116043는 PVDF를 아세톤과 같은 양용매에 용해시킨 용액에 에탄올을 첨가한 후 분리막 위에 도포한 뒤 건조시키면 상분리 효과에 의해 다공성의 접착층이 얻어지는 방법을 개시하고 있다. 이러한 방법으로 얻어진 다공성 접착층은 우수한 침윤성과 전지 작동시 낮은 저항이라는 장점을 가지지만, 전지의 제조과정에서 주액 후 팽윤(swelling)됨으로 인해 분리막과의 결합력, 즉, 기계적 강도가 떨어지고 낮은

사이클링 특성을 나타내며 다공성 무기 코팅층과의 층간 혼합(interlayer mixing)이 발생하여 다공성 무기 코팅층에 형성된 기공을 폐쇄하여 분리막의 통기도 및 저항 특성이 저하되는 문제가 있었다.

[6] 이에 전극 접착층이 배치되면서도 저항 특성의 저하가 방지된 분리막의 개발이 요청되고 있다.

[7]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명은 표면에 전극 접착층이 배치된 전기화학소자용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 전극 접착층이 배치되더라도 분리막의 통기도, 이온 전도도가 저하되지 않으며 특히 전극과 분리막의 계면 저항이 높은 분리막을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이외의 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[9]

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 제1 측면은 전극 접착층이 구비된 복합 분리막의 제조 방법이며, 상기 방법은 접착층용 고분자 용액을 분리막 기재층의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조화 단계를 포함하며, 상기 고분자 용액은 전극 접착층용 바인더 수지와 혼합 용매를 포함하며, 상기 전극 접착층용 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함하고, 상기 혼합용매는 제1 및 제2 용매를 포함하고, 상기 제2 용매의 극성도에 대한 제1 용매의 극성도의 비율(제1 용매의 극성도/제2 용매의 극성도)이 0.360 이상인 것이며, 상기 제1 용매 및 제2 용매의 극성도는 각각 독립적으로 Dimroth-Reichardt ET30 polarity scale에 따른 것이다.

[11] 본 발명의 제2 측면은, 상기 제1 측면에 있어서, 상기 제1 및 제2 용매의 극성도는 각각 독립적으로 아래 [식 1] 및 [식 2]를 통해 계산되는 E_T^N 수치인 것이다.

[12]

[13] [식 1]

$$[14] \quad E_T(A) = 28,592 / \lambda_{\max}$$

[15]

[16] [식 2]

$$[17] \quad E_T^N = [E_T(A) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})]$$

[18]

[19] 상기 [식 1] 및 [식 2]에 있어서, $E_T(A)$ 의 단위는 kcal/mol이며, 상기 [식 2]에서 $E_T(\text{H}_2\text{O})$ 는 63.1kcal/mol이며, $E_T(\text{TMS})$ 는 30.7kcal/mol이다.

[20]

- [21] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 내지 제2 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 용매는 아세톤, THF, DMF 및 NMP 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 제2 용매는 탄소수 1 내지 3의 저급 알코올 및 H₂O 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이다.
- [22] 본 발명의 제4 측면은, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 극성도 비율이 0.360 내지 0.450인 것이다.
- [23] 본 발명의 제5 측면은, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소계 바인더 수지는 전극 접착층용 바인더 수지 100wt% 대비 90 wt% 이상 포함되는 것이다.
- [24] 본 발명의 제6 측면은, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 불소계 바인더 수지는 불화비닐리덴의 단독 중합체(폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것이다.
- [25] 본 발명의 제7 측면은, 상기 제6 측면에 있어서, 상기 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체는 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴-트리플루오로에틸렌 중 선택된 1종 이상인 것이다.
- [26] 본 발명의 제8 측면은, 상기 제6 또는 제7 측면에 있어서, 상기 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체는 상기 모노머에 의한 치환도가 5 wt% 내지 20 wt%인 것이다.
- [27] 본 발명의 제9 측면은, 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 전극 접착층을 포함하며, 상기 전극 접착층 중 불소계 바인더의 결정화도가 40% 이상이며, 이 중 beta 결정의 함량이 80% 이상인 것이고, 상기 제1 측면 내지 제8 측면 중 어느 하나의 방법에 의해서 제조된 것이다.
- [28] 본 발명의 제10 측면은, 전기화학소자용 분리막을 포함하는 리튬 이온 전지에 대한 것으로서, 상기 전기화학소자는 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 상기 제9 측면에 따른 것이다.

[29]

발명의 효과

- [30] 접착층 코팅시 2종의 용매를 사용하며 극성도 비를 이용해서 제2 바인더 수지의 beta 결정상이 유도되며 이에 따라 균일한 다공성 구조가 형성되어 리튬 이온의 이동 패스가 개선되어 접착층이 형성되더라도 분리막의 저항이 증가되지 않는다.
- [31]

도면의 간단한 설명

- [32] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.
- [33] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1의 분리막의 접착층에 대해서 b 결정상의 분포를 확인하여 나타낸 것이다.
- [34] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이다.
- [35] 도 3은 비교예 1에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이다.
- [36] 도 4는 비교예 3에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이다.
- [37]

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 이하에서는 본 발명의 하나의 실시예를 들어 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [39]
- [40] 본 발명은 최외층에 전극 접착층이 구비된 전기화학소자용 복합 분리막을 제조하는 방법에 대한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 제조 방법에 의해서 제조된 복합 분리막에 대한 것이다.
- [41] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 복합 분리막은 분리막 기재층 및 상기 분리막 기재층의 적어도 일측 표면에 형성된 전극 접착층을 포함한다. 본 발명에서 분리막 기재층은 전기 화학소자에서 음극과 양극을 분리하기 위해 사용되는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)를 지칭하며, 복합 분리막은 상기 분리막 기재층의 적어도 일측면에 전극 접착층이 형성된 전기화학소자용 분리막을 지칭하는 것으로 한다.
- [42] 상기 분리막 기재층은 복합 분리막 중 전극 접착층을 제외한 나머지 부분을 구성하며 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 통상적인 분리막의 기능을 수행한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 분리막 기재층은 복수의 미세 기공을 갖는 다공성 고분자 기재(A) 및/또는 다수의 무기물 입자들을 포함하는 다공성 무기 코팅층(B)을 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막 기재층은 상기 다공성 고분자 기재

및 다공성 무기 코팅층을 모두 포함하며, 상기 다공성 기재의 적어도 일측 표면 또는 양측 표면 상에 상기 다공성 무기 코팅층이 피복되어 있는 형태를 가질 수 있다.

[43]

[44] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 고분자 기재는 음극 및 양극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 전기화학소자의 분리막 소재로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다. 이러한 다공성 기재로는, 예를 들어, 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 플레페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌과 같은 고분자 수지 중 적어도 어느 하나로 형성된 다공성 기재 등이 있으나 특별히 여기에 한정되는 것이 아니다.

[45] 또한, 상기 다공성 고분자 기재로는 고분자 수지를 용융하여 성막한 시트 형태의 필름이나 고분자 수지를 용융방사하여 얻은 필라멘트를 집적시킨 부직포 형태를 모두 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 수지를 용융/성형 하여 시트 형태로 제조된 다공성 기재인 것이다.

[46]

[47] 구체적으로 상기 다공성 고분자 기재는 하기 a) 내지 e) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[48] a) 고분자 수지를 용융/압출하여 성막한 다공성 필름

[49] b) 상기 a)의 다공성 필름이 2층 이상 적층된 다층막,

[50] c) 고분자 수지를 용융/방사하여 얻은 필라멘트를 집적하여 제조된 부직포 웹,

[51] d) 상기 b)의 부직포 웹이 2층 이상 적층된 다층막,

[52] e) 상기 a) 내지 d) 중 둘 이상을 포함하는 다층 구조의 다공성 복합막.

[53]

[54] 본원 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 5 내지 50 μm 일 수 있다. 다공성 기재의 범위가 특별히 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇은 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다. 한편, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%일 수 있다.

[55]

[56] 상기 다공성 무기 코팅층은 복수의 무기물 입자와 바인더 수지의 혼합물을 포함하는 것으로서 다공성 기재의 표면이 무기물 입자로 피복됨으로써 분리막 기재층의 내열성 및 기계적 물성이 더욱 향상된다.

[57] 상기 다공성 무기 코팅층은 무기물 입자간 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 의한 미세 다공성 구조를 가질 뿐만 아니라 코팅층의 물리적 형태를

유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 상기 인터스티셜 불륨은 인접한 무기물 입자들이 실질적으로 면접하여 한정되는 공간을 의미한다. 또한, 상기 무기물 입자는 일반적으로 200°C 이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 다공성 무기 코팅층에 의해 복합 분리막은 우수한 내열성을 갖는다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 무기 코팅층은 두께가 1 μ m 내지 50 μ m, 또는 2 μ m 내지 30 μ m인 또는 2 μ m 내지 20 μ m이다.

- [58] 상기 다공성 무기 코팅층은 바인더 수지를 물과 같은 적절한 수계 용매에 분산시켜 준비된 수분산물에 무기물 입자를 투입하여 균일한 슬러리를 제조한 후 상기 슬러리를 전술한 다공성 기체의 적어도 일측면에 코팅하는 방법에 의해 제조될 수 있다. 상기 코팅 방법으로는 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등을 이용할 수 있다.
- [59] 상기 다공성 무기 코팅층에서, 상기 무기물 입자와 바인더 수지의 함량비는 최종 제조되는 본 발명의 다공성 무기 코팅층의 두께, 기공 크기 및 기공도를 고려하여 결정하되, 중량비를 기준으로 무기물 입자가 50 내지 99.9 중량% 또는 70 내지 99.5 중량%, 고분자 수지가 0.1 내지 50중량% 또는 0.5 내지 30중량% 인 것이다. 상기 무기물 입자의 함량이 50 중량% 미만일 경우 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 반면, 99.9 중량%를 초과할 경우 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접착력 약화로 인해 최종 다공성 무기 코팅층의 기계적 물성이 저하된다.
- [60] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 무기 코팅층의 무기물 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 μ m 범위일 수 있다. 상기 무기물 입자 크기가 이러한 범위를 만족하는 경우, 분산성이 유지되어 복합 분리막의 물성을 조절하기가 용이하고, 다공성 무기 코팅층의 두께가 증가하는 현상을 피할 수 있어 기계적 물성이 개선될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충·방전시 내부 단락이 일어날 확률이 적다.
- [61] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 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, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다. 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [62] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는

이들의 혼합체를 포함할 수 있다. 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, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.

[63]

[64] 상기 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 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 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.

[65]

상기 다공성 무기 코팅층에 포함되는 바인더 수지는 바람직하게는 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 가능한 낮은 고분자 수지를 사용할 수 있으며, 상기 유리 전이 온도는 바람직하게는 -200°C 내지 200°C 범위이다. 이는 복합 분리막의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 바인더 수지는 무기물 입자간 점착을 안정하게 고정함으로써 최종 제조되는 다공성 무기 코팅층의 기계적 물성 저하 방지에 기여한다. 본 발명에 있어서, 상기 바인더 수지는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자 수지를 사용할 경우 전기 화학 소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 수지는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 이에 따라, 용해도 지수가 15 내지 $45 \text{ MPa}^{1/2}$ 인 고분자 수지가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 15 내지 $25 \text{ MPa}^{1/2}$ 및 30 내지 $45 \text{ MPa}^{1/2}$ 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자 수지들 보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자 수지들이 바람직하다. 용해도 지수가 $15 \text{ MPa}^{1/2}$ 미만 및 $45 \text{ MPa}^{1/2}$ 를 초과하는 경우 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침되기 어렵다.

[66]

본원 발명에 있어서 사용 가능한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate),

폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 수지 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 그러나 특별히 이에 한정되는 것은 아니다.

[67]

[68] 한편, 다공성 무기 코팅층의 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 $1\mu\text{m}$ 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우, 형성되는 기공 역시 $1\mu\text{m}$ 이하가 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 따라서 상기 기공의 크기 및 기공도는 다공성 무기 코팅층의 이온 전도도 조절에 중요한 영향 인자이다. 본원 발명의 다공성 무기 코팅층의 기공 크기 및 기공도(porosity)는 각각 0.001 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 5 내지 95% 범위인 것이 바람직하다.

[69]

[70] 본 발명에 따른 분리막은 전술한 바와 같은 분리막 기재층을 준비하고 이의 표면에 전극 접착층을 배치하는 방법으로 수득될 수 있다. 이하 상기 전극 접착층을 형성하는 방법에 대해서 설명한다.

[71]

[72] 우선, 전극 접착층용 바인더 수지를 혼합 용매에 투입하여 고분자 용액을 준비한다(S1). 상기 혼합 용매는 제1 용매 및 제2 용매를 포함하는 것이다.

[73]

본 발명에 있어서, 상기 전극 접착층용 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함한다. 상기 불소계 바인더 수지는 전극 접착층용 바인더 수지 100wt% 대비 90 wt% 이상 포함될 수 있다. 상기 불소계 바인더 수지는 불화비닐리덴의 단독 중합체(즉 폴리불화비닐리덴), 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.

[74]

본 발명에 있어서, 바람직하게는 상기 불소계 바인더 수지는 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체를 포함하는 것이다. 상기 공중합체는 상기 불소계 바인더 수지 100 wt% 대비 50wt% 이상, 70wt% 이상 바람직하게는 90wt% 이상 포함될 수 있다. 한편, 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 공중합체는 공중합체는 상기와 같은 다른 공중합 가능한 모노머에 의한 치환도가 5 wt% 내지 20 wt%일 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 치환도는 Solid NMR (Nuclear Magnetic Resonance) 분석을 통해 측정할 수 있다.

[75] 상기 $^1\text{H-NMR}$ 은 예를 들어서, Solid NMR 분석법에 의해서 측정될 수 있다. 이의 측정에 있어서, 하기 조건이 적용될 수 있다.

[76] - Agilent DD2 600 MHz SSNMR/ 1.6mm T3 MAS HFX Y Solid Probe

[77] - 19F NMR (one pulse, D1=30, ns=32, aq=0.4)

[78] - Spinning rate = 35 kHz

[79] 또는 상기 치환도는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼의 상대적 정량 분석을 통해 측정될 수 있으며, 예를 들어 Bruker AC 400과 같은 장치가 상기 $^1\text{H-NMR}$ 분석에 사용될 수 있으며, 용매로는 중소화된 아세톤 또는 중수소화된 DMF가 사용될 수 있다. 결합상수(coupling constant) 및 화학적 이동(chemical shift)는 각각 헤르츠(Hz) 및 백만 분율(parts per million, ppm) 단위로 주어진다. $^1\text{H-NMR}$ 에 대한 획득 파라미터는 다음 조건이 적용될 수 있다: 회전 각 90° , 획득시간 4.5s, 펄스 시퀀트 2s, 스캔번호 8.

[80]

[81] 상기 불화비닐리덴과 공중합가능한 모노머로서는, 예를 들면 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 1, 2 디플루오로에틸렌, 퍼플루오로(메틸비닐)에테르, 퍼플루오로(에틸비닐)에테르, 퍼플루오로(프로필비닐)에테르, 더플루오로(1,3 디옥솔), 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 트리클로로에틸렌 및 불화비닐 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상이 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 불소계 바인더 수지는 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴-트리플루오로에틸렌 등을 들 수 있으며, 이들 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[82] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 혼합 용매는 제1 및 제2 용매의 극성도 비율이 0.360 이상인 것이다. 예를 들어, 상기 극성도 비율은 0.360 내지 0.450 사이의 값을 가질 수 있다. 여기에서 상기 극성도 비율은 제2 용매의 극성도에 대한 제1 용매의 극성도(제1 용매의 극성도/제2 용매의 극성도)를 의미한다.

[83] 한편, 본 발명에 있어서, 극성도 비율의 계산에 있어서, 상기 제2 용매의 극성도가 상기 제1 용매의 극성도에 비해서 상대적으로 큰 것이다. 즉, 두 종류의 용매 중 극성도가 상대적으로 작은 용매를 제1 용매로 하고 나머지 용매를 제2 용매로 하고 상기 극성도 비율을 계산한다.

[84] 상기 용어 극성(Polarity)은 일반적으로 두 개 이상의 원자로 이루어진 분자의 구조적 비대칭성이나 구성 원자간의 전기 음성도 차이에 의하여 전자 구름이 한 방향으로 몰려서 생겨나는 전기 쌍극자 모멘트를 의미하는 것이다.

[85] 본 발명에 있어서, 상기 각 용매의 극성도(E_T^N)는 Dimroth-Reichardt ET 30 polarity scale에 따른 것이다. 이에 따르면, 기준 물질인

2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-pyridino) phenoxide를 극성도 측정 대상 용매(A)에 첨가하여 수득된 용액에 대해 흡광도 수치(λ_{\max})를 측정한 후 이를 아래 [식 1] 및 [식 2]에 대입하여 산출하는 방법으로 각 용매의 극성도를 정량화하는 것이다. 상기 흡광도 수치는 UV-vis 측정 장비를 사용하여 측정될 수 있다.

[86]

[87] [식 1]

[88]
$$E_T(A) = 28,592 / \lambda_{\max}$$

[89]

[90] [식 2]

[91]
$$E_T^N = [E_T(A) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})]$$

[92]

[93] 상기 [식 2]에 있어서, $E_T(\text{H}_2\text{O})$ 는 물을 기준 물질의 용매로 하여 [식 1]에 의해 산출된 값으로서 63.1이며(λ_{\max} 가 453 nm), $E_T(\text{TMS})$ 는 Tetramethylsilane(TMS)을 용매로 하여 [식 1]에 의해 산출된 것으로서 30.7이다. 즉, TMS가 가장 극성이 낮은 비극성의 화합물이고, 상대적으로 물을 가장 극성이 큰 화합물인 것으로 설정하고, TMS를 0으로, 물을 1로 규정한 후 측정 대상 용매(A)의 극성도(E_T^N)를 상대적으로 규정한 것이다. 환언하면, 상기 각 용매의 극성도는 물을 1로 규정했을 때 상대 극성도일 수 있다. 상기 $E_T(A)$ 의 단위는 kcal/mol이다.

[94] 상기 제1 및 제2 용매는 각각 독립적으로 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아미드(DMF), n-메틸피롤리돈(NMP), 탄소수 1 내지 3의 저급 알코올, H_2O 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 제1 용매는 아세톤, THF, DMF 및 NMP 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 상기 제2 용매는 탄소수 1 내지 3의 저급 알코올 및 H_2O 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[95]

[96] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 혼합 용매는 DMF와 EtOH의 혼합물, DMF와 H_2O 의 혼합물 및 NMP와 H_2O 의 혼합물 중 선택된 1종 일 수 있다.

[97]

[98] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 상대 극성도에 대해서는 'https://sites.google.com/site/miller00828/in/solvent-polarity-table', 'K. Guzew et al./Spectrochimica Acta Part A 61(2005) 1133-1140' 및 '한국군사과학기술학회지 제11권 제3호(2008년 6월), 용매 극성도의 이론적 예측 연구' 등의 내용을 참조할 수 있다.

[99]

[100] 본 발명에 있어서, 상기 극성도 비율이 0.360 내지 0.450의 범위에 속하는 경우 수득된 분리막에서 전극 접착층의 불소계 바인더는 결정화도가 약 40% 이상 또는 50% 이상이며, 이 중 beta 결정의 함량이 80% 이상으로 유도될 수 있다.

[101]

[102] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 결정화도는 DSC 측정(시차주사 열량 측정)을 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들어 상기 결정화도는 5°C/min 내지 15°C/min의 속도로 열변화를 주어 측정할 수 있으며 결정화도(%)는 아래 [식 3]을 통해 계산될 수 있다.

[103]

[104] [식 3]

[105] $\text{결정화도}(\%) = (\Delta H_m / \Delta H^{\circ}m) \times 100$

[106] 상기 [식 3]에서 $\Delta H^{\circ}m$ 는 100% 결정화를 가진 고분자의 용해열을 나타내고, ΔH_m 는 시차 주사 열분석기를 통해 측정된 고분자의 용해열을 나타낸다.

[107]

[108] 또한, 상기 beta 결정의 함량은 FT-IR(Infrared Spectroscopy)을 통해 측정된 흡수도 수치 및 아래 [식 4]를 통해서 계산될 수 있다.

[109]

[110] [식 4]

[111]

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

[112]

[113] - Absorption coefficient

[114] $K(\alpha) = 6.1 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ [115] $K(\beta) = 7.7 \times 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$

[116]

[117] 상기 [식 4]에서 $F(\beta)$ 는 B 결정의 함량비, $K(\alpha)$ 는 α 결정의 흡수 계수, $K(\beta)$ 는 β 결정의 흡수 계수, A_{α} 는 α 결정의 흡수도, A_{β} 는 β 결정의 흡수도를 나타낸다.

[118] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 FT-IR(Infrared Spectroscopy)를 이용한 흡수도 수치는 ATR 모듈이 구비된 Perkin-Elmer 스펙트럼 1000 분광계에 의해서 측정될 수 있으며, 이때 정밀도는 $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$, 25°의 조건이 적용될 수 있다.

[119] 한편, 주지된 바와 같이, 불화비닐리덴을 포함하는 불소계 중합체는 α , β 및 γ 의 결정 구조를 가질 수 있다. 이 중 α 결정은 분자쇄가 trans-gauche-trans-gauche의 방식으로 연결되어 있는 것이며, β 결정은 분자쇄가 모두 트랜스(all-trans)형태로 되어 있어 분자쇄 자체의 분극도가 가장 큰 동시에 결정격자 내에서도 모든 분자쇄가 동일한 방향으로 배열되어 있다. 상기 전극 접착층에서 불소계 바인더 중 β 결정이 상기 범위를 만족하는 경우 전기음성도가 높은 플루오로 원자의 배열이 일정하게 되어 기공의 크기와 분포가 균일한 접착층이 형성되며 그 결과 리튬 이온의 이동성이 개선되는 효과를 나타낼 수 있다.

[120]

[121] 다음으로 상기 고분자 용액을 준비된 분리막 기재층의 적어도 일측 표면 또는 양측 표면에 도포한다(S2). 상기 도포는 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등을 이용할 수 있다. 이후 상기 코팅된 고분자 용액을 건조한다(S3). 상기 건조는 상기 혼합 용매를 적어도 일부 또는 전부 제거할 수 있는 방법이면 특별한 방법으로 한정되는 것은 아니며 공지의 건조 방법 중 적절한 방법을 선택하여 적용할 수 있다. 예를 들어 상기 건조는 자연 건조, 송풍 건조, 열풍 건조, 냉풍 건조, 진공 건조 중 하나 이상이 적용될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 건조는 상온에서의 자연 건조나 송풍 건조에 의해서 수행될 수 있다. 또는 상기 건조는 대류 오븐 등을 이용하여 30°C 초과 온도 조건에서 열풍 건조의 방법으로 수행될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 바람직하게는 상기 건조는 대류 오븐 건조에 의해서 수행될 수 있으며 이때 건조 온도는 50°C 내지 100°C의 범위로 제어되는 것이다. 상기 건조 시간은 온도나 송풍 유무에 따라서 용매를 제거하는데 적절한 범위로 제어될 수 있다.

[122]

[123] 이와 같이 제조된 리튬이차전지용 분리막은 전기화학소자용 분리막으로도 이용될 수 있다. 상기 전기 화학 소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 2차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 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 이차 전지가 바람직하다.

[124]

[125] 본 발명에 따른 구체적인 일 실시양태에 있어서, 리튬 이차 전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 본원 발명에 따른 일 실시양태에 따르면 양극과 음극 사이에 전술한 분리막을 개재(介在)시켜 전극 조립체를 준비하고 이를 전지 케이스에 수납한 후 전해액을 주입함으로써 이차 전지를 제조할 수 있다.

[126]

[127] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 이차 전지의 전극은 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 접촉된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 양극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬흡착물질(lithium intercalation material) 등이 바람직하다. 음극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기 화학 소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극 활물질이 사용가능하며, 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. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[128]

[129] 본 발명에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[130]

[131] 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. 본 발명의 전극 조립체를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[132]

[133] 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.

[134]

[135] 실시예

[136] 실시예 1 및 실시예 2

[137] A. 분리막 기재층의 준비

[138] Al₂O₃ 분말(입경 500nm)과 PVdF-HFP 바인더 고분자 (Solvay社, Solef 21510, HFP 15wt%)를 바인더 고분자:무기물 입자 = 20:80의 중량비로 NMP에 투입하고 50°C에서 총 1 시간 동안 볼밀법을 이용하여 무기물 입자를 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다. 이 때 고형분의 비율은 20wt%가 되도록 조절하였다. 다음으로 다공성 고분자 기재로 6 cm x 15 cm 크기의 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재 (두께 9 μ m, 통기도 70sec/100ml, 저항 0.39 Ω)를

준비하였다. 상기 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 양면에 도포하고 70°C 조건에서 송풍 건조하여 분리막 기재층을 준비하였다.

[139]

[140] **B. 전극 접착층의 형성**

[141] 제1 및 제2 용매를 준비하고 이를 혼합하여 혼합 용매를 준비하였다. 상기 혼합 용매의 조성은 아래 [표 1]과 같다. PVDF-HFP(Solvay社, Solef 21510)를 준비하고 이를 상기 혼합용매에 투입하여 전극 접착층 형성용 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액을 닥터 블레이드의 방법으로 상기 분리막 기재층의 양면에 도포하고 70°C에서 컨벡션 오븐으로 대류 건조하여 복합 분리막을 수득하였다.

[142]

[143] **비교예 1 및 비교예 2**

[144] 실시예와 동일한 방법으로 분리막 기재층을 수득하였다. 제1 및 제2 용매를 준비하고 이를 혼합하여 혼합 용매를 준비하였다. 상기 혼합 용매의 조성은 아래 [표 1]과 같다. PVDF-HFP(Solvay社, Solef 21510)를 준비하고 이를 상기 혼합용매에 투입하여 전극 접착층 형성용 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액을 닥터 블레이드의 방법으로 상기 분리막 기재층의 양면에 도포하고 70°C에서 송풍 건조하여 복합 분리막을 수득하였다.

[145]

[146] **비교예 3**

[147] 실시예와 동일한 방법으로 분리막 기재층을 수득하였다. DMF에 PVDF-HFP(Solvay社, Solef 21510)를 투입하여 전극 접착층 형성용 고분자 용액을 준비하였다. 상기 고분자 용액을 닥터 블레이드의 방법으로 상기 분리막 기재층의 양면에 도포하였다. 이후 100°C에서 상대습도 30%로 가습 상분리를 하여 상기 고분자 용액을 고화시켜 분리막을 수득하였다.

[148]

[149] **분리막의 β 결정상 비율 확인**

[150] 실시예 1 및 비교예 1의 분리막에 대해서 FT-IR을 통해 흡수도를 측정하였으며, 이를 상기 [식 4]에 적용하여 β 결정상 비율을 계산하였으며 그 결과들도 1에 그래프로 나타내었다. 도 1에 따르면 (1 용매)/(2 용매)의 극성비가 0.360 이상인 실시예 1이 비교예 1에 비해서 β 결정상이 높은 것으로 확인되었다.

[151] 이 때, β 결정상 비율은 FT-IR spectroscopy(Perkin-Elmer)를 사용하여 ATR mode(diamond crystal)로 측정 후 β -phase 결정상 비율을 계산하였다.

[152]

[153] **분리막 표면 관찰**

[154] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이며, 도 3은 비교예 1에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이다. 또한, 도 4는 비교예 3에서 수득된 분리막 표면에 대한 SEM 이미지이다. 이를 참조하면 실시예 1에 따른 분리막은 작은 미세 기공들이 많이 생성되며, 저항에 유리하게

작용되는 것을 알 수 있다. 이에 비해 비교예 1 및 비교예 3의 분리막은 비교적 큰 크기의 기공들이 불규칙하게 분포하고 있었다. 또한, 아래 실험에서 확인한 바와 같이 이러한 큰 기공들이 불규칙하게 분포된 경우 저항에 불리하게 작용하는 것이 확인되었다.

[155]

[156] 모노셀의 제조 및 저항 측정

[157] 음극 활물질로 인조흑연, 도전제로 덴카블랙(carbon black), 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 75:5:25의 중량비로 혼합하고, 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 구리 집전체에 코팅 및 건조하여, 음극 활물질층이 형성된 음극을 준비하였다.

[158] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 도전제로 덴카블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 85:5:15의 중량비로 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여, 양극활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 시트 형상의 알루미늄 집전체 위에 코팅하고 건조시켜서 양극 활물질층이 형성된 음극을 준비하였다.

[159] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 각 실시예 및 비교예에서 수득된 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하고 전해액을 주액하여 50mAh의 모노셀을 제조하였다. 상기 전해액은 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트가 7:3 비율(부피비)로 혼합되고 LiPF_6 가 0.7M 농도로 포함되도록 준비되었다. 상기 모노셀에 대해서 Marco 충방전기를 사용하여 저항을 측정하였다. 측정 조건은 SOC 50%에서 2.5 c-rate pulse 였다.

[160]

[161] [표1]

	비교예1	실시예 1	실시예 2	비교예 2
제1 용매 (극성도)	THE(0.207)	DMF(0.386)	NMP (0.404)	아세톤(0.355)
제2 용매 (극성도)	H ₂ O(1)	H ₂ O(1)	H ₂ O (1)	H ₂ O(1)
극성도 비율	0.207	0.386	0.404	0.355
전극 접촉층의 Beta 결정(%)	65%	82%	87%	76%
복합 분리막의 두께(um)	15um	15um	15um	15um
통기도(sec/100m l)	1,230	163	118	227
분리막 저항(Ω)	1.3	0.8	0.7	0.9
모노셀 저항(Ω)2.5C, 10 sec, 펄스 방전 저항, 상온	-	1.10	1.06	1.24

[162]

[163] 저항 측정 방법

[164] 각 실시예 및 비교예에서 수득한 분리막을 SUS 사이에 개재하고 코인셀을 제조하였다. 상기 코인셀의 전해액으로는 에틸렌카보네이트 : 에틸메틸카보네이트를 1:2(부피비)로 혼합하였으며, LiPF₆를 1M 농도로 첨가하였다. 각 코인셀에 대해 분석 장치(VMP3, Bio logic cience instrument)를 사용하여, 25°C에서 amplitude 10mV 및 scan range 0.1hz 내지 1Mhz 조건으로 전기화학적 임피던스 분광 분석 결과를 통해 저항을 측정하였다.

[165]

[166] 통기도 측정방법

[167] 상기 통기도는 각 실시예 및 비교예의 분리막에 대해 100ml의 공기가 투과하는 시간을 측정한 것이다. 상기 통기도는 JIS P8117의 방법으로 측정하였다. 다공성 기재의 통기도도 이에 준하여 측정하였다.

청구범위

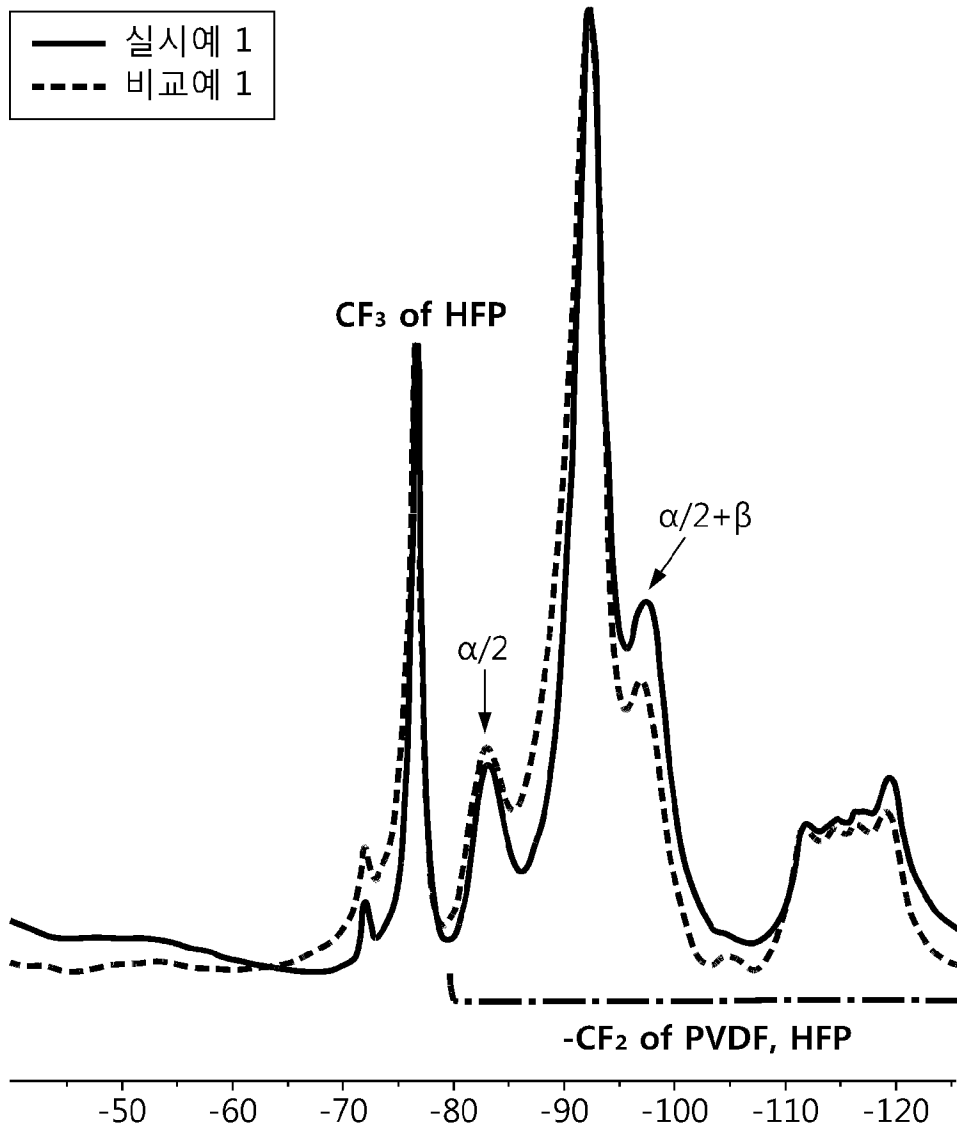
- [청구항 1] 전극 접착층이 구비된 복합 분리막의 제조 방법이며, 상기 방법은 접착층용 고분자 용액을 분리막 기재층의 적어도 일측 표면에 도포하고 건조하는 단계를 포함하며, 상기 고분자 용액은 전극 접착층용 바인더 수지와 혼합 용매를 포함하며, 상기 전극 접착층용 바인더 수지는 불소계 바인더 수지를 포함하고, 상기 혼합용매는 제1 및 제2 용매를 포함하고, 상기 제2 용매의 극성도에 대한 제1 용매의 극성도의 비율(제1 용매의 극성도/제2 용매의 극성도)이 0.360 이상인 것이며, 상기 제1 용매 및 제2 용매의 극성도는 각각 독립적으로 Dimroth-Reichardt ET30 polarity scale에 따른 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1 및 제2 용매의 극성도는 각각 독립적으로 아래 [식 1] 및 [식 2]를 통해 계산되는 E_T^N 수치인 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법:
[식 1]
$$E_T(A) = 28,592 / \lambda_{\max}$$

[식 2]
$$E_T^N = [E_T(A) - E_T(\text{TMS})] / [E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMS})]$$

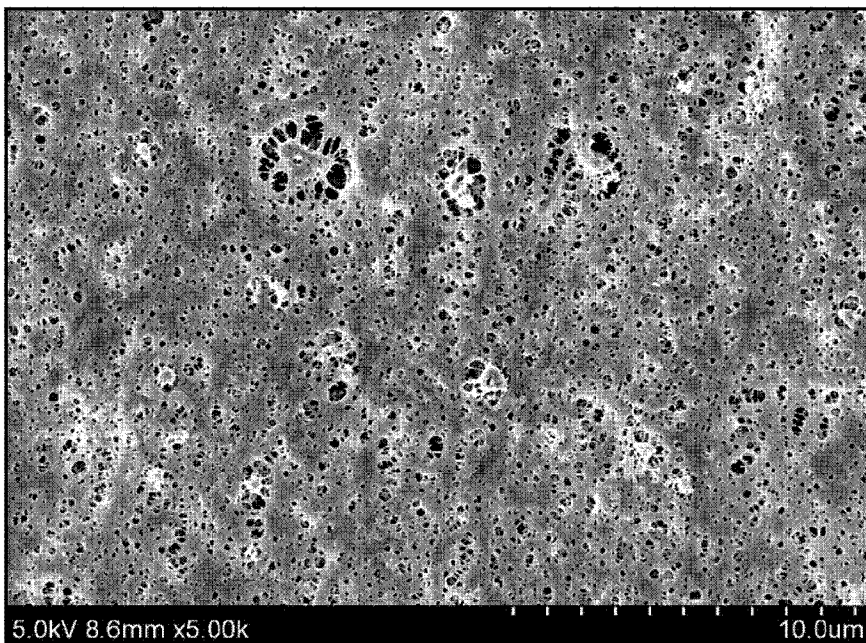
상기 상기 [식 1] 및 [식 2]에 있어서, $E_T(A)$ 의 단위는 kcal/mol이며, 상기 [식 2]에서 $E_T(\text{H}_2\text{O})$ 는 63.1kcal/mol이며, $E_T(\text{TMS})$ 는 30.7kcal/mol이다.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 용매는 아세톤, 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아미드(DMF) 및 n-메틸피롤리돈(NMP) 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하며, 상기 제2 용매는 탄소수 1 내지 3의 저급 알코올 및 H_2O 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 극성도 비율이 0.360 내지 0.450인 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 불소계 바인더 수지는 전극 접착층용 바인더 수지 100wt% 대비 90 wt% 이상 포함되는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 불소계 바인더 수지는 불화비닐리텐의 단독 중합체(폴리불화비닐리텐), 불화비닐리텐과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

- [청구항 7] 제6항에 있어서,
 상기 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체는
 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌
 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene),
 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene
 fluoride-co-trichloroethylene), 폴리불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌,
 폴리불화비닐리덴-트리플루오로에틸렌 중 선택된 1종 이상인 것인
 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.
- [청구항 8] 제6항에 있어서,
 상기 불화비닐리덴과 다른 공중합 가능한 모노머와의 공중합체는 상기
 모노머에 의한 치환도가 5 wt% 내지 20 wt%인 것인 전기화학소자용
 분리막의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 따른 방법에 의해서 제조되며
 전극 접착층 중 불소계 바인더의 결정화도가 40% 이상이며, 이 중 beta
 결정의 함량이 80% 이상인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 10] 음극, 양극 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며,
 상기 분리막은 제9항에 따른 것인 리튬이온 이차 전지.

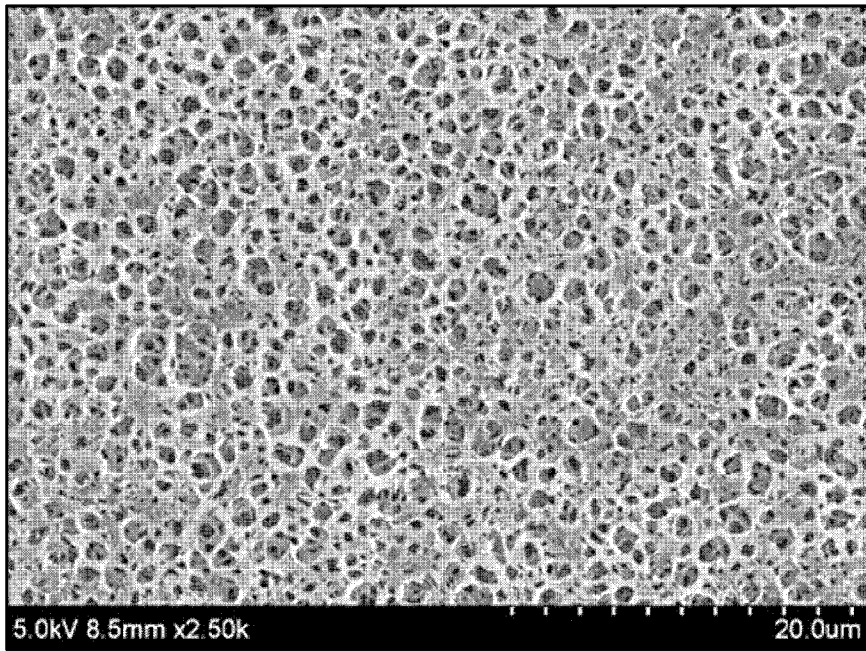
[도1]



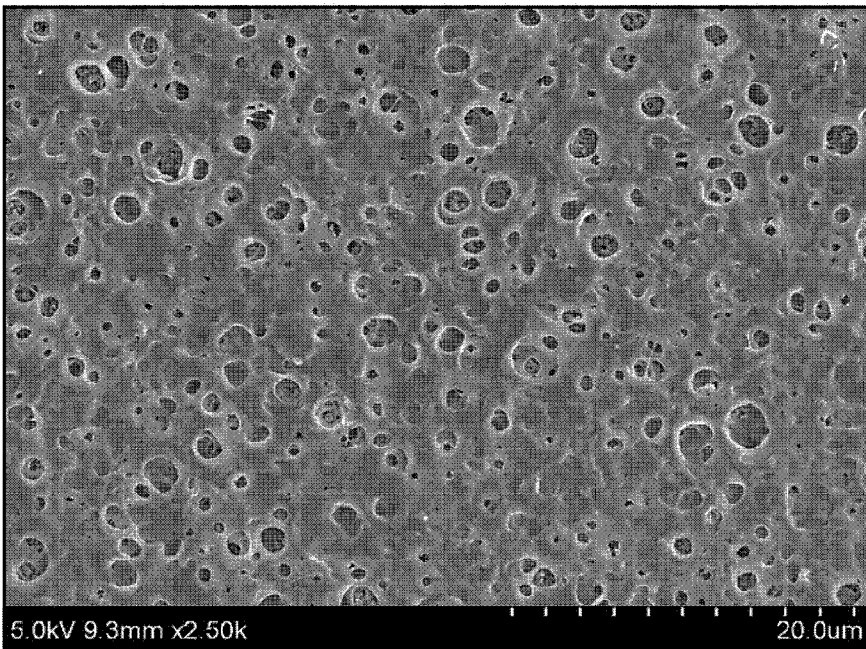
[도2a]



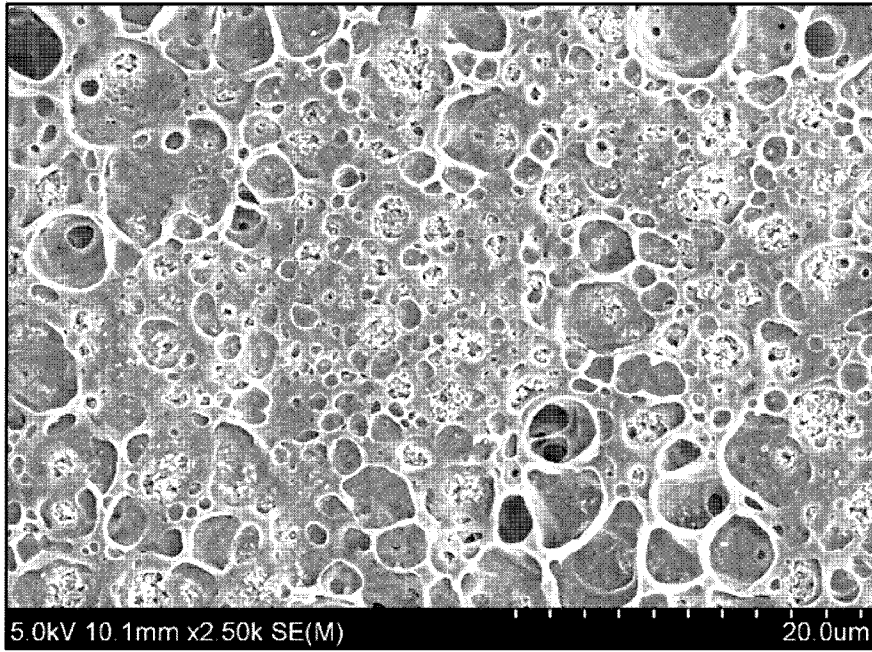
[도2b]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/020226

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 50/403(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/426(2021.01)i; H01M 10/052(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 50/403(2021.01); C09J 201/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 2/14(2006.01); H01M 2/16(2006.01)		
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: 분리막(separator), 접착층(adhesive layer), 용매(solvent), 극성도(polarity)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0064438 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 11 June 2015 (2015-06-11) See paragraphs [0035]-[0063].	1-10
A	KR 10-2013-0118835 A (LG CHEM, LTD.) 30 October 2013 (2013-10-30) See paragraphs [0024]-[0042].	1-10
A	JP 11-121047 A (ALCATEL CIT) 30 April 1999 (1999-04-30) See claims 1-2 and 8.	1-10
A	KR 10-2001-0024717 A (MITSUBISHI ELECTRIC CORPORATION et al.) 26 March 2001 (2001-03-26) See claims 1 and 5.	1-10
A	KR 10-2017-0024574 A (LG CHEM, LTD.) 07 March 2017 (2017-03-07) See claim 11.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 19 April 2022		Date of mailing of the international search report 19 April 2022
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/020226

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2015-0064438 A	11 June 2015	KR 10-1688010 B1	03 January 2017
		KR 10-2015-0106818 A	22 September 2015
		WO 2015-084053 A1	11 June 2015
KR 10-2013-0118835 A	30 October 2013	CA 2858735 A1	24 October 2013
		CA 2858735 C	04 October 2016
		CN 103843171 A	04 June 2014
		CN 103843171 B	07 December 2016
		EP 2840628 A1	25 February 2015
		EP 2840628 A4	11 May 2016
		EP 2840628 B1	29 November 2017
		JP 2014-526776 A	06 October 2014
		JP 6208663 B2	04 October 2017
		KR 10-1488829 B1	04 February 2015
		US 2014-0178740 A1	26 June 2014
		US 9853268 B2	26 December 2017
		WO 2013-157902 A1	24 October 2013
JP 11-121047 A	30 April 1999	CA 2242580 A1	17 January 1999
		DE 69812786 T2	04 March 2004
		EP 0892453 A1	20 January 1999
		EP 0892453 B1	02 April 2003
		FR 2766296 A1	22 January 1999
		FR 2766296 B1	20 August 1999
		US 6290733 B1	18 September 2001
		US 6660435 B1	09 December 2003
		KR 10-2001-0024717 A	26 March 2001
EP 1043796 A4	02 May 2003		
JP 3474853 B2	08 December 2003		
KR 10-1998832 B1	27 September 2019		
US 6692543 B1	17 February 2004		
WO 99-31749 A1	24 June 1999		
KR 10-2017-0024574 A	07 March 2017	CN 108260363 A	06 July 2018
		CN 108260363 B	01 February 2022
		JP 2018-530860 A	18 October 2018
		JP 6764468 B2	30 September 2020
		KR 10-1998832 B1	27 September 2019
		US 10777801 B2	15 September 2020
		US 2018-0123106 A1	03 May 2018
		WO 2017-034353 A1	02 March 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/403(2021.01); H01M 50/46(2021.01); H01M 50/426(2021.01); H01M 10/052(2010.01)		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/403(2021.01); C09J 201/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 2/14(2006.01); H01M 2/16(2006.01) 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: 분리막(separator), 접착층(adhesive layer), 용매(solvent), 극성도(polarity)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0064438 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.11 단락 [35]-[63]	1-10
A	KR 10-2013-0118835 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.30 단락 [24]-[42]	1-10
A	JP 11-121047 A (ALCATEL CIT) 1999.04.30 청구항 1-2, 8	1-10
A	KR 10-2001-0024717 A (미쓰비시덴키 가부시카이가이샤 등) 2001.03.26 청구항 1, 5	1-10
A	KR 10-2017-0024574 A (주식회사 엘지화학) 2017.03.07 청구항 11	1-10
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2022년04월19일(19.04.2022)	2022년04월19일(19.04.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	박혜련	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3463	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0064438 A	2015/06/11	KR 10-1688010 B1	2017/01/03
		KR 10-2015-0106818 A	2015/09/22
		WO 2015-084053 A1	2015/06/11
KR 10-2013-0118835 A	2013/10/30	CA 2858735 A1	2013/10/24
		CA 2858735 C	2016/10/04
		CN 103843171 A	2014/06/04
		CN 103843171 B	2016/12/07
		EP 2840628 A1	2015/02/25
		EP 2840628 A4	2016/05/11
		EP 2840628 B1	2017/11/29
		JP 2014-526776 A	2014/10/06
		JP 6208663 B2	2017/10/04
		KR 10-1488829 B1	2015/02/04
		US 2014-0178740 A1	2014/06/26
		US 9853268 B2	2017/12/26
		WO 2013-157902 A1	2013/10/24
JP 11-121047 A	1999/04/30	CA 2242580 A1	1999/01/17
		DE 69812786 T2	2004/03/04
		EP 0892453 A1	1999/01/20
		EP 0892453 B1	2003/04/02
		FR 2766296 A1	1999/01/22
		FR 2766296 B1	1999/08/20
		US 6290733 B1	2001/09/18
		US 6660435 B1	2003/12/09
KR 10-2001-0024717 A	2001/03/26	EP 1043796 A1	2000/10/11
		EP 1043796 A4	2003/05/02
		JP 3474853 B2	2003/12/08
		KR 10-1998832 B1	2019/09/27
		US 6692543 B1	2004/02/17
WO 99-31749 A1	1999/06/24		
KR 10-2017-0024574 A	2017/03/07	CN 108260363 A	2018/07/06
		CN 108260363 B	2022/02/01
		JP 2018-530860 A	2018/10/18
		JP 6764468 B2	2020/09/30
		KR 10-1998832 B1	2019/09/27
		US 10777801 B2	2020/09/15
		US 2018-0123106 A1	2018/05/03
WO 2017-034353 A1	2017/03/02		