(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0124821
(43) 공개일자 2022년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/451 (2021.01) *H01M 50/209* (2021.01)
H01M 50/411 (2021.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/451 (2021.01)
H01M 50/209 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2022-7029850
(22) 출원일자(국제) 2020년11월30일
심사청구일자 2022년08월30일
(85) 번역문제출일자 2022년08월29일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2020/132955
(87) 국제공개번호 WO 2022/110227
국제공개일자 2022년06월02일

(71) 출원인
컨템포러리 엠퍼렉스 테크놀로지 씨오., 리미티드
중국, 후지앙 프로빈스, 닝더 시티, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(72) 발명자
홍, 하이이
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
청, 총
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 신지

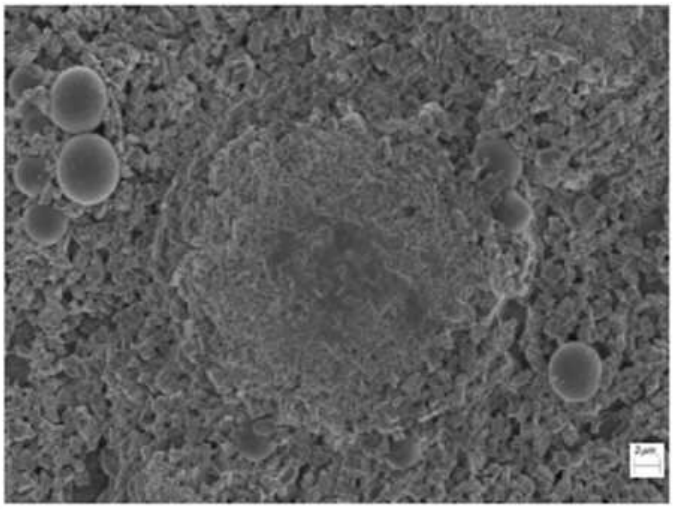
전체 청구항 수 : 총 23 항

(54) 발명의 명칭 **분리막, 그 제조 방법 및 이와 관련된 이차 전지, 배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치**

(57) 요 약

분리막 및 상기 분리막을 포함하는 이차 전지, 상기 이차 전지를 포함하는 장치 및 상기 분리막의 제조 방법. 상기 분리막은 기재(A) 및 상기 기재(A)의 적어도 하나의 표면에 형성된 코팅층(B)을 포함하며; 상기 코팅층(B)은 무기 입자(B3) 및 유기 입자를 포함하고, 상기 유기 입자는 제1 유기 입자(B1) 및 제2 유기 입자(B2)를 포함하며; 상기 제1 유기 입자(B1) 및 상기 제2 유기 입자(B2)는 상기 무기 입자(B3)에 매립되어 상기 코팅층(B) 표면에 돌기를 형성하고; 상기 제1 유기 입자(B1)의 수평균 입경은 > 10 μm이며, 상기 제2 유기 입자(B2)의 수평균 입경은 2 μm-10 μm이다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 50/411 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01)
H01M 2220/20 (2013.01)

(72) 발명자
란, 위앤위앤
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
양, 지앤루이
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
류, 나
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2
진, 하이주
중국, 후지앙 352100, 닝더, 자오청 디스트릭, 장완 타운, 신강 로드, 넘버. 2

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재; 및

상기 기재의 적어도 하나의 표면에 마련되는 코팅층을 포함하되;

상기 코팅층은 무기 입자 및 유기 입자를 포함하고, 상기 유기 입자는 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하며;

상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 코팅층 표면에 돌기를 형성하고;

상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이며, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 12 μm-25 μm이고; 선택적으로, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 15 μm-20 μm인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 3

제1항 내지 제2항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-8 μm이고; 선택적으로, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 3 μm-7 μm인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 ≥ 1.5이고; 선택적으로, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 ≥ 2.0인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 유기 입자는 2차 입자인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 유기 입자는 1차 입자인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량은 ≤ 3.0 g/m^2이고; 선택적으로, 단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량은 1.5 g/m^2-2.5 g/m^2인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 입자 및 체적 평균 입경(Dv50)은 ≤ 2.5 μm이고; 선택적으로, 상기 무기 입자 및 체적 평균 입경(Dv50)은 0.5 μm-2.5 μm인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리막은,

(1) 상기 코팅층에서의 상기 무기 입자의 질량 백분율은 ≤ 70%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 무기 입자의 질량 백분율은 60%-70%이며;

(2) 상기 코팅층에서의 상기 제1 유기 입자의 질량 백분율은 ≥ 12%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 제1 유기 입자의 질량 백분율은 15%-25%이며;

(3) 상기 코팅층에서의 상기 제2 유기 입자의 질량 백분율은 ≤ 10%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 제2 유기 입자의 질량 백분율은 2%-10%인 조건 중 적어도 하나를 충족시키는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 유기 입자는 불소 함유 알케닐 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 올레핀계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 불포화 니트릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 알킬렌 옥사이드계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체 및 상기 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하고;

선택적으로, 상기 제1 유기 입자는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 옥사이드, 상이한 불소 함유 알케닐 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 올레핀계 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴계 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴레이트계 단량체 단위의 공중합체 및 상기 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제1 유기 입자는 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴산 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴레이트 공중합체 및 이들의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 아크릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 스티렌계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 폴리우레탄계 화합물, 고무 화합물 및 상기 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하고;

선택적으로, 상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위-아크릴레이트계 단량체 단위-스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위와 불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위-올레핀계 단량체-불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체 및 이들의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제2 유기 입자는 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트-메타크릴산-스티렌 공중합체, 메틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 메틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트-피롤리돈 공중합체 및 이들의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 입자는 베마이트(γ-AlOOH), 산화알루미늄(Al_2O_3), 황산바륨($BaSO_4$), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 이산화규소(SiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화티탄(TiO_2), 산화칼슘(CaO), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화니켈(NiO), 산화세륨(CeO_2), 티탄산지르코늄($SrTiO_3$), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 불화마그네슘(MgF_2) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분리막은,

(1) 상기 분리막의 통기성은 100 s/100 mL-300 s/100 mL이고, 선택적으로, 상기 분리막의 통기성은 150 s/100 mL-250 s/100 mL이며;

(2) 상기 분리막의 횡방향 인장 강도(MD)는 1500 kgf/cm^2-3000 kgf/cm^2이고; 선택적으로, 상기 분리막의 횡방향 인장 강도는 1800 kgf/cm^2-2500 kgf/cm^2이며;

(3) 상기 분리막의 종방향 인장 강도(TD)는 1000 kgf/cm^2-2500 kgf/cm^2이고; 선택적으로, 상기 분리막의 종방향 인장 강도는 1400 kgf/cm^2-2000 kgf/cm^2이며;

(4) 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 50%-200%이고; 선택적으로, 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 100%-150%이며;

(5) 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 50%-200%이고; 선택적으로, 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 100%-150%인 조건 중 하나 또는 복수를 충족시키는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 무기 입자 및 상기 유기 입자는 상기 코팅층에서 불균일한 기공 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

임의의 인접한 두 개의 무기 입자 사이의 간극은 L1로 표시되고, 임의의 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자 사이의 간극은 L2로 표시되며, L1 < L2인 것을 특징으로 하는 분리막.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 분리막을 제조하는 방법에 있어서,

(1) 기재를 제공하는 단계;

(2) 성분 재료 및 용매를 포함하는 코팅 슬러리를 제공하는 단계;

(3) 단계(2)의 코팅 슬러리를 단계(1)의 기재의 적어도 일측에 코팅하고, 코팅층을 형성하며 건조시켜 상기 분리막을 얻는 단계를 포함하되;

상기 성분 재료는 무기 입자 및 유기 입자를 포함하고, 상기 유기 입자는 제1 유기 입자를 포함하며;

상기 분리막은 기재 및 상기 기재의 적어도 하나의 표면에 마련되는 코팅층을 포함하고; 상기 코팅층은 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하며; 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 코팅층 표면에 돌기를 형성하고; 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이며, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 방법은,

(1) 상기 단계(2)에서, 상기 제1 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 12% 이상을 차지하고; 선택적으로 12%-30%이며;

(2) 상기 단계(2)에서, 상기 제2 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 10% 이하를 차지하고, 선택적으로 2%-10%이며;

(3) 상기 단계(2)에서, 상기 코팅 슬러리의 고형분 함량은 중량을 기준으로 28%-45%이고, 선택적으로 30%-38%이며;

(4) 상기 단계(3)에서, 상기 코팅은 코팅기를 사용하고, 상기 코팅기는 그라비아 롤을 포함하며, 상기 그라비아 롤의 줄수는 100 LPI-300 LPI이고, 선택적으로 125 LPI-190 LPI이며;

(5) 상기 단계(3)에서, 상기 코팅의 속도는 30 m/min-90 m/min이고, 선택적으로 50 m/min-70 m/min이며;

(6) 상기 단계(3)에서, 상기 코팅의 라인 속도 비율은 0.8-2.5이고, 선택적으로 0.8-1.5이며;

(7) 상기 단계(3)에서, 상기 건조 온도는 40℃-70℃이고, 선택적으로 50℃-60℃이며;

(8) 상기 단계(3)에서, 상기 건조 시간은 10 s-120 s이고, 선택적으로 20 s-80 s인 조건 중 하나 또는 복수를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

청구항 20

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 분리막 또는 제18항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 의해 얻은 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 21

제20항에 따른 이차 전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 모듈.

청구항 22

제21항에 따른 배터리 모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 배터리 팩.

청구항 23

제20항에 따른 이차 전지, 제21항에 따른 배터리 모듈, 또는 제22항에 따른 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본원 발명은 이차 전지 기술분야에 관한 것으로, 구체적으로 분리막, 이를 포함하는 이차 전지 및 이와 관련된

배터리 모듈, 배터리 팩 및 장치에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차 전지는 경량, 무공해, 무기억 효과 등의 우수한 특성으로 인해, 다양한 소비자 전자 제품 및 전기 자동차에 널리 적용된다.

[0003] 새로운 에너지 산업의 지속적인 발전에 따라 고객은 이차 전지에 대해 더 높은 사용 요구를 제시하였다. 예를 들어, 이차 전지의 에너지 밀도 설계는 점점 더 높아지고 있지만, 배터리 에너지 밀도의 개선은 종종 동적 성능, 전기화학적 성능 또는 안전 성능 등을 평형시키는데 불리하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 따라서, 배터리로 하여금 사이클 성능, 안전 성능을 동시에 겸비할 수 있도록 하는 것이 설계 분야의 핵심 과제이다.

과제의 해결 수단

[0005] 상술한 기술적 과제를 감안하여, 본원 발명의 제1양태는 분리막을 제공하고, 해당 분리막을 포함하는 이차 전지로 하여금 우수한 사이클 성능 및 안전 성능을 동시에 겸비할 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 상술한 목적을 달성하기 위해, 본원 발명의 제1양태는 기재 및 상기 기재의 적어도 하나의 표면에 형성된 코팅층을 포함하는 분리막을 제공한다. 상기 코팅층은 무기 입자 및 유기 입자를 포함한다. 상기 유기 입자는 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함한다. 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 코팅층 표면에 돌기를 형성한다. 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이고, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm이다.

[0007] 선행기술과 비교하면, 본원 발명은 적어도 다음과 같은 유리한 효과를 포함한다.

[0008] 본원 발명의 분리막은 동일 코팅층에 무기 입자 및 유기 입자를 포함하고, 무기 입자층 및 유기 입자층의 두 개의 코팅층을 갖는 분리막에 비해, 분리막의 두께를 크게 줄임으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시키며; 상기 유기 입자는 특정 입경의 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하여, 한가지 유기 입자만 포함하는 경우에 비해, 이차 전지 정상 동작 시, 유기 입자, 무기 입자 사이에 충분하고 불균일하게 분포된 공극을 형성할 수 있어, 이온 수송 채널을 보장함으로써, 배터리가 우수한 사이클 성능을 갖도록 하는 동시에, 이차 전지가 고온 동작에 처할 경우, 제1 및 제2 유기 입자는 넓은 면적의 접착막 구조를 형성하여 이온 수송 채널을 줄이거나 차단하여, 배터리의 열 확산을 지연시킴으로써, 배터리가 우수한 안전 성능을 획득하도록 한다.

[0009] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 12 μm -25 μm일 수 있고; 선택적으로, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 15 μm-20 μm이다. 제1 유기 입자의 수평균 입경이 소정 범위 내에 있을 경우, 배터리의 사이클 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0010] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm -8 μm일 수 있고; 선택적으로, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 3 μm-7 μm이다. 제2 유기 입자의 수평균 입경이 소정 범위 내에 있을 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0011] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 ≥ 1.5이고; 선택적으로, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 ≥ 2.0이다. 제1 유기 입자의 수평균 입경과 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율이 소정 범위 내에 있을 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0012] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 2차 입자이다. 제1 유기 입자가 2차 입자일 경우, 배터리의 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0013] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 1차 입자이다. 제2 유기 입자가 1차 입자일 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0014] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량은 ≤ 3.0 g/m^2이고; 선택적으로, 단

위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량은 1.5 g/m^2-2.5 g/m^{2}이다. 단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량이 소정 범위 내에 있을 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0015] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 무기 입자의 체적 평균 입경(Dv50)은 ≤ 2.5 μm이고; 선택적으로, 무기 입자의 체적 평균 입경(Dv50)은 0.5 μm-2.5 μm이다. 무기 입자의 체적 평균 입경(Dv50)이 소정 범위 내에 있을 경우, 분리막의 우수한 사이클 성능 및 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 체적 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0016] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 코팅층에서의 상기 무기 입자의 질량 백분율은 ≤ 70%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 무기 입자의 질량 백분율은 60%-70%이다. 무기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 분리막의 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 질량 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0017] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 코팅층에서의 상기 제1 유기 입자의 질량 백분율은 ≥ 12%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 제1 유기 입자의 질량 백분율은 15%-25%이다. 제1 유기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 개선할 수 있다.

[0018] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 코팅층에서의 상기 제2 유기 입자의 질량 백분율은 ≤ 10%이고, 선택적으로, 상기 코팅층에서의 상기 제2 유기 입자의 질량 백분율은 2%-10%이다. 제2 유기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 개선할 수 있다.

[0019] 적절한 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자 함량을 선택하여, 3자가 더 우수한 시너지 효과를 발휘하도록 하여, 분리막의 안전 성능을 확보하며 배터리의 에너지 밀도를 개선할 수 있다.

[0020] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 불소 함유 알케닐 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 올레핀계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 불포화 니트릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 알킬렌 옥사이드계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0021] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 옥사이드, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 비닐 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴계 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴레이트계 단량체 단위의 공중합체 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0022] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴산 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴레이트 공중합체 및 상술한 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0023] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 아크릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 스티렌계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 폴리우레탄계 화합물, 고무 화합물 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0024] 선택적으로, 상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위-아크릴레이트계 단량체 단위-스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위와 불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위-올레핀계 단량체-불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체 및 상술한 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0025] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트-메타크릴산-스티렌 공중합체, 메틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크

릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 메틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트-피롤리돈 공중합체 및 상술한 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0026] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 무기 입자는 베마이트(γ-AlOOH), 산화알루미늄(Al_2O_3), 황산바륨($BaSO_4$), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 이산화규소(SiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화티탄(TiO_2), 산화칼슘(CaO), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화니켈(NiO), 산화세륨(CeO_2), 티탄산지르코늄($SrTiO_3$), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 불화마그네슘(MgF_2) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0027] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 분리막의 통기성은 100 s/100 mL-300 s/100 mL일 수 있고; 선택적으로, 상기 분리막의 통기성은 150 s/100 mL-250 s/100 mL일 수 있다.

[0028] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 분리막의 횡방향 인장 강도(MD)은 1500 kgf/cm^2-3000 kgf/cm^2일 수 있고; 선택적으로, 상기 분리막의 횡방향 인장 강도는 1800 kgf/cm^2-2500 kgf/cm^2일 수 있다.

[0029] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 분리막의 종방향 인장 강도(TD)는 1000 kgf/cm^2-2500 kgf/cm^2일 수 있고; 선택적으로, 상기 분리막의 종방향 인장 강도는 1400 kgf/cm^2-2000 kgf/cm^2일 수 있다.

[0030] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 50%-200%일 수 있고; 선택적으로, 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 100%-150%일 수 있다.

[0031] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 50%-200%일 수 있고; 선택적으로, 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 100%-150%일 수 있다.

[0032] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 상기 무기 입자 및 상기 유기 입자는 코팅층에서 불균일한 기공 구조를 형성한다.

[0033] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 임의의 인접한 두 개의 무기 입자 사이의 간극은 L1로 표시되고, 임의의 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자 사이의 간극은 L2로 표시되며, L1 < L2이다.

[0034] 본원 발명의 제2양태는 이하의 단계를 포함하는 분리막을 제조하는 방법을 제공한다.

[0035] (1) 기재를 제공한다. (2) 코팅 슬러리를 제공하고, 상기 코팅 슬러리는 성분 재료 및 용매를 포함하며, 상기 성분 재료는 무기 입자 및 유기 입자를 포함하고, 상기 유기 입자는 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함한다. (3) 단계(2)의 코팅 슬러리를 단계(1)의 기재의 적어도 일측에 코팅하여, 코팅층을 형성하고 건조시켜, 상기 분리막을 얻는다. 여기서, 건조된 코팅층은 상기 무기 입자, 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자를 포함한다. 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 건조된 코팅층 표면에 돌기를 형성한다. 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이고, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm이다.

[0036] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 제1 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 12% 이상을 차지하고; 선택적으로 12%-30%이다.

[0037] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 제2 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 10% 이하를 차지하고, 선택적으로 2%-10%이다.

[0038] 본원 발명의 임의의 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 코팅 슬러리의 고형분 함량은 중량을 기준으로 28%-45%로 제어할 수 있고, 선택적으로 30%-38%로 제어할 수 있다.

[0039] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(3)에서, 상기 코팅은 코팅기를 사용하고, 상기 코팅기는 그라비아 롤을 포함하며, 상기 그라비아 롤의 줄수는 100 LPI-300 LPI이고, 선택적으로 125 LPI-190 LPI이다.

[0040] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(3)에서, 상기 코팅의 속도는 30 m/min-90 m/min이고, 선택적으로 50 m/min-70 m/min이다.

[0041] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(3)에서, 상기 코팅의 라인 속도 비율은 0.8-2.5이고, 선택적으로

0.8-1.5이다.

[0042] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(3)에서, 상기 건조 온도는 40℃-70℃이고, 선택적으로 50℃-60℃이다.

[0043] 본원 발명의 임의의 실시형태에 있어서, 단계(3)에서, 상기 건조 시간은 10 s-120 s이고, 선택적으로 20 s-80 s이다.

[0044] 본원 발명의 제3양태는 본원 발명의 제1양태에 따른 분리막을 포함하거나 본원 발명의 제2양태에 따른 방법에 의해 제조된 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

[0045] 본원 발명의 제4양태는 본원 발명의 제3양태에 따른 이차 전지를 포함하는 배터리 모듈을 제공한다.

[0046] 본원 발명의 제5양태는 본원 발명의 제4양태에 따른 배터리 모듈을 포함하는 배터리 팩을 제공한다.

[0047] 본원 발명의 제6양태는 본원 발명의 제3양태에 따른 이차 전지, 본원 발명의 제4양태에 따른 배터리 모듈, 또는 본원 발명의 제5양태에 따른 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 장치를 제공한다.

발명의 효과

[0048] 본원 발명의 분리막은 동일 코팅층에 무기 입자 및 유기 입자를 포함하고, 무기 입자층 및 유기 입자층의 두 개의 코팅층을 갖는 분리막에 비해, 분리막의 두께를 크게 줄임으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시키며; 상기 유기 입자는 특정 입경의 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하여, 한가지 유기 입자만 포함하는 경우에 비해, 이차 전지 정상 동작 시, 유기 입자, 무기 입자 사이에 충분하고 불균일하게 분포된 공극을 형성할 수 있어, 이온 수송 채널을 보장함으로써, 배터리가 우수한 사이클 성능을 갖도록 하는 동시에, 이차 전지가 고온 동작에 처할 경우, 제1 및 제2 유기 입자는 넓은 면적의 접착막 구조를 형성하여 이온 수송 채널을 줄이거나 차단하여, 배터리의 열 확산을 지연시킴으로써, 배터리가 우수한 안전 성능을 획득하도록 한다.

도면의 간단한 설명

[0049] 본원 발명의 기술적 방안을 보다 명확하게 설명하기 위해, 이하 본원 발명에서 사용되는 첨부 도면을 간단히 소개하도록 한다. 이하 설명되는 첨부 도면은 본원 발명의 일부 실시형태에 불과하고, 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 진보성 창출에 힘쓰지 않은 전제 하에서, 도면에 따라 다른 도면을 얻을 수 있음은 자명한 것이다.

도 1은 본원 발명의 분리막의 일 실시형태에 따른 구조 개략도이다.

도 2는 본원 발명의 분리막의 일 실시형태가 3000배 확대 배율에서의 이온 연마 단면 토포그래피(CP) 사진이다.

도 3은 본원 발명의 분리막의 일 실시형태가 3000배 확대 배율에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다.

도 4a는 본원 발명의 분리막의 일 실시형태에 따른 구조 개략도이다.

도 4b는 본원 발명의 분리막의 다른 실시형태에 따른 구조 개략도이다.

도 5는 이차 전지의 일 실시형태에 따른 개략도이다.

도 6은 도 5의 분해도이다.

도 7은 배터리 모듈의 일 실시형태에 따른 개략도이다.

도 8은 배터리 팩의 일 실시형태에 따른 개략도이다.

도 9는 도 8의 분해도이다.

도 10은 이차 전지가 전원으로 사용되는 장치의 일 실시형태에 따른 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하 구체적인 실시형태를 결부하여 본원 발명을 더욱 상세하게 설명하도록 한다. 이러한 구체적인 실시형태는 단지 본원 발명을 설명하기 위한 것이고 본원 발명의 범위를 한정하기 위한 것이 아님을 이해해야 한다.

[0051] 간결을 위해, 본 명세서에서 단지 일부 수치의 범위만 구체적으로 개시하였다. 그러나, 임의의 하한은 임의의 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할수 있고; 임의의 하한은 다른 하한과 조합되어 명확하게

기재되지 않은 범위를 형성할 수 있으며, 마찬가지로 임의의 상한은 임의의 다른 상한과 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다. 이 외에, 각각의 개별적으로 개시된 포인트 수치 또는 단일 수치 자체는 하한 또는 상한으로서 임의의 다른 포인트 수치 또는 단일 수치와 조합되어 명확하게 기재되지 않은 범위를 형성할 수 있다.

[0052] 본 명세서의 설명에서, 달리 명시되지 않는 한, “이상”, “이하”는 그 수치 자체를 포함하고, “한가지 또는 여러 가지”에서 “여러 가지”의 의미는 두 가지 또는 두 가지 이상이다.

[0053] 본 명세서의 설명에서, 달리 명시되지 않는 한, 용어 “또는(or)”은 포괄적이다. 다시 말해서, 문구 “A 또는(or) B”는 “A, B, 또는 A및 B 양자”를 나타낸다. 보다 구체적으로, 이하 임의의 조건은 모두 조건 “A 또는 B”를 충족시킨다는 것은, A는 진실(또는 존재)이고 B는 거짓(또는 존재하지 않음)이며; A는 거짓(또는 존재하지 않음)이지만 B는 진실(또는 존재)이거나; A및 B는 모두 진실(또는 존재)인 것을 의미한다.

[0054] 달리 명시되지 않는 한, 본원 발명에 사용된 용어는 본 분야에서 통상적인 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 공지된 의미를 갖는다. 달리 명시되지 않는 한, 본원 발명에 언급된 각 파라미터의 수치는 본 분야에서 일반적으로 사용되는 다양한 측정 방법에 의해 측정될 수 있다(예를 들어, 본원 발명의 실시예에 개시된 방법에 따라 테스트될 수 있음).

[0055] <u>이차 전지</u>

[0056] 이차 전지는 배터리가 방전된 후 충전하는 방식을 통해 활물질을 활성화시켜 계속 사용할 수 있는 배터리를 지칭한다.

[0057] 일반적으로, 이차 전지는 양극판, 음극판, 분리막 및 전해질을 포함한다. 배터리 충방전 과정에서, 활성 이온은 양극판과 음극판 사이에서 왕복으로 삽입 및 탈리된다. 분리막은 양극판과 음극판 사이에 마련되어 격리시키는 역할을 한다. 전해질은 양극판과 음극판 사이에서 이온을 전달하는 역할을 한다.

[0058] [분리막]

[0059] 본원 발명에서 제공하는 분리막은, 기재 및 상기 기재의 적어도 하나의 표면에 형성된 코팅층을 포함한다. 상기 코팅층은 무기 입자 및 유기 입자를 포함한다. 상기 유기 입자는 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하고, 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 코팅층 표면에 돌기를 형성한다. 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이고, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm이다.

[0060] 상기 유기 입자의 수평균 입경은 분리막 코팅층에서, 유기 입자의 수량에 따라 통계한 유기 입자의 입경의 산술평균값을 지칭한다는 점에 유의해야 한다. 상기 유기 입자의 입경은 유기 입자에서 가장 멀리 떨어진 두점 사이의 거리를 지칭한다.

[0061] 어떠한 이론에도 한정되지 않고, 본원 발명의 분리막은 동일 코팅층에 무기 입자 및 유기 입자를 포함하며, 무기 입자층 및 유기 입자층의 두 개의 코팅층의 분리막에 비해, 분리막의 전체 두께를 크게 줄임으로써, 배터리의 에너지 밀도를 향상시키고; 유기 입자에 특정 수평균 입경 및 구조 설계의 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하며, 양자의 배합하에, 배터리는 우수한 사이클 성능 및 안전 성능을 동시에 겸비할 수 있다 본원 발명의 분리막에서, 특정 입경 범위의 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 조합하여 사용하고, 배터리가 정상 동작 환경(예를 들어 45℃ 이하)일 경우, 양자의 조합 사용은 코팅층의 유기 입자가 전해액에서 팽윤된 후 치밀하고 넓은 면적의 접착막을 형성하는 확률을 효과적으로 줄여, 분리막 코팅층에 적절한 불균일한 기공 구조를 갖도록 하여, 활성 이온의 전달에 용이함으로써, 배터리의 사이클 성능을 효과적으로 개선할 수 있고; 특히, 배터리가 고온 동작 환경(예를 들어 100℃ 이상)에 처할 경우, 특정 입경의 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자는 고온에서 넓은 면적의 접착막 구조를 형성하여, 이온 확산 채널을 신속하게 줄여, 열 확산 시간을 지연시킴으로써, 배터리의 안전 성능을 효과적으로 개선할 수 있다.

[0062] 본원 발명자는 깊은 연구를 거쳐, 본원 발명의 분리막이 상기 설계 조건을 충족시키는 기초 상에서, 선택적으로 하기 조건 중 하나 또는 복수를 더 충족시키면, 이차 전지의 성능을 보다 개선할 수 있음을 발견하였다.

[0063] 일부 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 12 μm-25 μm이고; 예를 들어, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 15 μm-25 μm, 12 μm-23 μm, 13 μm-22 μm, 15 μm-20 μm, 12 μm-18 μm 등일 수 있다. 제1 유기 입자의 수평균 입경이 소정 범위 내에 있을 경우, 유기 입자 사이에 충분한 공극이 존재하도록 할 수 있어, 유기 입자가 전해액에서 팽윤하더라도, 충분한 이온 수송 채널을 형성함으로써, 배터리의 사이클 성능을

보다 개선할 수 있다.

[0064] 일부 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-9 μm일 수 있고; 예를 들어, 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-8 μm, 2.5 μm-7 μm, 2.5 μm-5 μm, 3 μm-7 μm, 2 μm-6 μm, 3 μm-5.5 μm 등일 수 있다. 발명자의 연구에 따르면, 제2 유기 입자의 수평균 입경이 소정 범위 내에 있을 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다. 제2 유기 입자의 수평균 입경이 너무 작으면(예를 들어 2 μm 미만), 전해액에서 쉽게 팽윤되어 접착막 구조를 형성하고, 배터리 정상 동작 시, 이온 수송 채널을 차단함으로써, 배터리의 사이클 성능에 영향을 미칠 수 있으며; 제2 유기 입자의 수평균 입경이 너무 크면(예를 들어 10 μm를 초과), 배터리 제조의 열간 압착 과정 후, 분리막과 전극판 사이가 지나치게 단단하게 접착되어, 전해액의 침윤 불량을 초래함으로써, 배터리의 사이클 성능에 영향을 미칠 수 있는 것을 발견하였다.

[0065] 일부 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 ≥ 1.5이고; 예를 들어, 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경과 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경의 비율은 1.5~5, 2~4, 2.5~3.5, 2.5~5.5, 3~4.5, 3~4 등일 수 있다. 양자의 적절한 수평균 입경 비율을 선택하여, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0066] 일부 실시예에 따르면, 상기 제1 유기 입자는 2차 입자이다. 분리막 코팅층에 2차 입자 형태의 제1 유기 입자가 포함될 경우, 균일한 코팅층 계면을 형성하는데 도움이 되고, 분리막을 배터리에 사용한 후, 배터리 제조 과정에서 탭이 어긋나는 문제를 효과적으로 개선함으로써, 배터리의 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0067] 일부 실시예에 따르면, 상기 제2 유기 입자는 1차 입자이다. 분리막 코팅층에 1차 입자 형태의 제2 유기 입자가 포함될 경우, 입자와 입자 사이는 넓은 면적의 접착막 구조를 형성하기 쉽지 않음으로써, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선한다. 일부 실시형태에서, 제1 유기 입자는 갭을 제조하는 역할을 하고; 제2 유기 입자는 분리막과 전극판(예를 들어 양극판 또는 음극판) 사이의 접착력을 향상시키는 역할을 한다.

[0068] 1차 입자 및 2차 입자는 본 분야에 공지된 의미를 갖는다는 점에 유의해야 한다. 1차 입자는 응집 상태를 형성하지 않은 입자를 지칭한다. 2차 입자는 두 개 또는 두 개 이상의 1차 입자가 모여 형성된 응집 형태의 입자를 지칭한다.

[0069] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 분리막은 기재(A) 및 코팅층(B)을 포함하고, 상기 코팅층(B)에 제1 유기 입자(B1), 제2 유기 입자(B2) 및 무기 입자(B3)를 포함하며, 제1 유기 입자(B1)는 2차 입자이고, 제2 유기 입자(B2)는 1차 입자이며, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자는 모두 상기 무기 입자(B3)에 매립되어 상기 코팅층(B) 표면에 돌기를 형성한다.

[0070] 일부 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 불소 함유 알케닐 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 올레핀계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 불포화 니트릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 알킬렌 옥사이드계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0071] 일부 실시형태에서, 상기 불소 함유 알케닐 단량체 단위는 디플루오로에틸렌, 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0072] 일부 실시형태에서, 상기 올레핀계 단량체 단위는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 이소프렌 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0073] 일부 실시형태에서, 상기 불포화 니트릴계 단량체 단위는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0074] 일부 실시형태에서, 상기 알킬렌 옥사이드계 단량체 단위는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0075] 일부 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌 옥사이드, 상이한 불소 함유 알케닐 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 올레핀계 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴계 단량체 단위의 공중합체, 불소 함유 알케닐 단량체 단위와 아크릴레이트계 단량체 단위의 공중합체 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지

또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0076] 일부 실시형태에서, 상기 제1 유기 입자는 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-트리플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴산 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌-아크릴레이트 공중합체 및 상술한 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0077] 일부 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 아크릴계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 스티렌계 단량체 단위의 단독중합체 또는 공중합체, 폴리우레탄계 화합물, 고무 화합물 및 상술한 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0078] 일부 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 아크릴레이트계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위와 스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 아크릴계 단량체 단위-아크릴레이트계 단량체 단위-스티렌계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위와 불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체, 스티렌계 단량체 단위-올레핀계 단량체-불포화 니트릴계 단량체 단위의 공중합체 및 상술한 각 재료의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0079] 일부 실시형태에서, 상기 아크릴레이트계 단량체 단위는 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 부틸 메타크릴레이트, 이소옥틸 메타크릴레이트 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0080] 일부 실시형태에서, 상기 아크릴계 단량체 단위는 아크릴산, 메타크릴산 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0081] 일부 실시형태에서, 상기 스티렌계 단량체 단위는 스티렌, 메틸스티렌 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0082] 일부 실시형태에서, 상기 불포화 니트릴계 단량체 단위는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0083] 일부 실시형태에서, 상기 제2 유기 입자는 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 메타크릴레이트-메타크릴산-스티렌 공중합체, 메틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌 공중합체, 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체, 메틸 아크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 이소옥틸 메타크릴레이트-스티렌-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트 공중합체, 스티렌-비닐 아세테이트-피롤리돈 공중합체 및 상술한 각 재료의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0084] 일부 실시예에 따르면, 상기 각 단독중합체 또는 공중합체의 변성 화합물은 각 단독중합체 또는 공중합체의 단량체 단위와 특정 관능기를 포함하는 단량체 단위와 공중합하여 얻은 변성 화합물을 지칭한다. 예를 들어, 불소 함유 알케닐 단량체 단위를 카르복실 관능기 함유 화합물과 공중합하여 이의 변성 화합물을 얻을 수 있다.

[0085] 일부 실시형태에서, 제1 유기 입자의 수평균 분자량은 300000-800000이고, 예를 들어 400000-650000 등이다.

[0086] 일부 실시형태에서, 제2 유기 입자의 수평균 분자량은 10000-100000이고, 예를 들어 20000-80000 등이다.

[0087] 일부 실시예에 따르면, 상기 무기 입자는 베마이트(γ-AlOOH), 산화알루미늄(Al_2O_3), 황산바륨($BaSO_4$), 산화마그네슘(MgO), 수산화마그네슘($Mg(OH)_2$), 이산화규소(SiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화티탄(TiO_2), 산화칼슘(CaO), 산화아연(ZnO), 산화지르코늄(ZrO_2), 산화이트륨(Y_2O_3), 산화니켈(NiO), 산화세륨(CeO_2), 티탄산지르코늄($SrTiO_3$), 티탄산바륨($BaTiO_3$), 불화마그네슘(MgF_2) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있고; 예를 들어, 상기 무기 입자는 베마이트(γ-AlOOH), 산화알루미늄(Al_2O_3) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0088] 일부 실시형태에서, 상기 무기 입자 및 체적 평균 입경(Dv50)은 ≤ 2.5 μm이고; 예를 들어, 상기 무기 입자의

입경은 0.5 μm-2.5 μm, 1.5 μm-2.5 μm, 0.3 μm-0.7 μm 등일 수 있다. 무기 입자의 입경을 소정 범위 내로 제어할 경우, 분리막의 우수한 사이클 성능 및 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 체적 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0089] 일부 실시형태에서, 상기 코팅층에서 상기 무기 입자가 차지하는 질량 비중은 ≤ 70%(상기 코팅층의 총 중량을 기준)이고; 예를 들어, 상기 코팅층에서 상기 무기 입자가 차지하는 질량 비중은 60%-70%, 65%-70% 등일 수 있다. 무기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 분리막의 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 질량 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0090] 일부 실시형태에서, 상기 코팅층에서 상기 제1 유기 입자가 차지하는 질량 비중은 ≥ 12%(상기 코팅층의 총 중량을 기준)이고; 예를 들어, 상기 코팅층에서 상기 제1 유기 입자가 차지하는 질량 비중은 12%-30%, 15%-30%, 15%-25%, 15%-20% 등일 수 있다. 제1 유기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 분리막 및 전극판으로 하여금 배터리 사이클 과정에서 충분한 응력 해제 공간을 갖도록 하여, 전극판의 계면을 보다 개선할 수 있는 동시에, 적절한 질량 비중의 범위는 또한 전해질에 대한 분리막의 소모량을 줄임으로써, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0091] 일부 실시형태에서, 상기 코팅층에서 상기 제2 유기 입자가 차지하는 질량 비중은 ≤ 10%(상기 코팅층의 총 중량을 기준)이고; 예를 들어, 상기 코팅층에서 상기 제2 유기 입자가 차지하는 질량 비중은 2%-10%, 3%-8%, 4%-9%,5%-10% 등일 수 있다. 제2 유기 입자가 차지하는 질량 비중을 소정 범위 내로 제어할 경우, 분리막 코팅층이 접착성을 보장하는 전제 하에서, 적합한 기공 구조를 갖도록 도움으로써, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선한다.

[0092] 적절한 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 함량을 선택하여, 3자가 더 우수한 시너지 효과를 발휘하도록 함으로써, 분리막이 안전 성능을 보장하는 전제 하에서, 또한 적절한 기공구조를 갖도록 확보하는 동시에, 분리막의 경량화를 구현함으로써, 배터리의 에너지 밀도를 보다 개선할 수 있다.

[0093] 일부 실시형태에서, 단위 면적당 분리막의 일면의 코팅층 중량은 ≤ 3.0 g/m^2이고; 예를 들어, 단위 면적당 분리막의 일면의 코팅층 중량은 1.5 g/m^2-3.0 g/m^2, 1.5 g/m^2-2.5 g/m^2, 1.8 g/m^2-2.3 g/m^2 등일 수 있다. 단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량을 소정 범위 내로 제어할 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리의 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0094] 일부 실시예에 따르면, 상기 코팅층에 다른 유기 화합물을 더 포함할 수 있고, 예를 들어, 내열성을 개선하는 중합체, 분산제, 습윤제, 다른 종류의 바인더 등을 포함할 수 있다. 상기 다른 유기 화합물은 코팅층에서 모두 비입자상태 물질이다. 본원 발명은 상기 다른 유기 화합물의 종류에 대해 특별히 한정하지 않고, 우수한 개선 성능을 갖는 임의의 공지된 재료를 선택할 수 있다.

[0095] 본원 발명은 상기 기재의 재질에 대해 특별히 한정하지 않고, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 갖는 임의의 공지된 기재를 선택할 수 있고, 예를 들어 유리섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 중 한가지 또는 여러 가지이다. 상기 기재는 단층 필름일 수 있거나, 다층 복합 필름일 수 있다. 상기 기재가 다층 복합 필름일 경우, 각 층의 재료는 동일하거나, 상이할 수 있다.

[0096] 일부 실시형태에서, 상기 기재의 두께≤ 10 μm이고; 예를 들어, 상기 기재의 두께는 5 μm-10 μm, 5 μm-9 μm, 7 μm-10 μm 등일 수 있다. 상기 기재의 두께를 소정 범위 내로 제어할 경우, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 확보하는 전제 하에서, 배터리 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.

[0097] 일부 실시형태에서, 상기 분리막의 통기성은 100 s/100 mL-300 s/100 mL일 수 있고; 예를 들어, 상기 분리막의 통기성은 150 s/100 mL-250 s/100 mL, 170 s/100 mL-220 s/100 mL 등일 수 있다.

[0098] 일부 실시형태에서, 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 50%-200%일 수 있고; 예를 들어, 상기 분리막의 횡방향 파단 신율은 100%-150%일 수 있다.

[0099] 일부 실시형태에서, 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 50%-200%일 수 있고; 예를 들어, 상기 분리막의 종방향 파단 신율은 100%-150%일 수 있다.

[0100] 일부 실시형태에서, 임의의 인접한 두 개의 무기 입자 사이의 간극은 L1로 표시되고, 임의의 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자 사이의 간극은 L2로 표시되며, L1 < L2이다.

[0101] 일부 실시예에 따르면, 유기 입자의 입경 및 수평균 입경은 본 분야에 공지된 기기 및 방법으로 테스트할 수 있

다. 예를 들어, 주사 전자 현미경(예를 들어 ZEISS Sigma 300)을 사용하고, JY/T010-1996을 참조하여, 분리막의 주사 전자 현미경(SEM) 사진을 획득한다. 예시로서, 다음과 같은 방법에 따라 테스트할 수 있다. 분리막에서 길이 × 폭 = 50 mm × 100 mm의 테스트 샘플을 무작위로 선택하고, 테스트 샘플에서 복수의 테스트 영역(예를 들어 5개)을 무작위로 선택하며, 일정한 배율(예를 들어 제1 유기 입자 측정 시 500배, 제2 유기 입자 측정 시 1000배)에서, 각 테스트 영역의 각 유기 입자의 입경(즉, 유기 입자에서 가장 먼 두점 사이의 거리를 상기 유기 입자의 입경으로 취함)을 판독하고, 각 테스트 영역의 유기 입자의 수량 및 입경을 통계하며, 각 테스트 영역의 유기 입자의 입경의 산술 평균값을 취하고, 즉 상기 테스트 샘플의 유기 입자의 수평균 입경이다. 테스트 결과의 정확성을 확보하기 위해, 복수의 테스트 샘플(예를 들어 10개)을 취하여 상기 테스트를 수행하고, 각 테스트 샘플의 평균치를 최종 테스트 결과로 사용할 수 있다.

[0102] 일부 실시예에 따르면, 유기 입자의 형태(예를 들어, 1차 입자 형태 또는 2차 입자 형태)는 본 분야에 공지된 기기 및 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어, 주사 전자 현미경(예를 들어 ZEISS Sigma 300)을 사용하여 테스트할 수 있다. 예시로서, 다음 단계에 따라 수행할 수 있다. 먼저 분리막을 일정한 사이즈의 테스트 샘플(예를 들어 6 mm × 6 mm)로 자르고, 두 장의 전기 및 열 전도성 시트(예를 들어 구리 호일)로 테스트 샘플을 클램핑하며, 테스트 샘플과 시트 사이를 접착제(예를 들어 양면 테이프)로 접착하여 고정시킨 후, 일정한 질량(예를 들어 400 g 좌우)의 평평한 철괴로 일정한 시간(예를 들어 1 h) 동안 눌러, 테스트 샘플과 구리 호일 사이의 틈을 최대한 좁힌 후, 가위로 가장자리를 자르고, 전기 전도성 접착제를 갖는 샘플 스테이지에 접착하며, 샘플은 샘플 스테이지의 가장자리에서 약간 돌출되면 된다. 그 후 샘플 스테이지를 샘플 홀더에 넣고 잠금 고정시키며, 아르곤 이온 단면 연마기(예를 들어 IB-19500CP) 전원을 켜고 진공(예를 들어 10 Pa-4 Pa)으로 만들며, 아르곤 유량(예를 들어 0.15 MPa), 전압(예를 들어 8 KV) 및 연마 시간(예를 들어 2시간)을 설정하고, 샘플 스테이지를 스윙 모드로 조절하여 연마를 시작하며, 연마 종료 후, 주사 전자 현미경(예를 들어 ZEISS Sigma 300)을 사용하여 테스트 샘플의 이온 연마 단면 토포그래피(CP) 사진을 얻는다.

[0103] 도 2는 본원 발명의 실시예에 따른 분리막이 3000배 확대 배율에서의 이온 연마 단면 토포그래피(CP) 사진이다. 도 2로부터 알 수 있다시피, 분리막의 코팅층에 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하고; 제1 유기 입자는 복수의 1차 입자로 구성된 2차 입자이며, 불규칙한 비실심 구형 단면이고; 제2 유기 입자는 응집체가 아닌 1차 입자이고, 실심 구형 단면이다.

[0104] 일부 실시예에 따르면, 유기 입자의 물질 종류는 본 분야에 알려진 기기 및 방법으로 테스트할 수 있다. 예를 들어, 재료의 적외선 스펙트럼을 테스트하여, 이에 포함된 특징 피크를 확정함으로써, 물질 종류를 확정할 수 있다. 구체적으로, 본 분야에 공지된 기기 및 방법으로 유기 입자에 대해 적외선 스펙트럼을 수행할 수 있고, 예를 들어 미국 니콜레(nicolet)사의 IS10형 푸리에 변환 적외선 분광기와 같은 적외선 분광기로 GB/T6040-2002 적외선 분광분석법의 일반규칙에 따라 테스트하였다.

[0105] 일부 실시예에 따르면, 무기 입자의 체적 평균 입경(Dv50)는 본 분야에 공지된 의미이고, 본 분야에 공지된 기기 및 방법을 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어 GB/T 19077-2016 입도 분포 레이저 회절 방법을 참조하고, 레이저 입도 분석기(예를 들어 Master Size 3000)를 사용하여 측정할 수 있다.

[0106] 일부 실시예에 따르면, 임의의 인접한 두 개의 무기 입자 사이의 간극은, 분리막의 SEM 이미지에서, 코팅층에서 인접한 두 개의 무기 입자(무기 입자가 불규칙 형상일 경우, 상기 입자에 대해 외접원 처리를 수행할 수 있음)를 임의로 취하여, 두 개의 무기 입자의 원심 간극을 두 개의 무기 입자 사이의 간극으로 테스트한 것을 지칭하고, L1로 표시한다.

[0107] 일부 실시예에 따르면, 임의의 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자 사이의 간극은, 분리막의 SEM 이미지에서, 코팅층에서 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자(무기 입자 또는 유기 입자가 불규칙 형상일 경우, 상기 입자에 대해 외접원 처리를 수행할 수 있음)를 임의로 선택하여, 상기 무기 입자 및 상기 유기 입자의 원심 간극을 무기 입자 및 유기 입자 사이의 간극으로 테스트한 것을 지칭하고, L2로 표시한다. 상기 유기 입자는 제1 유기 입자를 취할 수 있고, 제2 유기 입자를 취할 수도 있다.

[0108] 상기 간극은 본 분야에 공지된 기기를 사용하여 측정할 수 있다. 예를 들어 주사 전자 현미경을 사용하여 측정할 수 있다. 예시로서, 임의의 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자 사이의 간극 L2는 다음과 같은 방법에 따라 테스트할 수 있다. 분리막을 길이 X 폭 = 50 mm X 100 mm의 테스트 샘플로 제조하고; 주사 전자 현미경(예를 들어 ZEISS Sigma300)을 사용하여 분리막을 테스트한다. 테스트는 JY/T010-1996을 참조할 수 있다. 테스트 샘플에서 영역을 무작위로 선택하여 스캐닝 테스트를 수행하고, 일정한 확대 배율(예를 들어 3000배)에서 분리막의 SEM 이미지를 획득하며, SEM 이미지에서 인접한 하나의 무기 입자 및 하나의 유기 입자(무기 입자 또

는 유기 입자가 불규칙한 경우, 상기 입자에 대해 외접원 처리를 수행할 수 있음)를 임의로 선택하고, 무기 입자(또는 이의 외접원)의 원심과 유기 입자(또는 이의 외접원)의 원심 사이의 거리, 즉 본원 발명에 기재된 인접한 무기 입자 및 유기 입자의 간극을 측정하며, L2로 표시한다. 테스트 결과의 정확성을 확보하기 위해, 테스트 샘플에서 여러 그룹의 인접한 입자(예를 들어 10개 그룹)를 취하여 상기 테스트를 반복하여, 각 그룹의 테스트 결과의 평균치를 최종 결과로서 사용할 수 있다.

[0109] 마찬가지로, 상기 방법에 따라 임의의 인접한 두 개의 무기 입자 사이의 간극 L1을 테스트할 수 있다.

[0110] 도 3은 본원 발명의 실시예에 따른 분리막의 3000배 확대 배율에서의 주사 전자 현미경(SEM) 사진이다. 도 3으로부터 알 수 있다시피, 분리막의 코팅층에 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하고, 제1 유기 입자는 2차 입자이며, 제2 유기 입자는 1차 입자이고, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자는 무기 입자에 매립되어 코팅층 표면에 돌기를 형성한다. 상기 기재된 방법으로 측정한 후, L1 < L2를 얻을 수 있다.

[0111] 일부 실시예에 따르면, 분리막의 통기성, 횡방향 인장 강도(MD), 종방향 인장 강도(TD), 횡방향 파단 신율, 종방향 파단 신율은 모두 본 분야에 공지된 의미를 갖고, 본 분야에 공지된 방법으로 측정할 수 있다. 예를 들어, 모두 표준 GB/T 36363-2018을 참조하여 테스트할 수 있다.

[0112] 본원 발명은 분리막의 제조 방법을 더 제공하고, 이하의 단계를 포함한다.

[0113] (1) 기재를 제공하고;

[0114] (2) 코팅 슬러리를 제공하며, 상기 코팅 슬러리는 성분 재료 및 용매를 포함하고, 상기 성분 재료는 무기 입자 및 유기 입자를 포함하며, 상기 유기 입자는 제1 유기 입자를 포함하고;

[0115] (3) 단계(2)의 코팅 슬러리를 단계(1)의 기재의 적어도 일측에 코팅하여, 코팅층을 형성하며 건조시켜 상기 분리막을 얻고;

[0116] 여기서, 상기 분리막은 기재 및 상기 기재의 적어도 하나의 표면에 마련되는 코팅층을 포함하고; 상기 코팅층은 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 포함하며; 상기 제1 유기 입자 및 상기 제2 유기 입자는 상기 무기 입자에 매립되어 상기 코팅층 표면에 돌기를 형성하고; 상기 제1 유기 입자의 수평균 입경은 > 10 μm이며, 상기 제2 유기 입자의 수평균 입경은 2 μm-10 μm이다.

[0117] 도 4a에 도시된 바와 같이, 분리막은 기재(A) 및 코팅층(B)을 포함하고, 상기 코팅층(B)은 상기 기재(A)의 하나의 표면에만 마련된다.

[0118] 도 4b에 도시된 바와 같이, 분리막은 기재(A) 및 코팅층(B)을 포함하고, 상기 코팅층(B)은 상기 기재(A)의 두 개의 표면에 동시에 마련된다.

[0119] 본원 발명의 실시예에서, 상기 기재의 재질에 대해 특별히 한정하지 않고, 우수한 화학적 안정성 및 기계적 안정성을 갖는 임의의 공지된 기재를 선택할 수 있으며, 예를 들어 유리섬유, 부직포, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 중 한가지 또는 여러 가지이다. 상기 기재는 단층 필름일 수 있고, 다층 복합 필름일 수도 있다. 상기 기재가 다층 복합 필름일 경우, 각 층의 재료는 동일하거나, 상이할 수 있다.

[0120] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 용매는 탈이온수와 같은 물일 수 있다.

[0121] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 성분 재료는 다른 유기 화합물을 더 포함할 수 있고, 예를 들어, 내열성을 개선하는 중합체, 분산제, 습윤제, 다른 종류의 바인더를 더 포함할 수 있다. 여기서, 다른 유기 화합물은 건조된 코팅층에서 모두 비입자상태이다.

[0122] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 용매에 성분 재료를 넣고 균일하게 교반하여 코팅 슬러리를 얻는다.

[0123] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 제1 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 12% 이상을 차지하고; 예를 들어 12%-30%, 15%-30%, 15%-25%, 15%-20%, 16%-22%이다.

[0124] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 상기 제2 유기 입자의 첨가 질량은 상기 성분 재료의 총 건조 중량의 10% 이하를 차지하고, 예를 들어 2%-10%, 3%-7%, 3%-5%이다.

[0125] 적절한 함량의 유기 입자는 배터리 제조 과정에서 분리막과 배터리 와인딩툴(예를 들어 롤링핀) 또는 적층툴 사이에서 발생하는 정전기를 줄여, 양극과 음극에서 단락이 발생하는 확률을 효과적으로 줄임으로써, 배터리의 제조 수율을 향상시킬 수 있다.

[0126] 성분 재료가 고체 상태일 경우, 성분 재료의 건조 중량은 상기 성분 재료의 첨가 질량임을 유의해야 한다. 성분 재료가 현탁액, 유액 또는 용액일 경우, 성분 재료의 건조 중량은 상기 성분 재료의 첨가 질량과 상기 성분 재료의 고형분 함량의 곱이다. 상기 성분 재료의 총 건조 중량은 각 성분 재료의 건조 중량의 합이다.

[0127] 일부 실시형태에서, 단계(2)에서, 코팅 슬러리의 고형분 함량은 중량을 기준으로 28%-45%로 제어할 수 있고, 예를 들어, 30%-38%로 제어할 수 있다. 코팅 슬러리의 고형분 함량이 상기 범위 내에 있을 경우, 코팅층의 막 표면 문제 및 코팅 불균일 가능성을 효과적으로 줄임으로써, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0128] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 코팅층은 코팅기를 사용하여 수행된다.

[0129] 본원 발명의 실시예에서, 코팅기의 모델에 대해 특별히 한정하지 않고, 시판되고 있는 코팅기를 사용할 수 있다.

[0130] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 코팅은 전사 코팅, 스핀 스프레이, 딥 코팅 등 공정을 사용할 수 있고; 예를 들어 상기 코팅은 전사 코팅을 사용한다.

[0131] 일부 실시형태에서, 상기 코팅기는 그라비아 롤을 포함하고; 상기 그라비아 롤은 코팅 슬러리를 기재로 이송하기 위한 것이다.

[0132] 일부 실시형태에서, 상기 그라비아 롤의 줄수는 100 LPI-300 LPI이고, 예를 들어, 125 LPI-190 LPI(LPI는 줄/인치)일 수 있다. 그라비아 롤의 줄수가 상기 범위 내에 있을 경우, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 수량을 제어하도록 도움으로써, 분리막의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선한다.

[0133] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 코팅의 속도는 30 m/min-90 m/min로 제어할 수 있고, 예를 들어 50 m/min-70 m/min으로 제어할 수 있다. 코팅의 속도가 상기 범위 내에 있을 경우, 코팅층의 막 표면 문제를 효과적으로 줄이고, 코팅 불균일 가능성을 효과적으로 줄임으로써, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 개선할 수 있다.

[0134] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 코팅의 라인 속도 비율은 0.8-2.5로 제어할 수 있고, 예를 들어 0.8-1.5, 1.0-1.5일 수 있다.

[0135] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 건조 온도는 40℃-70℃일 수 있고, 예를 들어 50℃-60℃일 수 있다.

[0136] 일부 실시형태에서, 단계(3)에서, 상기 건조 시간은 10 s-120 s일 수 있고, 예를 들어 20 s-80 s, 20 s-40 s일 수 있다.

[0137] 상기 각 공정 파라미터를 소정 범위 내로 제어할 경우, 본원 발명의 분리막의 사용 성능을 보다 개선할 수 있다. 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 실제 생산 상황에 따라 상기 하나 또는 복수의 공정 파라미터를 선택적으로 조절할 수 있다.

[0138] 이차 전지의 성능을 보다 개선하기 위해, 상기 무기 입자 및 상기 유기 입자는 선택적으로 전술한 각 파라미터 조건 중 하나 또는 복수를 충족시킬 수도 있다. 여기서 더 반복하지 않는다.

[0139] 상기 기재, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자는 모두 시판되는 것이다.

[0140] 본원 발명의 분리막의 제조 방법에 있어서, 1회 코팅으로 코팅층을 제조하고, 분리막의 생산 공정을 크게 단순화시키는 동시에, 상기 방법으로 제조된 분리막을 배터리에 적용하여, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 효과적으로 개선할 수 있다.

[0141] [양극판]

[0142] 이차 전지에서, 상기 양극판은 일반적으로 양극 집전체 및 양극 집전체에 마련되는 양극 필름층을 포함하고, 상기 양극 필름층은 양극 활물질을 포함한다.

[0143] 상기 양극 집전체는 통상적인 금속 호일 또는 복합 집전체(금속 재료를 폴리머 기재에 마련하여 복합 집전체를 형성)를 사용할 수 있다. 예시로서, 양극 집전체는 알루미늄 호일을 사용할 수 있다.

[0144] 상기 양극 활물질의 구체적인 종류는 한정되지 않고, 이차 전지의 양극에 사용될 수 있는 본 분야에 알려진 활물질을 사용할 수 있으며, 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 실제 필요에 따라 선택할 수 있다.

[0145] 예시로서, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물, 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염 및 이들 각각의 변성 화

합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 리튬 전이금속 산화물의 예시는 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 산화물, 리튬 망간 코발트 산화물, 리튬 니켈 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물 및 이들의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 올리빈 구조의 리튬 함유 인산염의 예시는 인산철리튬, 인산철리튬과 탄소의 복합 재료, 인산망간리튬, 인산망간리튬과 탄소의 복합 재료, 인산철망간리튬, 인산철망간리튬과 탄소의 복합 재료 및 이들의 변성 화합물 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 이러한 재료는 모두 상업적으로 획득할 수 있다.

[0146] 일부 실시형태에서, 상기 각 재료의 변성 화합물은 재료에 대해 도핑 변성 및/또는 표면 피복 변성을 거칠 수 있다.

[0147] 상기 양극 필름층은 일반적으로 선택적으로 바인더, 도전제 및 기타 임의의 보조제를 포함할 수도 있다.

[0148] 예시로서, 도전제는 초전도 탄소, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본 도트, 탄소나노튜브, Super P(SP), 그래핀, 탄소나노섬유 중 한가지 또는 여러 가지일 수 있다.

[0149] 예시로서, 바인더는 스티렌-부타디엔(SBR), 수성 아크릴 수지(water-based acrylic resin), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 폴리아크릴산(PAA), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 폴리비닐 알코올(PVA) 및 폴리비닐 부티랄(PVB) 중 한가지 또는 여러 가지일 수 있다.

[0150] [음극판]

[0151] 이차 전지에서, 상기 음극판은 일반적으로 음극 집전체 및 음극 집전체에 마련되는 음극 필름층을 포함하고, 상기 음극 필름층은 음극 활물질을 포함한다.

[0152] 상기 음극 집전체는 통상적인 금속 호일 또는 복합 집전체(예를 들어 금속 재료를 폴리머 기재에 마련하여 복합 집전체를 형성)를 사용할 수 있다. 예시로서, 음극 집전체는 구리 호일을 사용할 수 있다.

[0153] 상기 음극 활물질의 구체적인 종류는 한정되지 않고, 이차 전지의 음극에 사용될 수 있는 본 분야에 알려진 활물질을 사용할 수 있으며, 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 실제 필요에 따라 선택할 수 있다. 예시로서, 상기 음극 활물질은 인조흑연, 천연흑연, 하드카본, 소프트카본, 실리콘계 재료 및 주석계 재료 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있지만 이에 한정되지 않는다. 상기 규소계 재료는 원소 규소, 규소 산화물(예를 들어 산화규소), 규소 탄소 복합물, 규소 질소 복합물, 규소 합금 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 상기 주석계 재료는 원소 주석, 주석 산화물, 주석 합금 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다. 이러한 재료는 모두 상업적으로 획득할 수 있다.

[0154] 일부 실시형태에서, 배터리의 에너지 밀도를 보다 향상시키기 위해, 상기 음극 활물질은 규소계 재료를 포함한다.

[0155] 상기 음극 필름층은 일반적으로 선택적으로 바인더, 도전제 및 기타 임의의 보조제를 포함할 수도 있다.

[0156] 예시로서, 도전제는 초전도 탄소, 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 케첸 블랙, 카본 도트, 탄소나노튜브, 그래핀, 탄소나노섬유 중 한가지 또는 여러 가지일 수 있다.

[0157] 예시로서, 바인더는 스티렌-부타디엔(SBR), 수성 아크릴 수지(water-based acrylic resin), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체(EVA), 폴리비닐 알코올(PVA) 및 폴리비닐 부티랄(PVB) 중 한가지 또는 여러 가지일 수 있다.

[0158] 예시로서, 다른 선택적인 보조제는 증점제 및 분산제(예를 들어 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스CMC-Na), PTC 서미스터 재료 등일 수 있다.

[0159] [전해액]

[0160] 이차 전지는 전해액을 포함할 수 있고, 전해액은 양극과 음극 사이에서 이온을 전달하는 역할을 한다. 상기 전해액은 전해질염 및 용매를 포함할 수 있다.

[0161] 예시로서, 전해질염은 육불화인산리튬($LiPF_6$), 사불화붕산리튬($LiBF_4$), 과염소산리튬($LiClO_4$), 육불화비산리튬($LiAsF_6$), 리튬 비스플루오로설폰이미드(LiFSI), 리튬 비스트리플루오로메탄설폰이미드(LiTFSI), 리튬 트리플루오로메탄설포네이트(LiTFS), 리튬 디플루오로옥살레이트 보레이트(LiDFOB), 리튬 디옥살레이트 보레이트

(LiBOB), 리튬 디플루오로포스페이트($LiPO_2F_2$), 리튬 디플루오로비스옥살레이트 포스페이트(LiDFOP) 및 리튬 테트라플루오로옥살레이트 포스페이트(LiTFOP) 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0162] 예시로서, 상기 용매는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 메틸 포르메이트(MF), 메틸 아세테이트(MA), 에틸 아세테이트(EA), 프로필 아세테이트(PA), 메틸 프로피오네이트(MP), 에틸 프로피오네이트(EP), 프로필 프로피오네이트(PP), 메틸 부티레이트(MB), 에틸 부티레이트(EB), 1,4-부티로락톤(GBL), 설포란(SF), 디메틸설폰(MSM), 메틸에틸설폰(EMS) 및 디에틸설폰(ESE) 중 한가지 또는 여러 가지로부터 선택될 수 있다.

[0163] 일부 실시형태에서, 전해액은 첨가제를 더 포함한다. 예를 들어 첨가제는 음극 막형성 첨가제를 포함할 수 있고, 양극 막형성 첨가제를 포함할 수 있으며, 예컨대 배터리 과충전 성능을 개선하는 첨가제, 배터리 고온 성능을 개선하는 첨가제, 배터리 저온 성능을 개선하는 첨가제와 같은 배터리의 특정 성능을 개선할 수 있는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0164] 일부 실시형태에서, 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지일 수 있다.

[0165] 본원 발명의 실시예는 이차 전지의 형상에 대해 특별히 한정하지 않고, 원통형, 직사각형 또는 기타 형상일 수 있다. 도 5는 예시적인 직사각형 구조의 이차 전지(5)이다.

[0166] 일부 실시예에서, 이차 전지는 외부 패키지를 포함할 수 있다. 상기 외부 패키지는 양극판, 음극판 및 전해질을 패키징하기 위한 것이다.

[0167] 일부 실시예에서, 도 6을 참조하면, 외부 패키지는 하우징(51) 및 커버판(53)을 포함할 수 있다. 여기서, 하우징(51)은 바닥판 및 바닥판에 연결된 측판을 포함할 수 있고, 바닥판 및 측판은 둘러싸서 수용 캐비티를 형성한다. 하우징(51)은 수용 캐비티와 연통되는 개구를 갖고, 커버판(53)은 상기 수용 캐비티를 폐쇄하도록 상기 개구를 덮을 수 있다.

[0168] 양극판, 음극판 및 분리막은 와인딩 공정 또는 적층 공정을 거쳐 전극 어셈블리(52)를 형성할 수 있다. 전극 어셈블리(52)는 상기 수용 캐비티에 패키징된다. 전해질은 전해액을 사용할 수 있고, 전해액은 전극 어셈블리(52)에 침윤된다. 이차 전지(5)에 포함되는 전극 어셈블리(52)의 수량은 하나 또는 복수일 수 있고, 필요에 따라 조절될 수 있다.

[0169] 일부 실시예에서, 이차 전지의 외부 패키지는 경질 플라스틱 케이스, 알루미늄 케이스, 스틸 케이스와 같은 경질 케이스일 수 있다. 이차 전지의 외부 패키지는 파우치형 소프트 패키지와 같은 소프트 패키지일 수도 있다. 소프트 패키지의 재질은 플라스틱일 수 있고, 예를 들어 폴리프로필렌(PP), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT), 폴리부틸렌 숙시네이트(PBS) 중 한가지 또는 여러 가지를 포함할 수 있다.

[0170] 일부 실시예에서, 이차 전지는 배터리 모듈로 조립될 수 있고, 배터리 모듈에 포함되는 이차 전지의 수량은 복수개일 수 있으며, 구체적인 수량은 배터리 모듈의 응용 및 용량에 따라 조절될 수 있다.

[0171] 도 7은 예시적인 배터리 모듈(4)이다. 도 7을 참조하면, 배터리 모듈(4)에서, 복수의 이차 전지(5)는 배터리 모듈(4)의 길이방향을 따라 순차적으로 배열되어 마련될 수 있다. 물론, 다른 임의의 방식에 따라 배열할 수도 있다. 나아가 체결부재를 통해 상기 복수의 이차 전지(5)를 고정시킬 수 있다.

[0172] 선택적으로, 배터리 모듈(4)은 수용 공간을 갖는 하우징을 더 포함할 수 있고, 복수의 이차 전지(5)는 상기 수용 공간에 수용된다.

[0173] 일부 실시예에서, 상기 배터리 모듈은 배터리 팩으로 조립될 수도 있고, 배터리 팩에 포함되는 배터리 모듈의 수량은 배터리 팩의 응용 및 용량에 따라 조절될 수 있다.

[0174] 도 8 및 도 9는 예시적인 배터리 팩(1)이다. 도 8 및 도 9를 참조하면, 배터리 팩(1)은 배터리 케이스 및 배터리 케이스에 마련되는 복수의 배터리 모듈(4)을 포함할 수 있다. 배터리 케이스는 상부 케이스 바디(2) 및 하부 케이스 바디(3)를 포함하고, 상부 케이스 바디(2)는 하부 케이스 바디(3)에 커버 설치될 수 있으며, 배터리 모듈(4)을 수용하기 위한 폐쇄 공간을 형성한다. 복수의 배터리 모듈(4)은 임의의 방식에 따라 배터리 케이스에 배열될 수 있다.

[0175] 장치

[0176] 본원 발명은 상기 이차 전지, 배터리 모듈, 또는 배터리 팩 중 적어도 하나를 포함하는 장치를 더 제공한다. 상기 이차 전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩은 상기 장치의 전원으로 사용될 수 있고, 상기 장치의 에너지 저장 유닛으로 사용될 수 있다. 상기 장치는 모바일 기기(예를 들어 휴대폰, 랩톱 등), 전기 자동차(예를 들어 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 플러그인 하이브리드 자동차, 전기 자전거, 전기 스쿠터, 전기 골프 카트, 전기 트럭 등), 전기 기차, 선박 및 위성, 에너지 저장 시스템 등일 수 있지만 이에 한정되지 않는다.

[0177] 상기 장치는 사용 요구 사항에 따라 이차 전지, 배터리 모듈 또는 배터리 팩을 선택할 수 있다.

[0178] 도 10은 예시적인 장치이다. 상기 장치는 순수 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차, 또는 플러그인 하이브리드 자동차 등이다. 이차 전지의 고전력 및 고에너지 밀도에 대한 상기 장치의 요구 사항을 충족시키기 위해, 배터리 팩 또는 배터리 모듈을 사용할 수 있다.

[0179] 다른 예시적인 장치는 휴대폰, 태블릿 컴퓨터, 랩톱 컴퓨터 등일 수 있다. 상기 장치는 일반적으로 얇고 가벼운 것이 요구되고, 이차 전지를 전원으로 사용할 수 있다.

[0180] 이하 실시예를 결부하여 본원 발명의 유리한 효과를 추가로 설명한다.

[0181] **실시예**

[0182] 본원 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제, 기술적 해결수단 및 유리한 효과를 보다 명확하게 하기 위하여, 이하 실시예 및 첨부 도면을 결부하여 본원 발명을 보다 상세하게 설명한다. 설명되는 실시예는 단지 본원 발명의 일부 실시예일 뿐, 모든 실시예가 아닌 것은 명백하다. 이하 적어도 하나의 예시적인 실시예에 대한 설명은 실제적으로 예시적이고, 본원 발명 및 이의 적용을 제한하려는 의도가 아니다. 본원 발명의 실시예에 기반하여, 본 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 진보성 창출에 힘쓰지 않은 전제 하에서 얻을 수 있는 모든 다른 실시예는 모두 본원 발명의 보호 범위에 속한다.

[0183] **가. 분리막의 제조**

[0184] 분리막1:

[0185] (1) PE 기재를 제공하고, 예를 들어, 기재의 두께는 7 μm이며, 공극률은 40%이고;

[0186] (2) 코팅 슬러리를 조제한다. 무기 입자 산화알루미늄(Al_2O_3), 제1 유기 입자 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(수평균 분자량은 550000), 제2 유기 입자 스티렌-비닐 아세테이트-피롤리돈 공중합체(수평균 분자량은 80000), 분산제 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC-Na), 습윤제 유기 실리콘 변성 폴리에테르를 70 : 20 : 8 : 1 : 1의 건조 중량비에 따라 적정량의 용매 탈이온수에 균일하게 혼합하여, 고형분 함량이 38%(중량 기준)인 코팅 슬러리를 얻는다. 여기서, 무기 입자 산화알루미늄(Al_2O_3)의 체적 평균 입경(Dv50)은 1 μm이고, 제1 유기 입자는 2차 입자이며 수평균 입경은 15 μm이고, 제2 유기 입자는 1차 입자이며 수평균 입경은 2 μm이다.

[0187] (3) 단계(2)에서 조제된 코팅 슬러리를 코팅기로 PE 기재의 2개의 표면에 코팅하고, 건조, 슬리팅 공정을 거쳐, 분리막 1을 얻는다. 여기서, 코팅기의 그라비아 롤의 줄수는 125 LPI이고, 코팅의 속도는 50 m/min이며, 코팅의 라인 속도 비율은 1.15이고, 건조 온도는 50℃이며, 건조 시간은 25 s이고; 단위 면적당 분리막의 일면 코팅층 중량은 2.3 g/m^2이다.

[0188] 실시예에 사용된 재료는 모두 상업적으로 획득할 수 있다. 예를 들어,

[0189] 기재는 Shanghai Enjie New Materials Co., Ltd.에서 구입할 수 있다.

[0190] 무기 입자는 Estone Materials Technology Co., Ltd.에서 구입할 수 있다.

[0191] 제1 유기 입자는 Arkema (Changshu) Chemical Co., Ltd.에서 구입할 수 있다.

[0192] 제2 유기 입자는 Sichuan Indile Technology Co., Ltd.에서 구입할 수 있다.

[0193] 분산제는 Changshu Wealthy Science and Technology Co., Ltd.에서 구입할 수 있다.

[0194] 습윤제는 Dow Chemical Company에서 구입할 수 있다.

[0195] 분리막 2-31과 분리막 1의 제조 방법은 유사하나, 차이점은 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 물질 종류, 및 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 수평균 입경은 조절한 것이고, 상세한 내용은 표 1을 구체적으로 참조한다.

[0196] **나. 배터리의 제조**

[0197] 실시예 1

[0198] 1. 양극판의 제조

[0199] 양극 활물질 $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$(NCM523), 도전제 카본 블랙(Super P), 바인더 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 96.2 : 2.7 : 1.1의 질량비에 따라 적정량의 용매 N-메틸피롤리돈(NMP)에서 균일하게 혼합하여, 양극 슬러리를 얻고, 양극 슬러리를 양극 집전체 알루미늄 호일에 코팅하며, 건조, 냉각 압착, 슬리팅, 절단 공정을 거쳐 양극판을 얻는다. 양극의 표면밀도는 0.207 mg/mm^2이고, 다짐밀도는 3.5 g/cm^3이다.

[0200] 2. 음극판의 제조

[0201] 음극 활물질 인조흑연, 도전제 카본 블랙(Super P), 바인더 스티렌-부타디엔(SBR) 및 나트륨 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC-Na)를 96.4 : 0.7 : 1.8 : 1.1의 질량비에 따라 적정량의 용매 탈이온수에 균일하게 혼합하여, 음극 슬러리를 얻고, 음극 슬러리를 음극 집전체 구리 호일에 코팅하며, 건조, 냉각 압착, 슬리팅, 절단 공정을 거쳐, 음극판을 얻는다. 음극 표면밀도는 0.126 mg/mm^2이고, 다짐밀도는 1.7 g/cm^3이다.

[0202] 3. 분리막

[0203] 분리막은 상기에서 제조한 분리막 1을 사용한다.

[0204] 4. 전해액의 제조

[0205] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트(EMC)를 30 : 70의 질량비에 따라 혼합하여, 유기 용매를 얻고, 충분히 건조된 전해질염 $LiPF_6$을 상기 혼합 용매에 용해시키며, 전해질염의 농도는 1.0 mol/L이고, 균일하게 혼합한 후 전해액을 얻는다.

[0206] 5. 이차 전지의 제조

[0207] 양극판, 분리막, 음극판을 순차적으로 적층하여, 분리막이 양극판, 음극판 사이에 놓여 격리시키는 역할을 하도록 한 후, 와인딩하여 전극 어셈블리를 얻고; 전극 어셈블리를 외부 패키지에 넣으며, 상기에서 제조한 전해액을 건조된 이차 전지에 주입하고, 진공 포장, 정치, 화학 형성, 성형 등 공정을 거쳐, 이차 전지를 획득한다.

[0208] 실시예 2-25 및 비교예 1-6의 이차 전지는 실시예 1의 이차 전지의 제조 방법과 유사하나, 차이점은 상이한 분리막을 사용한 것이고, 상세한 내용은 표 1을 구체적으로 참조한다.

[0209] **다. 배터리 성능 테스트**

[0210] 1.25℃ 사이클 성능

[0211] 25℃에서, 실시예 및 비교예에서 제조된 이차 전지를 1 C배율의 정전류로 충전 차단 전압이 4.2 V가 될 때까지 충전한 후, 전류가 ≤ 0.05C가 될 때까지 정전압으로 충전하고, 30분 동안 방치하며, 0.33C배율의 정전류로 방전 차단 전압이 2.8 V가 될 때까지 방전하고, 30분 동안 방치하며, 이때의 배터리 용량을 C0로 표시한다. 이 방법에 따라 배터리를 1500회 사이클 충방전하고, 1500회 사이클 후의 배터리 용량을 C1로 표시한다.

[0212] 25℃에서의 배터리의 사이클 용량 유지율 = C1/C0 X 100%

[0213] 2. 45℃ 사이클 성능

[0214] 45℃에서, 실시예 및 비교예에서 제조된한 이차 전지를 1 C배율의 정전류로 충전 차단 전압이 4.2V가 될 때까지 충전한 후, 전류가 ≤ 0.05C가 될 때까지 정전압으로 충전하고, 30분 동안 정치하며, 0.33C배율 정전류로 방전 차단 전압이 2.8 V가 될 때까지 방전하고, 30분 동안 정치하며, 이때의 배터리 용량을 C0으로 기록한다. 이 방법에 따라 배터리를 1500회 사이클 충방전하고, 이때의 배터리 용량을 C1로 표시한다.

[0215] 45℃에서의 배터리의 사이클 용량 유지율 = C1/C0 X 100%

[0216] 3. 열 확산 성능

[0217] 25℃에서, 실시예 및 비교예에서 제조된 이차 전지를 1C배율의 정전류로 충전 차단 전압이 4.2 V가 될 때까지 충전한 후, 전류가 ≤ 0.05C가 될 때까지 정전압으로 충전하고, 10분 동안 정치한 후; 배터리 표면에 금속 가열판을 밀착시키며, 배터리가 가열판을 접촉하지 않는 위치에 클램프로 배터리를 조이고, 클램프와 배터리 사이에 3 mm 단열 패드를 추가하며, 배터리 열폭주가 발생할 때까지 200℃의 일정한 온도로 가열하고; 배터리 열폭주가 발생한 시간을 표시한다.

[0218] 표 1은 측정된 각 실시예 및 비교예의 배터리 성능을 보여준다.

표 1

[0219] 표 1

순번		제1 유기 입자 종류	제1 유기 입자의 수평균 입경(μm)	제2 유기 입자 종류	제2 유기 입자의 수평균 입경(μm)	제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 입경비	사이클 성능(%)		안전 성능 확인 시간(s)
							25℃ 성능 유지율(%)	45℃ 성능 유지율(%)	
실시예 1	분리막 1	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	2.0	7.5	80	80	560
실시예 2	분리막 2	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	3.0	5.0	80	82	563
실시예 3	분리막 3	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	3.5	4.3	81	83	570
실시예 4	분리막 4	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.2	3.6	85	87	595
실시예 5	분리막 5	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	3.1	86	89	605
실시예 6	분리막 6	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	5.8	2.6	83	85	590
실시예 7	분리막 7	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	6.5	2.3	82	83	580
실시예 8	분리막 8	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	7.0	2.1	80	80	564
실시예 9	분리막 9	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	10.0	1.5	75	78	462
실시예 10	분리막 10	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	10.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	2.1	78	78	441
실시예 11	분리막 11	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	12.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	2.5	79	79	420
실시예 12	분리막 12	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	13.5	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	2.8	82	81	450
실시예 13	분리막 13	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	16.5	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	3.4	85	87	599
실시예 14	분리막 14	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	18.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	3.8	85	87	584
실시예	분리막	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	20.2	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸	4.8	4.2	84	85	583

15	15			아크릴레이트-스티렌 공중합체				
실시예 16	분리막 16	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	22.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	4.6	85	86	580
실시예 17	분리막 17	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	25.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	5.2	82	82	575
실시예 18	분리막 18	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	27.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	5.6	69	75	414
실시예 19	분리막 19	폴리에틸렌	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	3.1	81	84	586
실시예 20	분리막 20	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	3.1	83	85	592
실시예 21	분리막 21	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	스티렌-비닐 아세테이트 공중합체	4.8	3.1	76	78	575
실시예 22	분리막 22	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	스티렌-비닐 아세테이트-과염리돈 공중합체	4.8	3.1	82	83	590
실시예 23	분리막 23	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	스티렌-비닐 아세테이트-과염리돈 공중합체	2.0	7.5	73	75	550
실시예 24	분리막 24	폴리에틸렌	15.0	스티렌-비닐 아세테이트-과염리돈 공중합체	4.8	3.1	80	82	574
실시예 25	분리막 25	폴리테트라플루오로에틸렌	15.0	스티렌-비닐 아세테이트-과염리돈 공중합체	4.8	3.1	81	83	587
비교예 1	분리막 26	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	1.0	/	/	/	45	49	250
비교예 2	분리막 27	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	1.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	1.0	1.0	56	58	289
비교예 3	분리막 28	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	7.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	4.8	1.5	60	65	418
비교예 4	분리막 29	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	15.0	스티렌-비닐 아세테이트-과염리돈 공중합체	1.0	15.0	64	70	370
비교예 5	분리막 30	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	10.0	/	/	/	50	55	258
비교예 6	분리막 31	비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체	10.0	부틸 메타크릴레이트-이소옥틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체	1.0	10.0	62	68	300

[0220]

[0221] 표 1로부터 알 수 있다시피, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 수평균 입경이 본원 발명에서 한정하는 범위 내에 있도록 하여, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 현저하게 개선할 수 있다. 특히, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 수평균 입경, 수평균 입경 비율 또는 물질 종류를 보다 최적화하여, 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 이에 반해, 제1 유기 입자만 사용한 비교예 1, 5는 사이클 성능 및 안전 성능은 모두 본원 발명의 실시예 1-25에 비해 떨어지고; 비교예 2-4, 6은 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자를 동시에 사용하였지만, 제1 유기 입자의 수평균 입경 및 제2 유기 입자의 수평균 입경 중 적어도 하나는 본원 발명에서 한정하는 범위에 있지 않으며, 그 사이클 성능 및 안전 성능은 비교예 1, 5보다 약간 우수하지만, 본원 발명의 실시예 1-25와 동등한 정도의 개선을 달성할 수 없다.

[0222] 발명자는 또한 본원 발명의 범위 내의 무기 입자, 제1 유기 입자 및 제2 유기 입자의 기타 사용량 및 재질, 기타 기재, 기타 코팅 공정 파라미터 및 기타 건조 조건으로 실험을 수행하였고, 실시예 1-25와 유사한 배터리의 사이클 성능 및 안전 성능을 개선하는 효과를 획득하였다.

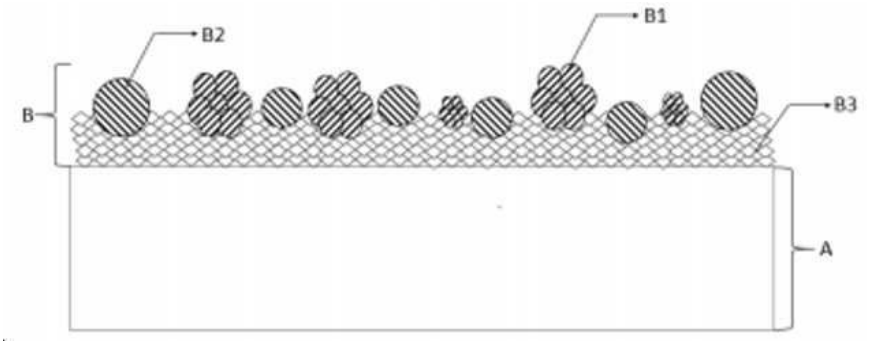
[0223] 이상은 단지 본원 발명의 구체적인 실시형태이고, 본원 발명의 보호 범위는 이에 한정되지 않으며, 본 기술분야를 숙지하는 통상의 기술자는 본원 발명에 개시된 기술적 범위 내에서, 다양한 등가 보정 또는 대체를 용이하게 생각해 낼 수 있고, 이러한 보정 또는 대체는 모두 본원 발명의 보호 범위 내에 포함되어야 한다. 따라서, 본원 발명의 보호 범위는 청구범위의 보호 범위를 따라야 한다.

부호의 설명

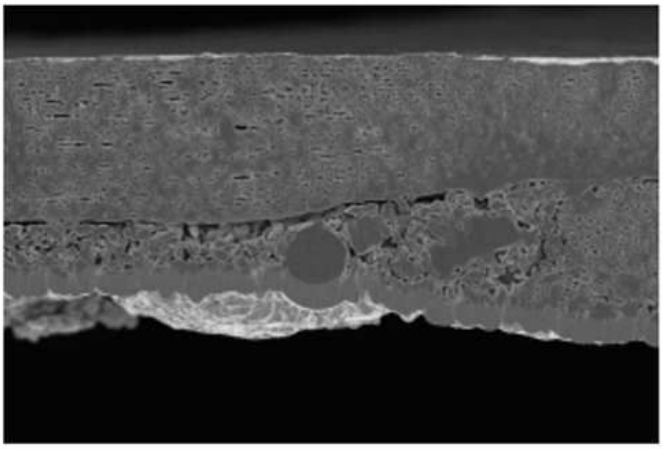
[0224] 1-배터리 팩, 2-상부 케이스 바디, 3-하부 케이스 바디, 4-배터리 모듈, 5-이차 전지, 51-하우징, 52-전극 어셈블리, 53-커버판.

도면

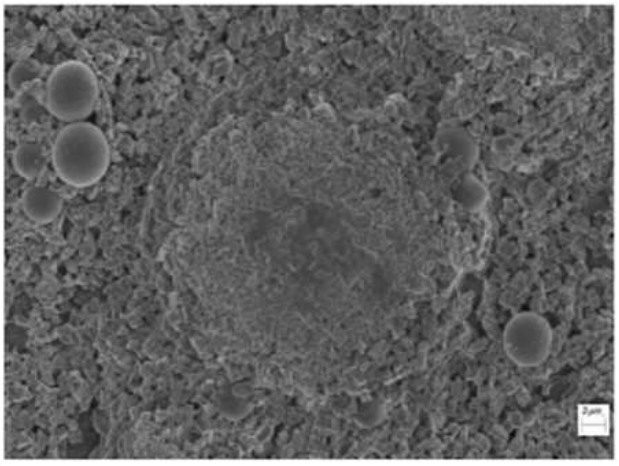
도면1



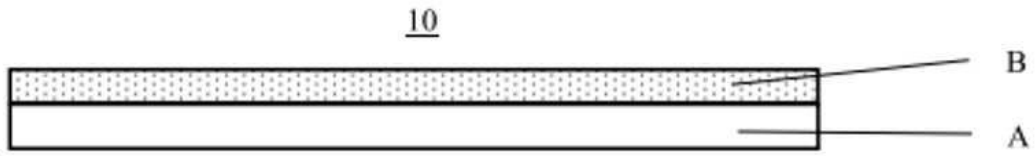
도면2



도면3

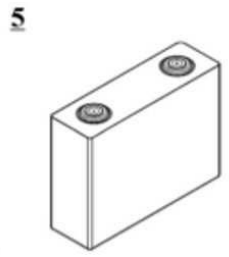


도면4a

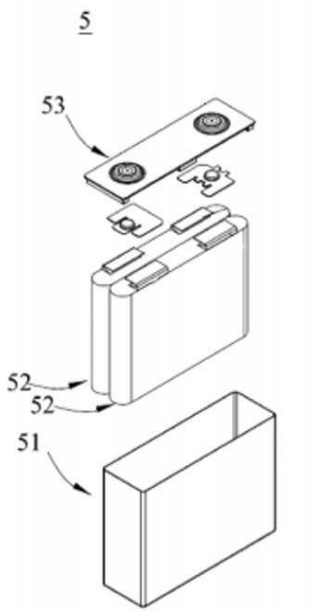


도면4b

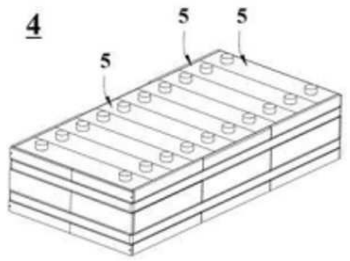
도면5



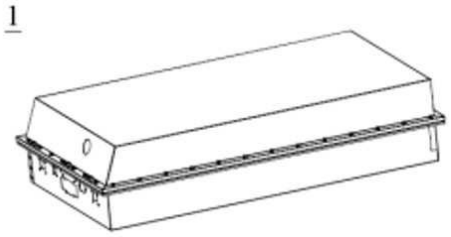
도면6



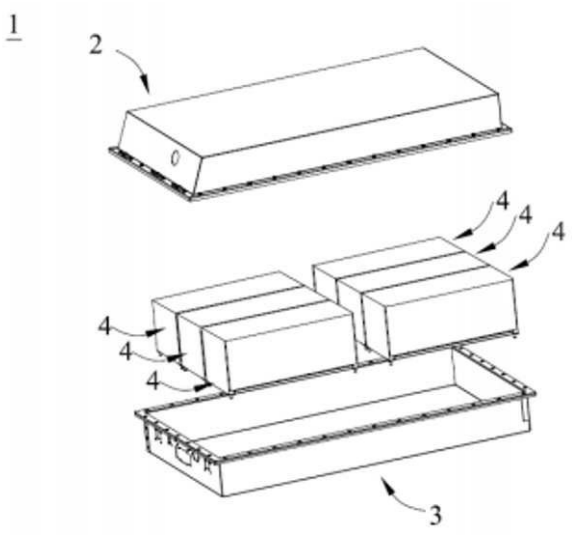
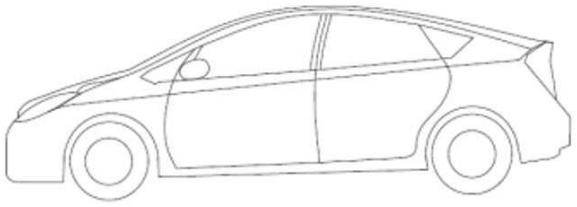
도면7



도면8



도면9



도면10