

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2024년 1월 11일 (11.01.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/010413 A1

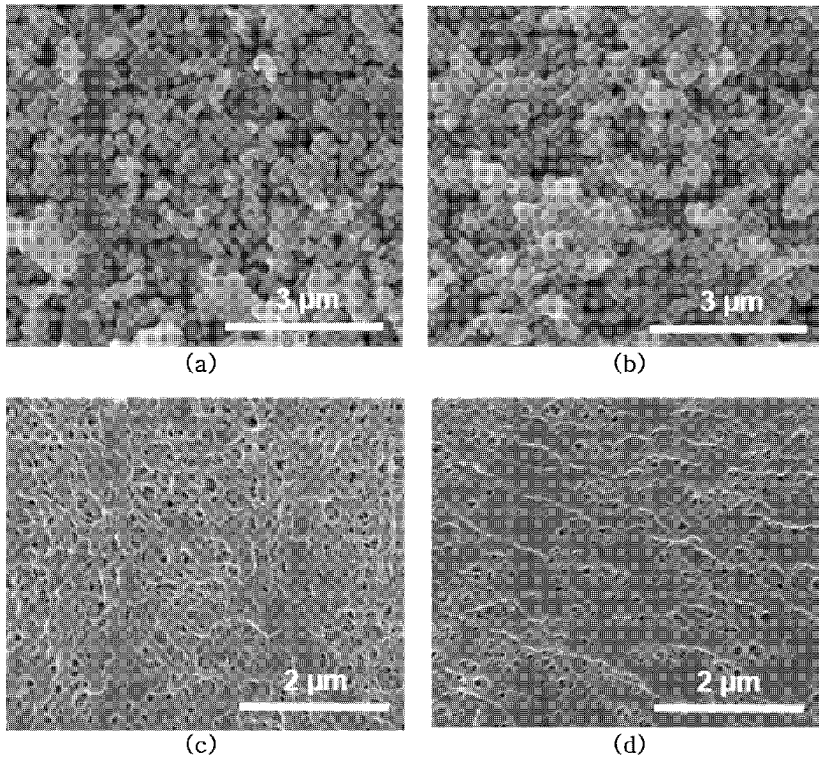
- (51) 국제특허분류:  
H01M 50/451 (2021.01) B32B 37/06 (2006.01)  
H01M 50/443 (2021.01) B32B 37/10 (2006.01)  
H01M 50/46 (2021.01) B32B 27/08 (2006.01)  
H01M 50/491 (2021.01) B32B 27/18 (2006.01)  
B05D 1/04 (2006.01) B32B 27/36 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/009638
- (22) 국제출원일: 2023년 7월 7일 (07.07.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2022-0083685 2022년 7월 7일 (07.07.2022) KR  
10-2022-0107931 2022년 8월 26일 (26.08.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR). 연세대학교

산학협력단 (UIF (UNIVERSITY INDUSTRY FOUNDATION), YONSEI UNIVERSITY) [KR/KR]; 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR).

- (72) 발명자: 신진영 (SHIN, Jin Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 이상영 (LEE, Sang Young); 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR). 성동욱 (SUNG, Dong Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김지은 (KIM, Ji Eun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 정소미 (JEONG, So Mi); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 이용혁 (LEE, Yong Hyeok); 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR). 서지영 (SEO, Ji Young); 03722 서울특별시 서대문구 연세로 50, Seoul (KR). 배동훈 (BAE, Dong Hun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 방지현 (BANG, Ji Hyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICES AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME SEPARATOR

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 상기 분리막의 제조 방법



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a separator for an electrochemical device comprising a silicon-based negative electrode, the method comprising a step of forming a free-standing porous separator by simultaneously electrospinning a first spinning solution comprising a polymer binder and a second spinning solution comprising inorganic particles, in which, by making the flow rate of the second spinning solution greater than the flow rate of the first spinning solution, a separator with compression resistance against expansion of the silicon-based negative electrode during charging and discharging can be manufactured.

WO 2024/010413 A1

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

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

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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를  
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 본 발명은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막 제조 방법으로서, 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액 및 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제2 방사액의 유량은 상기 제1 방사액의 유량보다 많도록 하여, 충방전시 실리콘계 음극의 팽창에 대해 내압축성을 갖는 분리막을 제조할 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 상기 분리막의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 2022년 7월 7일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제 10-2022-0083685호 및 2022년 8월 26일에 한국특허청에 제출된 한국 특허출원 제 10-2022-0107931호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.
- [2] 본 발명은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막을 제조하는 방법과, 이에 따라 제조된 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.

### 배경기술

- [3] 전기화학소자는 전기화학 반응을 이용하여 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 것으로, 최근에는 에너지 밀도와 전압이 높고, 사이클 수명이 길며 다양한 분야에 사용 가능한 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다.
- [4] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막으로 제조되는 전극조립체를 포함할 수 있고, 상기 전극조립체가 전해액과 함께 케이스에 수납되어 제조될 수 있다. 양극은 리튬 이온을 제공할 수 있으며, 리튬 이온은 다공성 소재로 이루어지는 분리막을 통과하여 음극으로 이동할 수 있다. 음극은 전기화학 반응 전위가 리튬 금속에 가깝고, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 것이 바람직하다. 흑연과 같은 탄소계 활물질을 포함하는 음극은 리튬 이온의 삽입과 탈리에 따른 결정 구조의 변화가 적어 안정적이고, 우수한 사이클 수명을 나타내는 장점이 있다.
- [5] 최근에는 전기자동차와 에너지 저장 장치와 같이 더 큰 용량과 더 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차 전지에 대한 수요가 증가하면서, 탄소계 활물질보다 용량이 더 높은 실리콘 등을 사용하는 비탄소계 활물질에 대한 개발이 이루어지고 있다. 그러나, 실리콘계 음극을 포함하는 리튬 이차 전지의 충전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하기 때문에 충방전을 반복함에 따라 분리막이 변형될 수 있으며, 분리막의 변형이나 손상은 리튬 이차 전지의 절연 불량이나 수명 퇴화로 이어질 수 있다.
- [6] 따라서, 실리콘계 음극을 사용하는 전기화학소자에서 음극의 팽창에도 변형이 유발되지 않는 내압축성을 갖는 분리막에 대한 연구가 이루어지고 있다.

### 발명의 상세한 설명

#### 기술적 과제

- [7] 본 발명은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자에서, 충전시 팽창하는 음극에 의해 압축되더라도 변형되거나 손상되지 않는 구조의 분리막과 상기 분리막의 제조 방법 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [8] 또한, 본 발명은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자가 고온에 노출되는 경우 전극의 단락을 방지할 수 있는 구조의 분리막과 상기 분리막의 제조 방법 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 측면은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막으로서, 상기 분리막은, 폴리올레핀 기재를 포함하지 않는 프리스탠딩 다공성 분리막이며, 고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함하되, 상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 상기 고분자 바인더의 함량보다 큰 것인 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [10] 상기 분리막은, 상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자를 60 내지 95 중량%로 포함할 수 있다.
- [11] 상기 분리막은, 15 내지 45  $\mu\text{m}$ 의 두께를 만족하고, 하기 식 1로 정의되는 값이 1 내지 18%일 수 있다:
- [12] [식 1]
- [13]  $(T1 - T2) / T1 \times 100$
- [14] 상기 식 1에서,
- [15] 상기 T1은 상기 분리막의 초기 두께이고,
- [16] 상기 T2는 상기 분리막을 면 압연기에서 5.2MPa, 70°C로 10초 동안 누른 후의 두께를 의미한다.
- [17] 상기 분리막은, 상기 분리막의 적어도 일면에 형성되는 제2 층을 더 포함하며, 상기 제2 층은, 상기 고분자 바인더와 상이한 고분자 수지를 포함하며, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것일 수 있다.
- [18] 상기 분리막은, 10 내지 45  $\mu\text{m}$ 의 두께를 만족하고, 80°C 7.8 MPa의 압력으로 10초 동안 가압하였을 때 통기도 변화율이 100% 미만일 수 있다.
- [19] 본 발명의 다른 일 측면은 양극, 실리콘계 음극, 및 상기 양극 및 상기 실리콘계 음극 사이에 위치하는, 상기 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.
- [20] 상기 실리콘계 음극은, Si, SiO<sub>x</sub> (0 < x < 2), SiC 및 Si 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다.
- [21] 본 발명의 또 다른 일 측면은 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막 제조 방법으로서, 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액 및 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 프리스탠딩(freestanding) 다공성 분리막을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제2 방사액의 유량은 상기 제1 방사액의 유량보다 많은 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [22] 상기 무기물 입자는, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, ZnO, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT), HfO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>,

SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZnSn(OH)<sub>6</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

- [23] 상기 고분자 바인더는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리아라미드 및 폴리스티렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [24] 상기 프리스탠딩 다공성 분리막을 형성하는 단계는, 상기 제1 방사액 및 상기 제2 방사액을 1:8 내지 1:100의 유량 비율로 전기 방사하는 것일 수 있다.
- [25] 상기 전기화학소자용 분리막의 제조 방법은, 상기 형성된 프리스탠딩 다공성 분리막을 25 내지 60°C에서 가압하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [26] 상기 전기화학소자용 분리막의 제조 방법은, 상기 다공성 분리막의 적어도 일면에 고분자 수지를 포함하는 제3 방사액을 전기 방사하여 제2 층을 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것일 수 있다.
- [27] 상기 제2 층은 상기 다공성 분리막에 배치되고, 압연되어 형성될 수 있다.
- [28] 상기 압연은 상기 고분자 수지의 용점보다 낮은 온도로 수행될 수 있다.
- [29] 상기 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.

### 발명의 효과

- [30] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 15 내지 45  $\mu\text{m}$ 의 두께를 만족하고, 상기 식 1로 정의되는 값이 1 내지 18% 이하이며, 압축 후 저항 상승률이 50% 이하인 것으로, 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 팽창에 따라 분리막이 압축되는 경우에도 분리막이 변형되거나 손상되지 않는다.
- [31] 또한, 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 분리막 대비 용점이 낮은 제2 층을 더 포함하여, 상기 전기화학소자가 고온에 노출되는 경우 상기 제2 층의 기공이 폐쇄되도록 하여 전극의 단락을 방지할 수 있다.
- [32] 따라서, 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자는 실리콘계 음극의 사용에 따라 향상된 용량 및 에너지 밀도를 제공함과 동시에, 안정적인 사이클 특성을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명의 실험예 2에서 실시예 1 및 비교예 3에 따른 파우치 셀의 충방전 사이클에 따른 충방전 효율(Coulombic efficiency)을 나타낸 그래프이다.
- [34] 도 2는 본 발명의 실험예 2에서 실시예 1 및 비교예 3에 따른 파우치 셀의 충방전 사이클에 따른 면적 용량(Areal capacity)을 나타낸 그래프이다.

- [35] 도 3은 본 발명의 실험예 3에서 제조예 1 및 비교예 3에 따른 분리막의 압축 전후 두께를 나타낸 그래프이다.
- [36] 도 4는 본 발명의 실험예 3에서 (a) 제조예 1에 따른 분리막의 이온 전도도와 (b) 비교예 3에 따른 분리막의 이온 전도도를 나타낸 그래프이다.
- [37] 도 5는 본 발명의 실험예 3에서 (a) 제조예 1에 따른 분리막의 가압 전 SEM 이미지, (b) 제조예 1에 따른 분리막의 가압 후 SEM 이미지, (c) 비교예 3에 따른 분리막의 가압 전 SEM 이미지, (d) 비교예 3에 따른 분리막의 가압 후 SEM 이미지이다.
- [38] 도 6은 본 발명의 실험예에서 제조예 5 내지 7에 따른 분리막의 압축 전후 통기도를 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [39] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [40] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.
- [41] 본 명세서에 사용된 "약", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [42] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.
- [43] 본 명세서에 사용된 "입경"은 다른 특별한 기재가 없는 한 입경에 따른 입자 개수 누적 분포에서 50%에 해당하는 입경인 D50을 의미한다.
- [44] 본 명세서에 사용된 "분자량"은 다른 특별한 기재가 없는 한 중량 평균 분자량 (Mw)을 의미하며, 중량 평균 분자량은 단분산 폴리스티렌 중합체를 표준 물질로 하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량에 해당한다.
- [45] 본 발명의 일 실시예는 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막 제조 방법으로서, 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액 및 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.
- [46] 종래의 다공성 분리막은 다공성 기재의 적어도 일면에 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 코팅층을 형성하는 것으로, 상기 다공성 기재는 건식 또는 습식 공정을 통해 제조한 폴리올레핀 기재나 부직포를 사용하였다. 상기 프리스텐딩 다공성 분리막은 상기와 같은 다공성 기재 없이, 무기물 입자와 고분자 바인더를 이용하여 기공 구조가 형성된 분리막을 의미한다. 다공성 기재를 포함하지

않는 분리막은 무기물 입자와 고분자 바인더만으로 그 외형을 형성함에 따라 외력에 취약하고 내압축성이 낮을 수 있다.

- [47] 본 발명의 일 실시예는 폴리올레핀 기재의 사용 없이 바인더 대비 무기물 입자의 함량을 높게 구성하여 우수한 내압축성을 갖는 프리스텐딩 다공성 분리막을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시예는 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계에서 상기 제2 방사액의 유량이 상기 제1 방사액의 유량보다 많은 것이다.
- [48] 내압축성은 분리막을 일정한 조건에서 가압하기 전후의 저항 상승률이나 두께 비율로 나타낼 수 있다. 내압축성이 우수하다는 것은 내압축성이 낮아 분리막을 가압하더라도 원래의 기공 구조를 유지하여 리튬 이온이 원활하게 이동할 수 있음을 의미한다. 또한, 내압축성이 우수하다는 것은 외력에 대한 내구도가 우수하여 분리막의 변형이나 손상이 최소화되거나 일어나지 않는 것을 의미한다.
- [49] 본 발명의 일 실시예는 프리스텐딩 다공성 분리막을 전기 방사로 제조함으로써, 다이 코팅, 바 코팅, 딥 코팅, 롤 코팅 등 다른 제조 방법 대비 상대적으로 적은 함량의 고분자 바인더를 사용할 수 있다. 이를 통해, 고분자 바인더의 함량은 줄이고, 상대적으로 높은 무기물 입자 함량을 갖는 분리막을 제조할 수 있다. 동시에, 전기 방사는 상기 다른 제조 방법 대비 무기물 입자의 균일한 분포를 달성할 수 있어서, 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자에 사용하기에 적합한 물성의 분리막을 제조하는 데에 적합하다.
- [50] 상기 실리콘계 음극은 Si, SiO<sub>x</sub> (0<x<2), SiC 및 Si 합금으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 실리콘계 활물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 Si 합금은 LiSi 합금, CoSi 합금 또는 TiSi 합금을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 실리콘계 활물질은 전체 중량 대비 순수한 Si를 50 중량% 이상으로 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 실리콘계 활물질은 순수한 Si만으로 이루어진 것일 수 있다.
- [51] 전기 방사는 고분자 용액이 토출되는 노즐과 상기 노즐로부터 토출되는 고분자 용액이 수집되는 집전판(collector) 사이에 전압을 인가하여 수행할 수 있다. 상기 노즐은 고분자 용액을 저장하는 주사기(syringe) 등의 용기에 연결되어 상기 고분자 용액을 미리 정해진 유량으로 공급받을 수 있다. 상기 노즐은 양전하 또는 음전하로 하전되고, 상기 집전판은 상기 노즐과는 반대 전하로 하전되거나 접지될 수 있다. 예를 들어, 상기 집전판은 고분자 용액이 섬유 형태로 방사되는 것을 수집하는 금속 소재의 평판일 수 있으나, 그 형상이나 크기가 제한되는 것은 아니다.
- [52] 먼저, 상기 노즐의 끝단에는 표면 장력에 의해 유지되는 고분자의 액적이 맺힐 수 있다. 이때, 상기 노즐에 약 10 내지 30kV의 고전압을 인가하면, 상기 고분자 액적의 표면 장력보다 외부 전기장에 의한 쿨롱력(Coulomb's force)이 더 커질 수 있으며, 상기 고분자 액적은 원뿔 형상(Taylor cone)을 나타낼 수 있다. 바람직하게는, 상기 노즐에 약 12 내지 18kV의 고전압을 인가하여 고분자 섬유의 제트(jet)

가 상기 원뿔 형상의 고분자 액적으로부터 방사 및 연신될 수 있으며, 상기 고분자 섬유는 상기 집전판 방향으로 이동하여 모인 후 응고될 수 있다.

- [53] 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계는 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액을 제조하는 것을 포함한다. 상기 제1 방사액은 고분자 바인더가 용매에 용해된 고분자 바인더 용액일 수 있다.
- [54] 상기 고분자 바인더는 분자량이 100,000 내지 200,000인 고분자일 수 있고, 바람직하게는 120,000 내지 180,000일 수 있고, 보다 바람직하게는 140,000 내지 160,000일 수 있다. 고분자 바인더의 분자량이 상기 범위보다 낮으면, 섬유의 형상을 유지한 상태로 전기 방사가 이루어지지 못한다. 고분자 바인더의 분자량이 상기 범위보다 높으면 제2 방사액의 점도가 높아져 원활한 전기 방사가 이루어지지 못한다.
- [55] 상기 고분자 바인더는 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate; PET), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate), 폴리아미드(polyamide), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile; PAN), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol; PVA), 폴리아라미드(polyaramid) 및 폴리스티렌(polystyrene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자 바인더는 150 내지 200°C에서 내열성이 우수한 고분자일 수 있으며, 제조되는 분리막의 열 안정성이 우수하고 전기화학소자의 내부 단락을 방지할 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 고분자 바인더는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리페닐렌옥사이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [56] 상기 용매는 알코올, 아세톤, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 메틸렌클로라이드(methylenechloride) 등 하나 이상의 유기 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계 이후 증발하여 분리막에는 잔류하지 않는 것일 수 있다.
- [57] 상기 제1 방사액은 전체 중량에 대해 상기 고분자 바인더를 약 5 내지 20 중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자 바인더의 함량은 약 5 내지 12 중량%일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 고분자 바인더의 함량은 약 8 내지 10 중량%일 수 있다. 고분자 바인더의 함량이 상기 범위보다 낮으면 제2 방사액의 점도가 낮아져 전기 방사시 섬유 형상을 유지할 수 없다. 고분자 바인더의 함량이 상기 범위보다 높으면 제1 방사액의 점도가 높아져 원활한 전기 방사가 이루어지지 못한다.
- [58] 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계는 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 제조하는 것을 포함한다. 상기 제2 방사액은 무기물 입자를 분산매와 혼합한 무기물 입자의 분산액일 수 있다.
- [59] 상기 무기물 입자는 평균 입경(D50)이 10 내지 1,000 nm인 무기물 나노입자일 수 있고, 바람직하게는 10 내지 500 nm일 수 있고, 보다 바람직하게는 200 내

지 300 nm일 수 있다. 무기물 입자는 후술할 고분자 바인더에 의해 인접한 무기물 입자와 연결 및 고정될 수 있으며, 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 분리막의 기공으로서 형성될 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 분리막에 균일한 기공이 형성될 수 있다. 보다 균일한 기공을 갖는 분리막은 리튬 이온의 이동이 용이하고 전해액의 함침율이 높아져 전지의 성능 향상에 기여할 수 있다.

- [60] 상기 무기물 입자는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT),  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$ ,  $\text{ZnSnO}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$  및  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 무기물은 전기화학적으로 안정하여 전기화학소자의 작동 전압 범위 내에서 화학적 반응이 일어나지 않는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 무기물은  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlOOH}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  및  $\text{Al}(\text{OH})_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [61] 상기 분산액은 상기 무기물 입자와 상기 분산매가 혼합되어 형성되는 콜로이드 용액일 수 있다. 상기 분산매는 실질적으로 상기 무기물 입자를 용해시키지 않는 물, 알코올 등일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 분산매는 상기 프리스탠딩 다공성 분리막을 형성하는 단계 이후 증발하여 분리막에는 잔류하지 않는 것일 수 있다.
- [62] 상기 제2 방사액은 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 약 5 내지 15 중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 무기물 입자의 함량은 약 8 내지 12 중량%일 수 있다. 무기물 입자는 상기 함량 범위에서 분산매에 대한 균일한 분산성을 나타내며, 분리막에서 균일한 무기물의 분포를 달성할 수 있다.
- [63] 상기 제2 방사액은 상기 무기물 입자 이외에도 고분자를 더 포함하여 점성을 가질 수 있다. 상기 고분자는 본 발명에서 고분자 바인더로 사용될 수 있는 고분자 중 하나 이상일 수 있으나, 상기 제2 방사액에 사용되는 고분자 바인더와는 상이한 것일 수도 있다.
- [64] 제1 방사액의 제조와 제2 방사액의 제조는 동시 또는 순서에 무관하게 이시에 이루어질 수 있다.
- [65] 프리스탠딩 다공성 분리막을 형성하는 단계는 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 프리스탠딩 다공성 분리막을 형성하는 것이다. 본 발명의 일 실시예는 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액과 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 각각 준비하고, 이들을 동시 전기 방사함으로써, 무기물 입자가 균일하게 분산된 프리스탠딩 다공성 분리막을 제조할 수 있다. 단일 방사액은 (i) 방사 후 증발을 고려하여 끓는 점이 적절해야 하고, (ii) 전기방사에 사용할 수 있어야 하며, (iii) 고분자 바인더를 잘 용해하고, (iv) 무기물 입자를 잘 분산시켜야 한다는 조건을 모두 만족시키기 어렵다. 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사

액의 동시 전기 방사는 상기 조건 (i) 내지 (iv)를 동시에 만족시킬 수 있으며, 그 결과로서 별도의 분산제 없이 무기물 입자가 균일하게 분산된 다공성 분리막을 제조할 수 있다.

- [66] 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액은 각각 노즐이 구비된 용기에 저장되었다가, 하나의 집전판에 대해 전기 방사되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 용기는 주사기일 수 있고, 상기 제1 방사액이 저장된 주사기의 주사 유량은 상기 제2 방사액이 저장된 주사 유량보다 많을 수 있다. 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액의 전기 방사 방법은, 제조되는 분리막에서 무기물 입자와 고분자 바인더가 균일하게 분포하도록 할 수 있는 것이면 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액은 상기 집전판 상에서 서로 잘 혼합되어 평판 형상이 되도록 방사되는 것일 수 있다.
- [67] 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액은 1:8 내지 1:100의 유량 비율로 전기 방사될 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 방사액은 1 내지 10  $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량으로 전기 방사될 수 있다. 상기 제2 방사액은 80 내지 100  $\mu\text{l}/\text{min}$ 의 유량으로 전기 방사될 수 있다. 상술한 유량 비율을 만족할 때, 제조되는 분리막은 충분한 내압축성을 확보하여 실리콘계 음극을 사용하는 전기화학소자에 적용할 수 있게 된다.
- [68] 상기 제1 방사액 및 상기 제2 방사액은 점유 형태로 방사되어 상기 집전판에 모임 수 있다. 상기 분리막의 제조 방법은 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계 이후에 상온에서 방치하거나 상온 내지 60°C의 온도의 오븐에서 건조하여 전기 방사 과정에서 증발하지 않고 잔존하는 용매와 분산액을 증발시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [69] 상기 전기화학소자용 분리막의 제조 방법은 상기 프리스텐딩 다공성 분리막을 형성하는 단계에서 형성된 분리막을 25 내지 60°C에서 가압하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [70] 상기 분리막을 가압하는 단계는 상기 형성된 분리막을 10 내지 50%의 압연율로 압연 후 분리막의 두께가 15 내지 45  $\mu\text{m}$ 가 되도록 압연기로 압연하는 것일 수 있다. 상기 압연 온도, 압력 및 압연율의 범위를 벗어나면 분리막에 포함된 무기물 입자가 파괴될 수 있다. 상기 압연기는 상부 및 하부 롤이 회전하는 사이에 분리막을 주입하여 압연하는 롤 압연기일 수 있다. 바람직하게는, 상기 분리막을 가압하는 단계는 분리막을 압연기로 25 내지 40%로 압연하여 압연 후 분리막의 두께가 20 내지 40  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [71] 상기와 같은 방법에 따라 제조된 전기화학소자용 분리막은 다공성 기재에 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 코팅층을 형성하지 않는 프리스텐딩 다공성 분리막으로서, 고분자 바인더 대비 무기물 입자의 함량이 높고 무기물 입자가 상기 분리막 중에 균일하게 분산된다. 상기 분리막은 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 팽창에도 변형이나 손상이 일어나지 않으며, 내압축성이 우수하여 전기화학소자의 충방전을 반복하여도 저항 상승률은 50% 이하로 유지될 수 있다.

- [72] 상기 전기화학소자용 분리막의 제조 방법은 상기 프리스텐딩 다공성 분리막의 적어도 일면에 고분자 수지를 포함하는 제3 방사액을 전기 방사하여 제2 층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 프리스텐딩 다공성 분리막이 제1 층일 수 있고, 상기 제1 층의 적어도 일면에 상기 고분자 수지를 포함하는 제2 층이 적층될 수 있다.
- [73] 상기 제3 방사액은 상기 고분자 수지가 용매에 용해된 고분자 용액일 수 있다. 상기 고분자 수지는 상기 고분자 바인더와는 상이한 것으로, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것일 수 있다.
- [74] 상기 고분자 수지는 분자량이 10,000 내지 200,000인 고분자일 수 있고, 바람직하게는 12,000 내지 100,000일 수 있고, 보다 바람직하게는 15,000 내지 20,000일 수 있다. 상기 고분자 수지의 분자량이 상기 범위보다 낮으면, 섬유의 형상을 유지한 상태로 전기 방사가 이루어지지 못한다. 상기 고분자 수지의 분자량이 상기 범위보다 높으면 제3 방사액의 점도가 높아져 원활한 전기 방사가 이루어지지 못한다.
- [75] 상기 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [76] 상기 용매는 알코올, 아세톤, 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc), 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF), 메틸렌클로라이드(methylenechloride) 등 하나 이상의 유기 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 용매는 상기 제2 층을 형성하는 단계 이후 증발하여 분리막에는 잔류하지 않는 것일 수 있다.
- [77] 상기 제3 방사액은 전체 중량에 대해 상기 고분자 수지를 약 5 내지 20 중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자 수지의 함량은 약 5 내지 12 중량%일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 고분자 수지의 함량은 약 8 내지 10 중량%일 수 있다. 고분자 수지의 함량이 상기 범위보다 낮으면 제3 방사액의 점도가 낮아져 전기 방사시 섬유 형상을 유지할 수 없다. 고분자 수지의 함량이 상기 범위보다 높으면 제3 방사액의 점도가 높아져 원활한 전기 방사가 이루어지지 못한다.
- [78] 제3 방사액의 제조는 제1 및 제2 방사액의 제조와 동시 또는 순서에 무관하게 이시에 이루어질 수 있다.
- [79] 제3 방사액은 노즐이 구비된 용기에 저장되었다가, 집전판에 대해 전기 방사되는 것일 수 있다. 상기 제3 방사액의 유량은 상기 제1 방사액의 유량과 같거나 높을 수 있다.
- [80] 상기 제3 방사액은 섬유 형태로 방사되어 상기 집전판에 모일 수 있다. 상기 제2 층의 형성 단계는 전기 방사 이후 상온에서 방치하거나 상온 내지 60°C의 온도의 오븐에서 건조하여 전기 방사 과정에서 증발하지 않고 잔존하는 용매를 증발

시켜 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 제3 방사액의 전기 방사 및 용매의 증발 과정에서 제2 층에 기공 구조가 형성될 수 있다.

- [81] 상기 고분자 수지의 용점은 상기 고분자 바인더의 용점보다 낮은 것이며, 상기 제2 층의 용점은 상기 제1 층의 용점보다 낮은 것일 수 있다. 상기 제2 층은 상기 분리막에서 셋다운층으로 기능할 수 있다. 예를 들어, 전기화학소자에서 단락으로 인해 갑자기 많은 전류가 흐르면서 상기 제2 층의 온도가 미리 정해진 온도보다 높아지면, 상기 제2 층의 기공 구조가 먼저 폐쇄(shutdown)되어 전극의 단락과 추가적인 온도 상승을 방지할 수 있다.
- [82] 상기 제2 층을 상기 제1 층에 적층하는 단계는, 상기 제2 층과 상기 제1 층을 압연하는 것일 수 있다. 상기 압연은 상기 고분자 수지의 용점보다 낮은 온도로 수행할 수 있다. 상기 압연은 상기 제2 층의 기공 구조를 폐쇄하지 않으면서, 상기 제2 층과 상기 제1 층을 접착시킬 수 있다. 상기 압연은, 상부 및 하부 롤이 회전하는 사이에 분리막을 주입하여 압연하는 롤 압연기를 이용할 수 있다.
- [83] 상기와 같은 방법에 따라 제조된 전기화학소자용 분리막은 다공성 기체를 포함하지 않고, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 제1 층과 고분자 수지를 포함하는 제2 층을 포함하는 프리스텐딩 다공성 분리막이다. 상기 제1 층은 상기 제1 층의 전체 중량을 기준으로 고분자 바인더 대비 무기물 입자의 함량의 함량이 높고 무기물 입자가 균일하게 분산된 것이다. 상기 제1 층을 포함하는 분리막은 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 팽창에도 변형이나 손상이 일어나지 않으며, 내압축성이 우수하여 전기화학소자의 충방전을 반복하여도 통기도 변화율을 낮게 나타낸다. 상기 제2 층은 상기 제1 층의 고분자 바인더보다 용점이 낮은 고분자 수지를 포함하여, 상기 전기화학소자가 미리 정해진 것보다 높은 온도에 노출되는 경우 제2 층이 먼저 셋다운되어 전극의 단락을 방지할 수 있다.
- [84]
- [85] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막을 제공한다. 상기 분리막은 폴리올레핀 기체를 포함하지 않는 프리스텐딩 다공성 분리막이며, 고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함하되, 상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 상기 고분자 바인더보다 큰 것이다. 상기 분리막은 상기와 앞선 실시예에 따른 분리막의 제조 방법에 따라 제조된 것일 수 있으며, 앞선 실시예에서와 동일한 설명은 상기 실시예의 설명으로 갈음한다.
- [86] 상기 분리막은 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액과 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 제조되는 것이다. 전기 방사시 상기 제1 방사액과 상기 제2 방사액의 유량을 조절하여 분리막에 포함되는 고분자 바인더와 무기물 입자의 함량을 조절할 수 있다. 분리막을 제조할 때, 상기 제2 방사액의 전기 방사 유량을 상기 제1 방사액의 전기 방사 유량보다 크게 하여, 상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 상기 고분자 바인더의 함량보다 큰 분리막을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막은 상기 분리막

의 전체 중량 대비 상기 무기물을 60 내지 95 중량%로 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 분리막은 전체 중량 대비 상기 무기물을 85 내지 95 중량%로 포함할 수 있다. 무기물의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 분리막은 실리콘계 음극을 사용하는 전기화학소자에서 사용할 수 있는 내압축성을 제공할 수 있다.

- [87] 상기 분리막의 두께는 15 내지 45  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 바람직하게는, 상기 분리막의 두께는 20 내지 40  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 분리막의 두께가 상기 범위에 포함되는 경우, 실리콘계 활물질을 포함하는 음극의 팽창에 의한 분리막의 변형이나 손상이 최소화될 수 있다. 분리막의 두께가 상기 범위보다 낮으면 분리막의 팽창에 의해 분리막이 손상될 수 있다. 분리막의 두께가 상기 범위보다 높으면 상기 분리막을 통한 리튬 이온의 이동이 어려워진다.
- [88] 상기 분리막은 압축 전후의 저항 상승률이 50% 이하일 수 있다. 예를 들어, 분리막은 면 압연기(Rhotec사, pressing machine, V-30)를 이용하여 70°C, 5.2MPa의 조건으로 10초 동안 압축하였을 때, 압축 전후 저항 변화가 0.01 내지 1 옴(Ohm) 이내일 수 있다.
- [89] 상기 분리막은 하기 식 1로 정의되는 압축 전후의 두께 변화율이 18% 이하일 수 있다. 바람직하게는, 분리막은 압축 전후의 두께 변화율이 1 내지 18%일 수 있다. 보다 바람직하게는 압축 전후의 두께 변화율이 1 내지 15%일 수 있다.
- [90] [식 1]
- [91]  $(T1 - T2) / T1 \times 100$
- [92] 상기 식 1에서,
- [93] 상기 T1은 상기 분리막의 초기 두께이고,
- [94] 상기 T2는 상기 분리막을 면 압연기(Rhotec사 pressing machine V-30)에서 5.2MPa, 70°C, 10초 동안 누른 후의 두께를 의미한다.
- [95] 상기 저항 상승률이나 상기 두께 변화율 범위를 만족하는 분리막은 가압 전후로 기공 구조를 유지하여 리튬 이온의 원활한 이동이 가능하고, 실리콘계 활물질을 포함하는 음극이 팽창하더라도 분리막의 변형이나 손상이 최소화되거나 일어나지 않을 수 있다.
- [96] 상기 분리막은 150°C 이상의 고온에서 치수 변화가 실질적으로 일어나지 않을 수 있으며, 부피 변화율은 1.5% 이하일 수 있다.
- [97] 상기 분리막은 평균 크기 500 내지 1,000 nm의 기공을 가질 수 있으며, 50 내지 60%의 기공도를 가질 수 있다. 상기 분리막은 통기도가 100 sec/100cc 이하로 나타나는 공극률을 가질 수 있다.
- [98] 상기 분리막은 상기 분리막의 적어도 일면에 형성되는 제2 층을 더 포함하는 2 층 구조 분리막일 수 있다. 상기 제2 층은 상기 고분자 바인더와 상이한 고분자 수지를 포함하며, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것일 수 있다.
- [99] 상기 분리막은 복수 개의 제1 층 또는 제2 층을 포함할 수 있다.

- [100] 상기 제1 층 및 상기 제2 층의 두께 비율은 3:1 내지 9:1일 수 있다. 상술한 범위에서 음극의 팽창에 의한 분리막 손상을 방지하면서, 제2 층의 섯다운 기능을 확보할 수 있다.
- [101] 상기 분리막의 내압축성은 압축 전후 통기도(Gurley) 값의 변화율로 평가할 수 있다. 예를 들어, 분리막은 면 압연기를 이용하여 80°C, 7.8MPa의 조건으로 10초 동안 압축하였을 때, 압축 전후 통기도 변화율이 100% 미만일 수 있다.
- [102] 상기와 같은 통기도 변화율 범위를 만족하는 분리막은 가압 전후로 기공 구조를 유지하여 리튬 이온의 원활한 이동이 가능하고, 실리콘계 활물질을 포함하는 음극이 팽창하더라도 분리막의 변형이나 손상이 최소화되거나 일어나지 않을 수 있다.
- [103]
- [104] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 양극, 실리콘계 음극, 상기와 같은 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 리튬 이온을 제공하는 양극을 포함하는 리튬 이차 전지일 수 있다. 상기 전기화학소자는 전해액을 더 포함할 수 있다.
- [105] 상기 양극 및 상기 실리콘계 음극은 각각의 집전체의 적어도 일면에 활물질이 도포 및 건조된 것일 수 있다. 실리콘계 음극은 전술한 활물질을 사용할 수 있다.
- [106] 예를 들어, 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>); 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (여기서, x는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x=0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x=0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M=Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 디설파이드 화합물; Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [107] 상기 집전체는 전기화학소자에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극용 집전체는 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 음극용 집전체는 구리, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체는 금속 박판, 필름, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 등 다양한 형태일 수 있다.
- [108] 상기 전해액은 리튬염을 함유하는 비수계 전해액일 수 있으며, 리튬염과 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등을 포함할 수 있다.

- [109] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [110] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [111] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어,  $\text{Li}_3\text{N}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{Li}_3\text{NI}_2$ ,  $\text{Li}_3\text{NLiI-LiOH}$ ,  $\text{LiSiO}_4$ ,  $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [112] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ , 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [113] 상기 전기화학소자는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 케이스나 파우치에 삽입하고 밀봉하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다. 바람직하게는, 상기 전기화학소자는 원통형 또는 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [114] 상기 리튬 이차 전지는 단위셀로서 팩 또는 모듈화되어 컴퓨터, 휴대폰, 파워 툴(power tool) 등의 소형 디바이스와, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등의 중대형 디바이스에 사용될 수 있다.
- [115] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [116] **제조예 1**
- [117] 분리막의 제조

- [118] 바인더로 중량 평균 분자량이 150,000인 폴리아크릴로니트릴(PAN) 1.8 g을 디메틸포름아미드(DMF) 18.2 g에 투입한 뒤 70°C에서 250rpm조건으로 교반하여 상기 바인더의 용액인 제1 방사액을 제조하였다. 제1 방사액을 노즐이 연결된 10 mL 제1 주사기에 투입하였다.
- [119] 무기물로 평균 입경(D50)이 450 nm인 알루미나( $Al_2O_3$ ) 2.0 g을 부탄올(n-butanol) 5.4 g 및 아세톤(Acetone) 12.6g에 투입한 뒤 상온에서 1시간 동안 비드 밀링(Bead milling)으로 분산하여 상기 무기물의 분산액인 제2 방사액을 제조하였다. 제2 방사액을 노즐이 연결된 10 mL 제2 주사기에 투입하였다.
- [120] 상기 제1 주사기 및 상기 제2 주사기의 노즐 아래에 10 cm × 10 cm 크기의 집전판을 배치하고, 집전판은 접지시켰다. 각 주사기의 노즐과 집전판에 18 kV의 전압을 걸고, 제1 주사기는 80  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 제2 주사기는 4.5  $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 동시에 약 180분 동안 주사하여 분리막을 제조하였다. 이후, 잔존하는 용매 및 분산매의 제거를 위해 60°C, 진공 조건에서 12 시간동안 건조하였다.
- [121] 상기 분리막을 롤 압연기(Rhotec 사)에 주입하고 압축하여 두께 약 30  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 수득하였다.
- [122] **제조예 2**
- [123] 제1 주사기는 90  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 제2 주사기는 4.5  $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 동시에 주사한 것 외에는 제조예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [124] **제조예 3**
- [125] 제1 주사기는 55  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 제2 주사기는 4.5  $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 동시에 주사한 것 외에는 제조예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [126] **제조예 4**
- [127] 제1 주사기는 70  $\mu\text{l}/\text{min}$ , 제2 주사기는 4.5  $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 동시에 주사한 것 외에는 제조예 1과 동일한 방법에 따라 분리막을 제조하였다.
- [128] **제조예 5**
- [129] 제조예 1과 동일한 방법으로 제조한 두께 약 12  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 제1 층으로 하여, 상기 제1 층의 일면에 제3 방사액을 전기 방사하여 분리막을 제조하였다.
- [130] 구체적으로, 디메틸포름아미드(DMF)에 중량 평균 분자량이 400,000이고, 헥사플루오로프로필렌 함량이 5 중량%인 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP)을 8 중량%로 투입하고, 60°C에서 250 rpm 조건으로 교반하여 제3 방사액을 제조하였다. 상기 제3 방사액을 노즐이 연결된 제3 주사기에 투입하였다.
- [131] 상기 제3 주사기의 노즐 아래에 상기 집전판 상에 제조된 제1 층을 배치하고, 집전판은 접지시켰다. 주사기의 노즐과 집전판에 18 kV의 전압을 걸고, 제3 주사기를 80  $\mu\text{l}/\text{min}$ 로 약 180분 동안 주사하여 제1 층 표면 상에 제2 층을 제조하였다. 이후, 잔존하는 용매 및 분산매의 제거를 위해 60°C, 진공 조건에서 12 시간동안 건조하여 두께 약 15  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 수득하였다.
- [132] **제조예 6**

- [133] 제조예 1과 동일한 방법으로 두께 약 15  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 제조하였다.
- [134] **제조예 7**
- [135] 아세톤 용액에 무기물 입자와 고분자 수지를 8:2의 중량 비율로 분산하여 코팅 슬러리를 제조하였다. 구체적으로, 상기 무기물 입자로는 알루미늄과 보헤마이트의 혼합물을 사용하고, 상기 고분자 수지로는 헥사플루오로프로필렌 함량이 8 중량%인 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리클로로트리플루오로에틸렌(CTFE) 및 시아노 수지의 혼합물을 사용하였다.
- [136] 상기 코팅 슬러리를 두께 9  $\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 기재에 딥 코팅을 통해 양면에 약 3  $\mu\text{m}$  두께의 코팅층을 형성하고, 건조하여 두께 약 15  $\mu\text{m}$ 인 분리막을 수득하였다.
- [137]
- [138] **실시예 1**
- [139] 양극의 제조
- [140] 양극 활물질인 리튬 망간의 복합 산화물(NCMA)을 포함하는 양극 슬러리를 알루미늄 박막에 도포하고 건조한 뒤, 롤 압연기에서 압축하여 공극률 26%, 단위면적당 용량이 4.5 mAh/cm<sup>2</sup>인 양극을 제조하였다.
- [141] 음극의 제조
- [142] 탄소계 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리를 구리 박막에 도포하고 건조한 뒤, 롤 압연기에서 압축하여 공극률 40%, 단위면적당 용량이 8.5 mAh/cm<sup>2</sup>인 음극을 제조하였다.
- [143] 전해액의 제조
- [144] 유기 용매로서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피 비율로 혼합하고, LiPF<sub>6</sub>를 첨가하여 LiPF<sub>6</sub>의 농도가 1.0M인 전해액을 제조하였다.
- [145] 전기화학소자의 제조
- [146] 상기와 같이 제조한 양극, 음극 및 전해액과, 제조예 1에 따라 제조한 분리막을 이용하여 전기화학소자로서 파우치 형태의 모노셀(mono cell)을 제조하였다.
- [147] 상기 양극은 4 × 4 cm<sup>2</sup> 크기로 재단한 뒤, 상단의 0.5 × 1 cm<sup>2</sup>는 1 cm 너비를 갖는 알루미늄 탭과 웰딩하였다. 상기 음극은 4.5 × 4.5 cm<sup>2</sup> 크기로 재단한 뒤, 상단의 0.5 × 1 cm<sup>2</sup>는 1 cm 너비를 갖는 니켈 탭과 웰딩하였다. 분리막은 5 × 5 cm<sup>2</sup> 크기로 재단한 뒤, 양극, 분리막, 음극의 순서로 파우치에 넣고 파우치의 세 모서리를 250°C로 실링하여 상기 전해액 250 mL를 주액하고 진공 및 고온에서 순서대로 실링하여 파우치 셀을 제조하였다.
- [148] **실시예 2**
- [149] 전기화학소자의 제조시 제조예 2에 따라 제조한 분리막을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 파우치 셀을 제조하였다.
- [150] **비교예 1**

[151] 전기화학소자의 제조시 제조예 3에 따라 제조한 분리막을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 파우치 셀을 제조하였다.

[152] **비교예 2**

[153] 전기화학소자의 제조시 제조예 4에 따라 제조한 분리막을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 파우치 셀을 제조하였다.

[154] **비교예 3**

[155] 분리막의 제조

[156] 무기물 입자로 알루미늄과 보헤마이트와 분산제(폴리비닐피롤리돈)를 아세톤에 분산시키고, 고분자 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌을 더 첨가하여, 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다. 알루미늄, 보헤마이트, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 분산제는 66.3:11.7:15.5:4.5:2의 중량비로 사용하였다.

[157] 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 이용하여 딥(dip) 코팅법으로 두께 15 $\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 다공성 기체를 양면 코팅하였다. 다공성 코팅층은 각 면당 4 $\mu\text{m}$  두께로 형성하여, 전체 두께 23 $\mu\text{m}$ 인 분리막을 제조하였다.

[158]

[159] 전기화학소자의 제조

[160] 전기화학소자의 제조시 비교예 1에 따라 제조한 분리막을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법에 따라 파우치 셀을 제조하였다.

[161] **실험예 1. 무기물 주사 속도에 따른 분리막 물성 및 셀 구동 여부 확인**

[162] 제조예 1 내지 4에 따른 분리막을 동일한 두께로 제조하였을 때, 요구되는 압연율과 분리막의 물성으로서 통기도를 확인하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[163] 분리막의 두께 측정

[164] 분리막의 두께는 두께 측정기(Mitutoyo사, VL-50S-B)를 이용하여 측정하였다.

[165] 통기도 측정

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

[167] 셀의 구동 여부 확인

[168] 상기 분리막을 포함하는 파우치 셀을 제조(실시예 1, 2, 비교예 1, 2)하였을 때, 제1 방사액의 전기 방사 유량 차이에 따른 파우치 셀의 구동 여부를 확인 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[169] [표1]

구분	제1 방사액의 전기	분리막의 두께 ( $\mu\text{m}$ )	압연율 (%)	통기도 (sec/100cc)	셀 구동 여부

	방사 유량 ( $\mu\text{m}/\text{min}$ )				
비교예 1 (제조예 3)	55	30	63	25	×
비교예 2 (제조예 4)	70	30	50	39	×
실시예 1 (제조예 1)	80	30	40	63	○
실시예 2 (제조예 2)	90	30	25	67.4	○

[170]

[171] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 2에 사용된 분리막은 무기물을 바인더 대비 과량으로 포함하여 낮은 압연율을 나타내고, 정상적인 셀 구동이 가능함을 확인하였다. 반면, 비교예 1 및 2에 사용된 분리막은 높은 압연율을 나타내며 낮은 통기도를 나타내고, 셀 구동이 불가능함을 확인하였다. 이러한 결과는, 높은 압연율로 가압하는 과정에서 무기물 입자가 파괴되어 분리막의 기공이 막히거나 균일도가 낮아진 결과임을 간접적으로 나타내는 것이다.

[172] 실험예 2. 사이클에 따른 충방전 효율 및 용량 확인

[173] 실시예 1 및 비교예 3에 따른 파우치 셀의 충방전 사이클에 따른 충방전 효율(coulombic efficiency)과 면적 용량(areal capacity)을 확인하여 도 1 및 2에 각각 나타내었다.

[174] 도 1을 참조하면, 전기 방사로 제조한 제조예 1에 따른 분리막을 포함하는 실시예 1의 파우치 셀은 500회의 충방전 사이클 동안 충방전 효율의 감소가 확인되지 않았으나, 비교예 3의 파우치 셀은 200회부터 감소하기 시작하여 500회에서는 5% 이상 감소하는 것으로 나타났다.

[175] 도 2를 참조하면, 전기 방사로 제조한 제조예 1에 따른 분리막을 포함하는 실시예 1의 파우치 셀은 200회의 충방전 사이클 동안 8% 미만의 용량 감소율을 나타낸 데에 비해, 비교예 3의 파우치 셀은 70% 이상 감소한 것으로 나타났다.

[176] 이러한 결과는, 규소(pure-Si)를 포함하는 음극이 팽창함에 따라 분리막에 변형이 발생하여 파우치 셀의 수명이 퇴화된 데에서 기인한 것이다.

[177] 실험예 3. 분리막의 압축 후 물성 확인

[178] 내압축 평가

[179] A4 용지 2장 위에  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  면적의 PET 필름( $35 \mu\text{m}$ ) 2장을 배치하고, 상기 PET 필름 위에  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  면적의 분리막을 배치하였다. 상기 분리막 위에 다시  $5 \times 5 \text{ cm}^2$  면적의 PET 필름( $35 \mu\text{m}$ ) 1장을 배치하고, PET 필름 위에 A4 용지 2장을 배치

하였다. 상하로 배치된 A4 용지를 면 압연기(Rhotec사, pressing machine, V-30)를 이용하여 70°C, 5.2MPa의 조건으로 10초 동안 압력을 인가하였다.

[180] 이온 전도도 측정

[181] SUS 스페이서(spacer)를 측정 전극(working electrode) 및 대전극(counter electrode)으로 하고, 이들 전극 사이에 내압축 평가 전후의 분리막을 지름 19 mm의 원형으로 재단하고 삽입하여 코인형의 셀(blocking cell)을 제조한 후, 임피던스를 측정하여 이온 전도도를 측정하였다.

[182] 제조에 1의 분리막과 비교예 3의 분리막에 대한 내압축 평가와 이온 전도도를 측정하여 그 결과를 각각 도 3 및 4에 나타내었다. 제조에 1의 분리막과 비교예 3의 분리막에 대한 내압축 평가 전후의 SEM 이미지(x20K, 10kV)를 도 5에 나타내었다.

[183] 도 3을 참조하면, 제조에 1의 분리막은 압축 후 두께가 약 15% 감소한 데 비해, 비교예 3의 분리막은 압축 후 두께가 약 17% 감소한 것으로 나타났다.

[184] 도 4의 (a)를 참조하면 제조에 1의 분리막은 압축 전후 저항 상승률이 23.6%로 나타났고, 도 4의 (b)를 참조하면 비교예 3의 분리막은 압축 전후 저항 상승률이 68.5%로 나타났다.

[185] 상기와 같은 결과는 제조에 1에 따른 분리막은 내압축성이 우수하여 압축 전후의 저항 상승률이 낮게 나타난 것으로, 도 5의 SEM 이미지 관찰 결과에 부합되는 것이다. 구체적으로, 도 5의 (a) 가압 전 제조에 1에 따른 분리막과 (b) 가압 후 제조에 1에 따른 분리막은 가압 전후로 기공의 구조가 잘 유지되었다. 그러나, 도 5의 (c) 가압 전 비교예 3에 따른 분리막과 도 5의 (d) 가압 후 비교예 3에 따른 분리막을 비교할 때, 비교예 3은 가압 후 기공의 일부가 막혀버리는 등 기공의 구조가 무너진 것으로 확인되었다.

[186] **실험예 4. 분리막의 내열성 확인**

[187] 제조에 1에 따른 분리막을 150°C에서 30분 동안 방치하여 치수 변화 및 부피 변화를 확인하였다.

[188] 제조에 1에 따른 분리막의 부피 변화율은 0%인 것으로 나타났다.

[189] **실험예 5. 2층 구조 분리막의 물성 확인**

[190] 제조에 5 내지 7에 따른 분리막의 두께, 통기도 및 전기 저항을 확인하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 분리막의 두께와 통기도는 전술한 실험예와 동일한 방법으로 확인하였다.

[191] 전기 저항 측정

[192] 2016 사이즈의 코인셀을 제조하기 위하여, 상기 제조에 5 내지 7에서 제조된 분리막을 19 $\phi$ 로 타발하고 전해액을 넣어 코인셀을 제작하였다.

[193] 상기 코인셀을 3시간 동안 방치한 후 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 장치를 이용하여 코인셀의 저항을 측정하였다.

[194] 상기 EIS 장치는 Solartron 社의 1255B 모델을 사용하여,  $10^4$  내지  $10^5$  Hz의 주파수를 인가하였고, 측정된 그래프의 X 절편 값을 기록하여 얻은 값을 하기 표 2에 전기 저항으로 기재하였다.

[195] 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC) : 디메틸카보네이트(DMC) : 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3 : 4 : 3의 중량 비율로 혼합하고, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 3 mol, 프로판설통(PS) 1.5 mol, 에틸렌설페이트(ESa) 1 mol 및 리튬염(LiPF<sub>6</sub>) 1 mol을 포함시킨 것을 사용하였다.

[196] [표2]

구분	분리막의 두께 ( $\mu\text{m}$ )	통기도 (sec/100cc)	전기 저항 ( $\Omega$ )
제조예 5	14.7	18	0.98
제조예 6	14.6	10	0.94
제조예 7	14.6	147	0.77

[197]

[198] 실험예 6. 2층 구조 분리막 압축에 따른 통기도 변화율 확인

[199] 제조예 5 내지 7에 따른 분리막을 압축하면서 통기도 변화를 확인하여 그 결과를 하기 표 3 및 도 6에 나타내었다.

[200] 내압축 평가

[201] A4 용지 2장 위에 5 cm × 5 cm의 PET 필름(35  $\mu\text{m}$ ) 3장을 배치하고, 상기 PET 필름 위에 5 cm × 5 cm의 분리막을 배치하였다. 상기 분리막 위에 다시 5 cm × 5 cm의 PET 필름(35  $\mu\text{m}$ ) 1장을 배치하고, PET 필름 위에 A4 용지 2장을 배치하였다.

[202] 상하로 배치된 A4 용지를 면 압연기(Rhotec사, pressing machine, V-30)를 이용하여 ① 70°C, 5.2MPa의 조건으로 10초, ② 70°C, 7.8MPa의 조건으로 10초, ③ 80°C, 7.8MPa의 조건으로 10초 순서대로 압력을 인가하였다. 하기 표 2에 ① 내지 ③ 이후 각각의 통기도와, 압축 전후의 통기도 변화율을 나타내었다.

[203] [표3]

구분	통기도 (sec/100cc)			통기도 변화율(%)
	①	②	③	
제조예 5	22.1	26.1	27.9	55
제조예 6	12.0	12.5	14.0	40
제조예 7	227.9	367.5	573.3	390

[204]

[205] 상기 표 3 및 도 6을 참조하면, 제조예 5 및 제조예 6에 따른 분리막은 무기물을 고분자 수지 대비 과량으로 포함하는 층을 포함하여, 압축 이후에도 통기도 증가율이 100% 미만으로 나타났다. 반면, 제조예 7에 따른 분리막은 압축에 따라 통

기도 증가율이 390%로 나타났다. 이러한 결과는, 제조예 7은 코팅층에 포함된 무기물 입자 및 고분자 수지의 구조 붕괴로 분리막의 기공이 막히거나 균일도가 낮아진 데에 기인한 것이다.

[206] **실험예 7. 고온 조건에서 섯다운 기능 확인**

[207] 제조예 5 내지 7에 따른 분리막을 온도를 승온시키면서 Heat gurley 평가를 수행하여 분리막의 섯다운 온도를 확인하였다. 분리막의 온도를 2°C/min 속도로 승온하면서 분리막의 통기도를 측정하였고, 통기도 값이 급격하게 증가하는 시점의 온도를 섯다운 온도로 정의하였으며, 해당 온도를 하기 표 4에 기재하였다.

[208] **실험예 8. 셀 안전성 평가**

[209] 양극의 제조

[210] 양극 활물질로 리튬 망간의 복합 산화물(NCMA)을 포함하는 양극 슬러리를 알루미늄 박막에 도포하고 건조한 뒤, 롤 압연기에서 압축하여 공극률 26%, 단위면적당 용량이 4.5 mAh/cm<sup>2</sup>인 양극을 제조하였다.

[211] 음극의 제조

[212] 음극 활물질로 순수한 Si를 포함하는 음극 슬러리를 구리 박막에 도포하고 건조한 뒤, 롤 압연기에서 압축하여 공극률 40%, 단위면적당 용량이 8.5 mAh/cm<sup>2</sup>인 음극을 제조하였다.

[213] 전해액의 제조

[214] 유기 용매로서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)와 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 3:7의 부피 비율로 혼합하고, LiPF<sub>6</sub>를 첨가하여 LiPF<sub>6</sub>의 농도가 1.0M인 전해액을 제조하였다.

[215] 전기화학소자의 제조

[216] 상기와 같이 제조한 양극, 음극 및 전해액과, 제조예 5 내지 7의 분리막을 이용하여 전기화학소자로서 파우치 형태의 모노셀(mono cell)을 제조하였다.

[217] 상기 양극은 4 cm × 4 cm 크기로 재단한 뒤, 상단의 0.5 cm × 1 cm는 1 cm 너비를 갖는 알루미늄 탭과 웰딩하였다. 상기 음극은 4.5 cm × 4.5 cm 크기로 재단한 뒤, 상단의 0.5 cm × 1 cm는 1 cm 너비를 갖는 니켈 탭과 웰딩하였다. 분리막은 5 cm × 5 cm 크기로 재단한 뒤, 양극, 분리막, 음극의 순서로 파우치에 넣고 파우치의 세 모서리를 250°C로 실링하여 상기 전해액 250 mL를 주액하고 진공 및 고온에서 순서대로 실링하여 파우치 셀을 제조하였다.

[218] Hot box 평가

[219] 상기 파우치 셀을 만충시킨 상태에서 상온의 챔버에 지그를 연결하였다. 이후 5°C/min 승온 속도로 130°C까지 도달하게 한 이후, 30 분 동안 유지하면서 셀의 발화 유무를 평가하였다. 온도 승온 중, 또는 온도를 130°C로 유지하는 동안 셀의 온도나 전압이 급격하게 상승하여 발화하는 것을 Fail로 평가하였으며, 30분 경과 후 셀이 정상적으로 유지하는 것을 Pass로 평가하였다.

[220] [표4]

구분	셋다운 온도(°C)	Hot box 평가 통과 여부
제조예 5	124	Pass
제조예 6	182	Fail
제조예 7	136	Fail

## 청구범위

- [청구항 1] 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막으로서,  
상기 분리막은,  
폴리올레핀 기재를 포함하지 않는 프리스탠딩 다공성 분리막이며,  
고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함하되, 상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 상기 고분자 바인더의 함량보다 큰 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 분리막은,  
상기 분리막의 전체 중량을 기준으로 상기 무기물 입자를 60 내지 95 중량%로 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 분리막은,  
15 내지 45  $\mu\text{m}$ 의 두께를 만족하고, 하기 식 1로 정의되는 값이 1 내지 18%인, 전기화학소자용 분리막:  
[식 1]  
$$(T1 - T2) / T1 \times 100$$
  
상기 식 1에서,  
상기 T1은 상기 분리막의 초기 두께이고,  
상기 T2는 상기 분리막을 면 압연기에서 5.2MPa, 70°C로 10초 동안 누른 후의 두께를 의미한다.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 분리막은,  
상기 분리막의 적어도 일면에 형성되는 제2 층을 더 포함하며,  
상기 제2 층은,  
상기 고분자 바인더와 상이한 고분자 수지를 포함하며, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,  
상기 분리막은,  
10 내지 45  $\mu\text{m}$ 의 두께를 만족하고, 80°C 7.8 MPa의 압력으로 10초 동안 가압하였을 때 통기도 변화율이 100% 미만인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 양극;  
실리콘계 음극; 및  
상기 양극 및 상기 실리콘계 음극 사이에 위치하는, 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전기화학소자.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,  
상기 실리콘계 음극은,

Si, SiO<sub>x</sub> (0<x<2), SiC 및 Si 합금으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 실리콘계 활물질질을 포함하는 것인, 전기화학소자.

[청구항 8] 실리콘계 음극을 포함하는 전기화학소자의 분리막 제조 방법으로서, 고분자 바인더를 포함하는 제1 방사액 및 무기물 입자를 포함하는 제2 방사액을 동시에 전기 방사하여 프리스탠딩(freestanding) 다공성 분리막을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제2 방사액의 유량은 상기 제1 방사액의 유량보다 많은 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 무기물 입자는, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlOOH, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, BaSO<sub>4</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, ZnO, MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>, Al(OH)<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>, Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT), HfO<sub>2</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, ZnSn(OH)<sub>6</sub>, Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>, ZnSnO<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 고분자 바인더는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리아라미드 및 폴리스티렌으로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 11] 제8항에 있어서, 상기 프리스탠딩 다공성 분리막을 형성하는 단계는, 상기 제1 방사액 및 상기 제2 방사액을 1:8 내지 1:100의 유량 비율로 전기 방사하는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 12] 제8항에 있어서, 상기 형성된 프리스탠딩 다공성 분리막을 25 내지 60°C에서 가압하는 단계를 더 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 13] 제8항에 있어서, 상기 다공성 분리막의 적어도 일면에 고분자 수지를 포함하는 제3 방사액을 전기 방사하여 제2 층을 형성하는 단계를 더 포함하며, 상기 고분자 바인더는 상기 고분자 수지보다 용점이 높은 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서, 상기 제2 층은 상기 다공성 분리막에 배치되고, 압연되어 형성되는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 15] 제14항에 있어서,

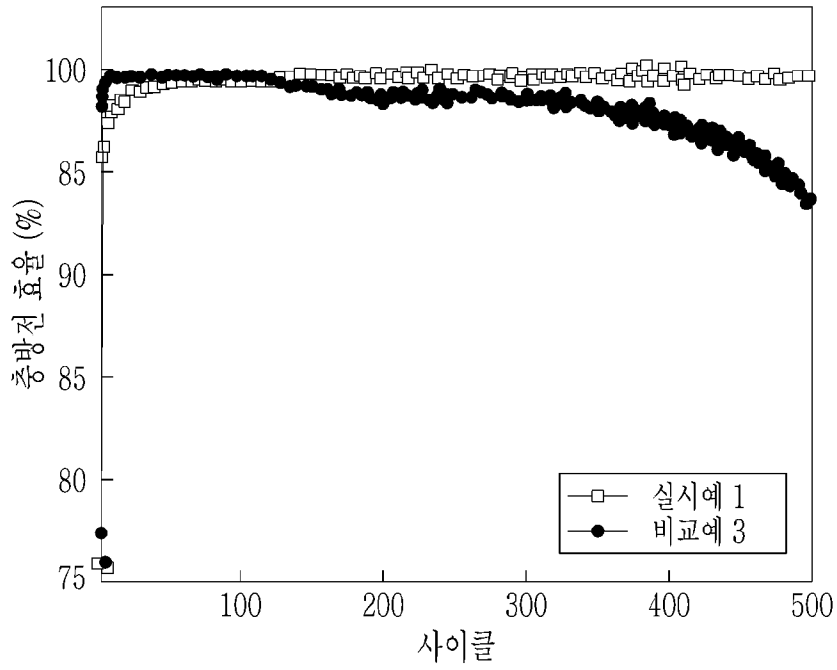
상기 압연은 상기 고분자 수지의 용점보다 낮은 온도로 수행되는 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

[청구항 16]

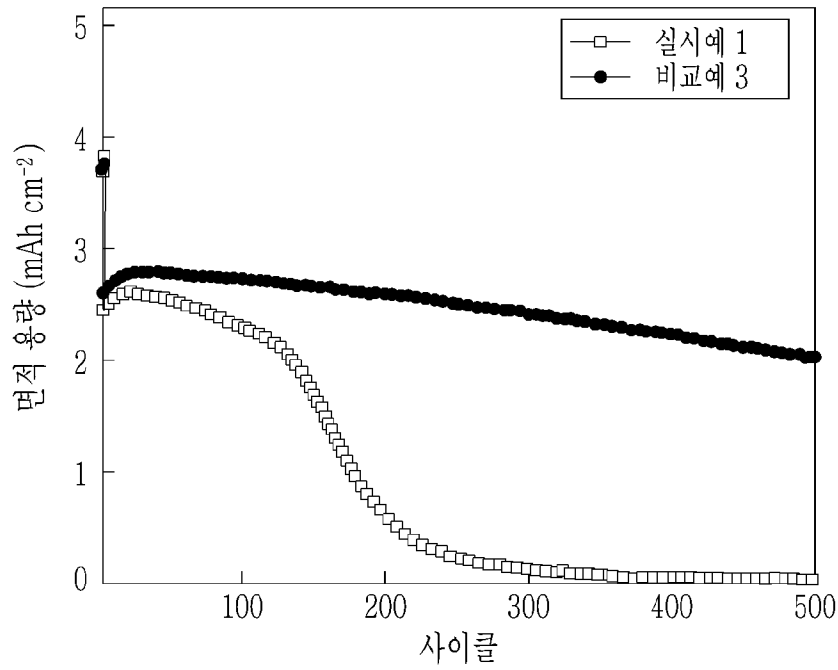
제13항에 있어서,

상기 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법.

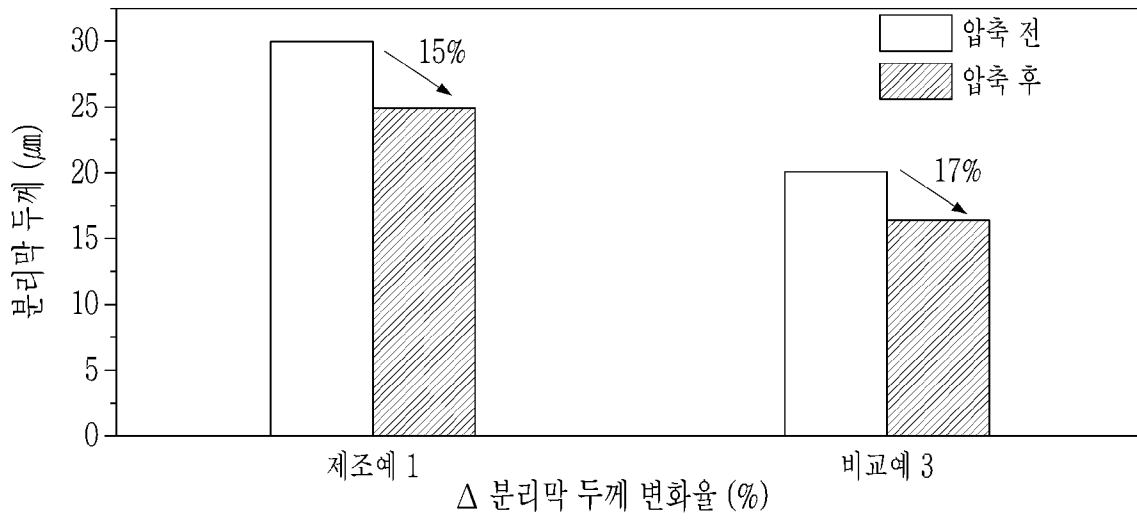
[도1]



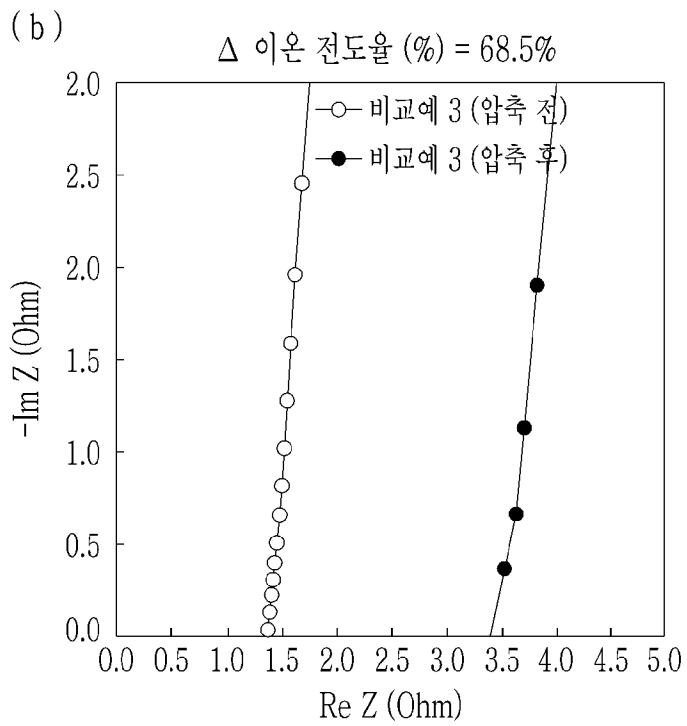
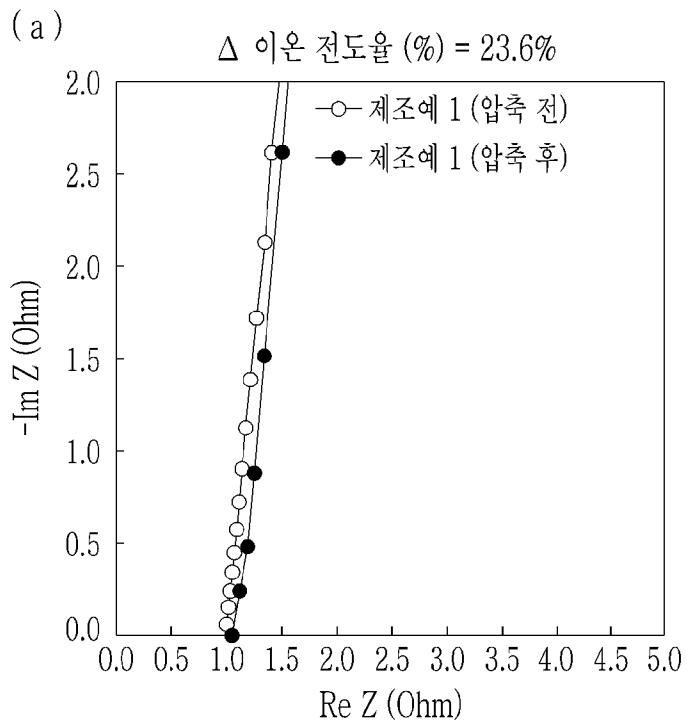
[도2]



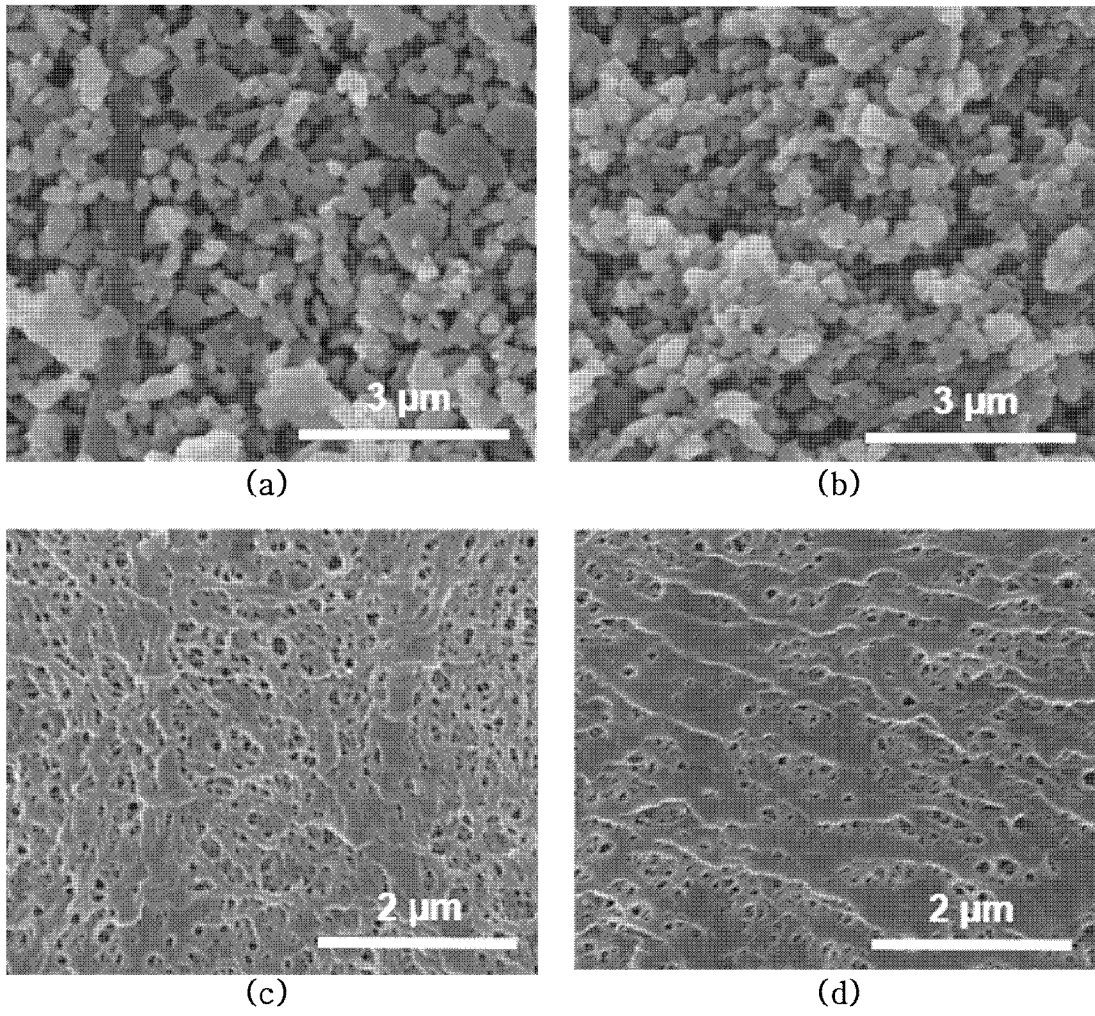
[도3]



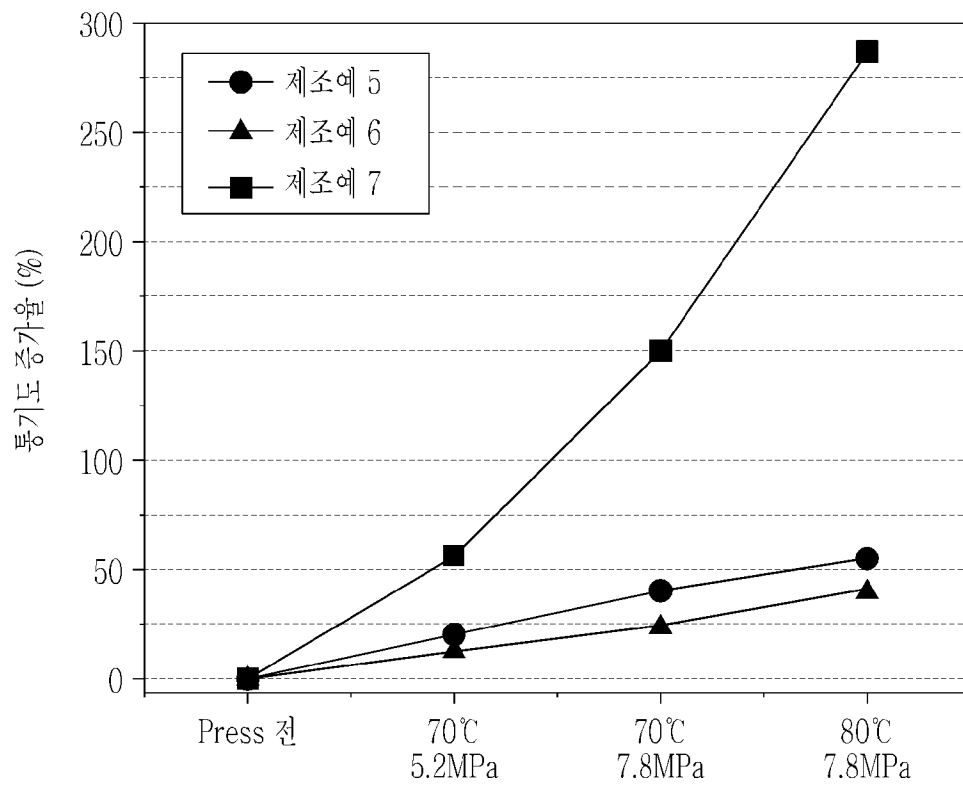
[도4]



[도5]



[도6]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/009638**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/491(2021.01)i; B05D 1/04(2006.01)i; B32B 37/06(2006.01)i; B32B 37/10(2006.01)i; B32B 27/08(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i</b>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 50/451(2021.01); H01G 11/00(2013.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/431(2021.01); H01M 50/449(2021.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 분리막(separator), 프리스탠딩(free standing), 음극(anode), 전기방사(electrospinning)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0084637 A (UNIST ACADEMY-INDUSTRY RESEARCH CORPORATION) 22 July 2015 (2015-07-22) See paragraphs [0042]-[0108] and figures 1-3.	1-16
Y	KR 10-2021-0046405 A (LG CHEM, LTD.) 28 April 2021 (2021-04-28) See paragraphs [0019] and [0062].	1-16
Y	KR 10-2022-0011097 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 27 January 2022 (2022-01-27) See paragraphs [0113]-[0178] and figure 1.	4-5,13-16
A	KR 10-2021-0033327 A (LG CHEM, LTD.) 26 March 2021 (2021-03-26) See paragraphs [0024]-[0073].	1-16
A	KR 10-2022-0021894 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 22 February 2022 (2022-02-22) See paragraphs [0162]-[0164].	1-16
<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 <b>07 December 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>07 December 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2023/009638**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2015-0084637	A	22 July 2015	KR	10-1676688	B1	29 November 2016
KR	10-2021-0046405	A	28 April 2021	CN	114514654	A	17 May 2022
				EP	4033595	A1	27 July 2022
				US	2022-0384910	A1	01 December 2022
				WO	2021-075924	A1	22 April 2021
KR	10-2022-0011097	A	27 January 2022	CN	115803959	A	14 March 2023
				EP	4152509	A1	22 March 2023
				KR	10-2534840	B1	26 May 2023
				WO	2022-019572	A1	27 January 2022
KR	10-2021-0033327	A	26 March 2021	None			
KR	10-2022-0021894	A	22 February 2022	CN	115868081	A	28 March 2023
				EP	4142036	A1	01 March 2023
				JP	2023-524704	A	13 June 2023
				US	2023-0246299	A1	03 August 2023
				WO	2022-035298	A1	17 February 2022

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 50/451(2021.01)i; H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 50/491(2021.01)i; B05D 1/04(2006.01)i; B32B 37/06(2006.01)i; B32B 37/10(2006.01)i; B32B 27/08(2006.01)i; B32B 27/18(2006.01)i; B32B 27/36(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/451(2021.01); H01G 11/00(2013.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/431(2021.01); H01M 50/449(2021.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분리막(separator), 프리스탠딩(free standing), 음극(anode), 전기방사(electrospinning)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0084637 A (국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단) 2015.07.22 단락 [0042]-[0108] 및 도면 1-3	1-16
Y	KR 10-2021-0046405 A (주식회사 엘지화학) 2021.04.28 단락 [0019], [0062]	1-16
Y	KR 10-2022-0011097 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.01.27 단락 [0113]-[0178] 및 도면 1	4-5,13-16
A	KR 10-2021-0033327 A (주식회사 엘지화학) 2021.03.26 단락 [0024]-[0073]	1-16
A	KR 10-2022-0021894 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.02.22 단락 [0162]-[0164]	1-16
<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	
2023년12월07일 (07.12.2023)	2023년12월07일 (07.12.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	이강하 전화번호 +82-42-481-5003	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0084637 A	2015/07/22	KR 10-1676688 B1	2016/11/29
KR 10-2021-0046405 A	2021/04/28	CN 114514654 A	2022/05/17
		EP 4033595 A1	2022/07/27
		US 2022-0384910 A1	2022/12/01
		WO 2021-075924 A1	2021/04/22
KR 10-2022-0011097 A	2022/01/27	CN 115803959 A	2023/03/14
		EP 4152509 A1	2023/03/22
		KR 10-2534840 B1	2023/05/26
		WO 2022-019572 A1	2022/01/27
KR 10-2021-0033327 A	2021/03/26	없음	
KR 10-2022-0021894 A	2022/02/22	CN 115868081 A	2023/03/28
		EP 4142036 A1	2023/03/01
		JP 2023-524704 A	2023/06/13
		US 2023-0246299 A1	2023/08/03
		WO 2022-035298 A1	2022/02/17