



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월30일
(11) 등록번호 10-2344926
(24) 등록일자 2021년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) H01G 11/52 (2013.01)
H01M 50/40 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/446 (2021.01)
H01G 11/52 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2019-0113808
(22) 출원일자 2019년09월16일
심사청구일자 2020년04월14일
(65) 공개번호 10-2020-0030492
(43) 공개일자 2020년03월20일
(30) 우선권주장
1020180109238 2018년09월12일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120108686 A*
(뒷면에 계속)

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

전체 청구항 수 : 총 14 항

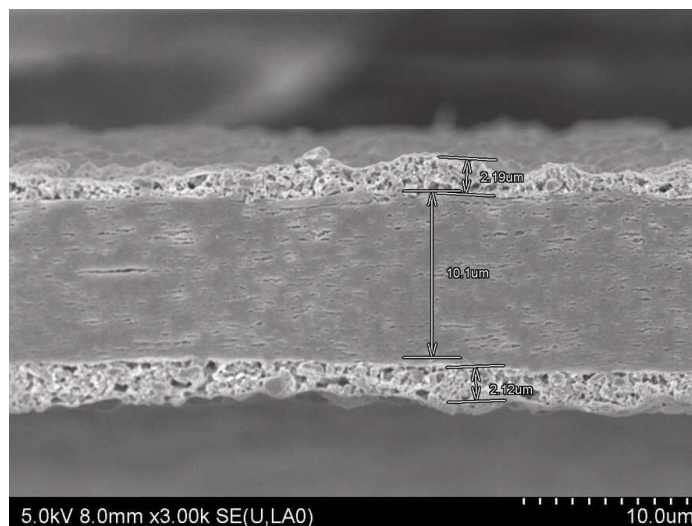
심사관 : 이충재

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법

(57) 요약

다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치되어 있으며, 다수의 무기물 입자, 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하며, 상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고, 상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고, 상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터, 및 이를 포함하는 전기화학소자가 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

(72) 발명자

배원식

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

유비오

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170037556 A*

KR1020160069386 A

KR1020170055440 A

KR1020140028510 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치되어 있으며, 다수의 무기물 입자, 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 을 구비하고,

상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하며,

상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,

상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 130 내지 135℃의 용점을 가지고, 상기 제2 바인더 고분자가 135 내지 140℃의 용점을 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 50 내지 70 cp의 점도를 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 600 내지 800 cp의 점도를 가지고,

상기 점도가 제1 바인더 고분자 또는 제2 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 이루어진 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 90 내지 130%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 25 내지 35%의 전해액 함침율을 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 85:15인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 표면에는 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 복수 개의 노드(node);와, 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온

하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 상기 필라멘트는 상기 노드로부터 연장되어 다른 노드를 연결하는 노드 연결 부분을;을 구비하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 내부에는 상기 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 복수의 노드가 서로 밀접하게 접촉한 상태로 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 형성하고, 상기 인터스티셜 볼륨이 빈 공간이 되어 이루어진 기공은 전부 상기 무기물 입자의 직경보다 작은 크기를 갖는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

청구항 8

(S1) 용매, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하고, 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하는 단계;

(S2) 상기 다공성 코팅층용 슬러리를 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 도포하는 단계; 및

(S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계;를 포함하며,

상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,

상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지고,

상기 다공성 코팅층용 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값이 100 내지 400 cp인 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 130 내지 135℃의 용점을 가지고, 상기 제2 바인더 고분자가 135 내지 140℃의 용점을 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 50 내지 70 cp의 점도를 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 600 내지 800 cp의 점도를 가지고,

상기 점도가 제1 바인더 고분자 또는 제2 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 이루어진 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자가 90 내지 130%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,

상기 제2 바인더 고분자가 25 내지 35%의 전해액 함침율을 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 85:15인 것을 특징으로 하는 전기화학소

자용 세퍼레이터의 제조방법.

청구항 13

양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서,
상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전기화학소자용 세퍼레이터인 전기화학소자.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 전기화학소자가 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극접착력이 개선된 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법에 관한 것이고, 구체적으로 전극 접착력과 다공성 기재와의 접착력이 개선되고, 전기화학소자용으로 요구되는 저항 및 통기도를 모두 충족시키는 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전기화학소자 분야에서 그의 안전성 확보에 대해 크게 주목하고 있다. 특히, 리튬 이차전지와 같은 이차 전지는 양극, 음극 및 세퍼레이터를 구비한 전극 조립체를 갖는데, 이러한 전극 조립체는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 개재된 구조로 제작될 수 있다.

[0003] 리튬 이차전지에서 사용되는 세퍼레이터는 다공성인 직포 또는 부직포 형태를 취하거나, 또는 필름 또는 막의 형태의 경우 건식법 또는 습식법을 통해 기공을 형성시킨 다공성 세퍼레이터이다. 하지만, 이들 다공성 세퍼레이터는 전극과의 결합을 위해 바인더를 사용하는데, 이러한 바인더는 다공성 고분자 기재의 표면에 코팅될 뿐만 아니라 상기 다공성 고분자 기재의 기공 내에도 침투하여 세퍼레이터의 이온 통로 기능을 훼손하는 문제점을 갖고 있다.

[0004] 이 중 스택형 혹은 스택-폴딩형 리튬 이차전지는 제조가 용이하고, 공간을 효율적으로 활용할 수 있는 구조를 가지며, 전극 활물질의 함량을 극대화할 수 있어서 높은 집적도의 전지를 구현할 수 있다.

[0005] 특히 스택-폴딩 구조에서 세퍼레이터와 전극을 접합하는 목적으로 바인더를 사용하고 있으며, 이를 위해서는 T_m 이 140℃ 이하인 바인더들이 선호되고 있다. 세퍼레이터 코팅시 상분리를 통해 도포된 바인더에 기공을 만드는 방식을 활용하고 있으나, 상분리 키네틱스가 너무 빠르면 대부분의 바인더가 코팅층 표면에서 큰 기공을 형성하는 문제가 있고, 원단과 코팅층 간 접착력이 부족하고, 상분리 키네틱스가 너무 느리면 대부분의 바인더가 코팅층 바닥면에서 작은 기공이나 기공 구조 없이 형성되는 문제가 있고, 전극과의 접착층이 형성되지 않게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 전극접착력과 다공성 기재와의 접착력이 개선되고, 전기화학소자용으로 요구되는 저항 및 통기도를 모두 충족시키는 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 전극접착력이 개선된 세퍼레이터를 구비하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 구현예의 전기화학소자용 세퍼레이터가 제공된다.

[0009] 제1 구현예에 따르면,

- [0010] 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및
- [0011] 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치되어 있으며, 다수의 무기물 입자, 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 을 구비하고,
- [0012] 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하며,
- [0013] 상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP((폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌, poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(폴리비닐리덴플로라이드-테트라플루오로에틸렌, poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,
- [0014] 상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0015] 상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0016] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [0017] 상기 제1 바인더 고분자가 130 내지 135℃의 용점을 가지고, 상기 제2 바인더 고분자가 135 내지 140℃의 용점을 가질 수 있다.
- [0018] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [0019] 상기 제1 바인더 고분자가 50 내지 70 cp의 점도를 가지고,
- [0020] 상기 제2 바인더 고분자가 600 내지 800 cp의 점도를 가지고,
- [0021] 상기 점도가 제1 바인더 고분자 또는 제2 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 이루어진 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값일 수 있다.
- [0022] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0023] 상기 제1 바인더 고분자가 90 내지 130%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0024] 상기 제2 바인더 고분자가 25 내지 35%의 전해액 함침율을 가질 수 있다.
- [0025] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0026] 상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 85:15일 수 있다.
- [0027] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0028] 상기 다공성 코팅층의 표면에는 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 복수 개의 노드(node);와, 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온 하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 상기 필라멘트는 상기 노드로부터 연장되어 다른 노드를 연결하는 노드 연결 부분;을 구비할 수 있다.
- [0029] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0030] 상기 다공성 코팅층의 내부에는 상기 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 복수의 노드가 서로 밀접하게 접촉한 상태로 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 형성하고, 상기 인터스티셜 볼륨이 빈 공간이 되어 이루어진 기공은 전부 상기 무기물 입자의 직경보다 작은 크기를 가질 수 있다.
- [0031] 본 발명의 일 측면에 따르면 하기 구현예의 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.
- [0032] 제8 구현예에 따르면,
- [0033] (S1) 용매, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하고, 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하는 단계;
- [0034] (S2) 상기 다공성 코팅층용 슬러리를 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 도포하는 단계; 및
- [0035] (S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계;를 포함하며,

- [0036] 상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,
- [0037] 상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0038] 상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지고,
- [0039] 상기 다공성 코팅층용 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값이 100 내지 400 cp인 전기화학 소자용 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.
- [0040] 제9 구현예에 따르면, 제8 구현예에 있어서,
- [0041] 상기 제1 바인더 고분자가 130 내지 135℃의 용점을 가지고, 상기 제2 바인더 고분자가 135 내지 140℃의 용점을 가질 수 있다.
- [0042] 제10 구현예에 따르면, 제8 구현예 또는 제9 구현예에 있어서,
- [0043] 상기 제1 바인더 고분자가 50 내지 70 cp의 점도를 가지고,
- [0044] 상기 제2 바인더 고분자가 600 내지 800 cp의 점도를 가지고,
- [0045] 상기 점도가 제1 바인더 고분자 또는 제2 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 이루어진 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값일 수 있다.
- [0046] 제11 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0047] 상기 제1 바인더 고분자가 90 내지 130%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0048] 상기 제2 바인더 고분자가 25 내지 35%의 전해액 함침율을 가질 수 있다.
- [0049] 제12 구현예에 따르면, 제8 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [0050] 상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 85:15일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 전기화학소자가 제공된다.
- [0052] 제13 구현예에 따르면,
- [0053] 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서,
- [0054] 상기 세퍼레이터가 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 기재된 전기화학소자용 세퍼레이터인 전기화학소자가 제공된다.
- [0055] 제14 구현예에 따르면, 제13 구현예에 있어서,
- [0056] 상기 전기화학소자가 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0057] 본 발명의 방법에 따르면, 전해액 함침율이 각각 상이한 특정 범위 값을 갖는 2종의 바인더 고분자로 PVdF-HFP 및 PVdF-TFE의 조합을 다공성 코팅층에 사용함으로써, 각 바인더 고분자의 장점을 모두 구비하여 시너지 효과를 발휘하게 되어, 전극접착력과 다공성 기재와의 접착력이 개선되고, 전기화학소자용으로 요구되는 낮은 저항 및 우수한 통기도 특성을 모두 충족시키는 전기화학소자용 세퍼레이터 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 실시예 1의 세퍼레이터의 단면을 관찰한 전자현미경 사진이다.

도 2는 비교예 1의 세퍼레이터의 단면을 관찰한 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [0060] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및
- [0061] 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치되어 있으며, 다수의 무기물 입자, 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 을 구비하고,
- [0062] 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하며,
- [0063] 상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,
- [0064] 상기 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0065] 상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가진다.
- [0066] 본 발명의 세퍼레이터에 사용되는 다공성 고분자 기재로는 다양한 고분자로 형성된 다공성 막이나 부직포 등 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 평면상의 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어 전기화학소자 특히, 리튬 이차전지의 세퍼레이터로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 막이나, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유로 이루어진 부직포 등을 사용할 수 있으며, 그 재질이나 형태는 목적하는 바에 따라 다양하게 선택할 수 있다. 예를 들어 폴리올레핀계 다공성 막(membrane)은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌; 폴리프로필렌; 폴리부틸렌; 및 폴리헥텐;으로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리올레핀계 고분자 1종 또는 2종 이상을 혼합한 고분자로부터 형성할 수 있으며, 부직포 역시 폴리올레핀계 고분자 또는 이보다 내열성이 높은 고분자를 이용한 섬유로 제조될 수 있다.
- [0067] 상기 다공성 고분자 기재는 1 μ m 내지 30 μ m 범위의 두께를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 1 μ m 내지 20 μ m 또는 5 μ m 내지 20 μ m 범위의 두께를 가질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 두께가 1 μ m 미만이면 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있으며, 상기 다공성 고분자 기재의 두께가 30 μ m를 초과하면 전지저항이 증가할 수 있다.
- [0068] 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 30% 내지 75% 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 35% 내지 65% 범위일 수 있다. 상기 기공도가 이러한 범위를 만족하면 전지저항이 증가를 방지하고, 다공성 고분자 기재의 기계적 물성을 유지할 수 있다.
- [0069] 상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기는 0.01 μ m 내지 5.0 μ m 범위일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재의 기공 크기는 0.1 μ m 내지 1.0 μ m 범위일 수 있다. 상기 기공 크기가 이러한 범위를 만족하면, 폐색된 기공 구조로 인한 전지 저항의 증가를 방지할 수 있으며, 일반적인 리튬이차전지에서 자가방전 특성을 유지할 수 있다.
- [0070] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 호모폴리머는 코모노머 유래 반복 단위가 없이 비닐리덴 유래 반복단위인 -CH₂-CF₂- 그룹이 반복되는 형태를 가지고 있어, 규칙적인 결합구조를 구비하여 비교적 높은 결정성을 가지고 있기 때문에 유기 용매에 낮은 용해성과 낮은 전해액 함침율의 단점을 가지고 있다.
- [0071] 이러한 문제점을 보완하기 위한 방법들 중의 하나가 공단량체를 사용한 공중합이다.
- [0072] PVDF 호모폴리머에 다른 코모노머 유래 반복 단위를 도입하여 얻어진 PVDF 코폴리머는, PVDF 호모폴리머에 비해 결합 구조가 불규칙한 부분이 발생하면서 결정성이 낮아지고, 그 결과, 전해액 함침율이 상대적으로 증가할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, PVDF 호모폴리머에 도입되는 코모노머 유래 반복단위의 구조, 함량, 작용기 특성에 따라서, PVDF

코폴리머의 전해액 함침율에 영향을 줄 수 있다.

- [0074] 본 발명에서는 바인더 고분자로 제1 바인더 고분자와 제2 고분자 바인더가 포함된 혼합물로 이루어지고, 이때, 상기 제1 바인더 고분자는 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이다.
- [0075] PVDF-HFP와 PVDF-TFE는 모두 PVDF 호모폴리머에 HFP와 TFE 유래 반복단위를 각각 포함시킨 구조이고, HFP는 TFE 보다 탄소 개수가 한 개 더 많아서 -CF₃기가 가지 역할을 하여 PVDF-HFP의 결정화도는 PVDF-TFE 보다 더 낮은 값을 가지게 된다.
- [0076] 하지만, 전해액 함침율이 PVDF 호모폴리머에 비해서 단순히 큰 2종의 바인더 고분자를 다공성 코팅층에 함께 사용하거나, 또는 PVDF-HFP와 PVDF-TFE를 함께 사용한다고 하여, 기대하는 세퍼레이터의 특성이 모두 개선될 수는 없다.
- [0077] 본 발명의 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율을 갖는 PVDF-HFP이고, 상기 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 갖는 PVDF-TFE인 경우에만, 세퍼레이터의 저항 특성, 통기도 특성, 원단 접착력, 전극 접착력, 밀집된 코팅층 구조의 면에서 모두 탁월한 특성을 발휘할 수 있다. 이하 상세히 살펴볼 것이다.
- [0078] 상기 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP는 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 90 내지 130%, 또는 100 내지 120%, 또는 105 내지 120%, 또는 105 내지 115%의 전해액 함침율을 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 바인더 내부로 전해액이 이동할 수 있어, 바인더와 전해액간의 친화도를 개선하여 전지 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 또한, 상기 제2 바인더 고분자는 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 25 내지 35%, 또는 28 내지 35%, 또는 28 내지 33%의 전해액 함침율을 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 전해액이 흡수되지 않기 때문에 바인더 고분자의 팽윤이 작아서, 바인더 고분자에 의한 다공성 고분자 기재의 기공을 막는 현상이 방지되고 기공 구조를 유지할 수 있어, 그 결과 저항이 낮아서 전지 출력이 개선될 수 있다.
- [0080] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 바인더 고분자로 전해액 함침율이 각각 상이한 특정 범위 값을 갖는 2종의 바인더 고분자, 즉 80 내지 165%의 전해액 함침율을 갖는 제1 바인더 고분자인 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)와 20 내지 40%의 전해액 함침율을 갖는 제2 바인더 고분자인 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)를 동시에 사용함으로써, 전술한 각 바인더 고분자의 장점을 모두 구비하여 시너지 효과를 발휘하게 되어, 전극접착력과 다공성 기재와의 접착력이 개선되고, 전기화학소자용으로 요구되는 낮은 저항, 및 우수한 통기도 특성 및 밀집된 코팅층 구조를 모두 충족시키는 전기화학소자용 세퍼레이터를 제공할 수 있다.
- [0081] 또한, 상기 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP는 고분자 사슬에 -CF₃의 가지 구조를 가지고 있어, 코모노머 유래 반복단위 자체를 포함하지 않는 PVDF 호모폴리머는 물론이고, 이러한 가지 구조를 갖지 않는 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE에 비해서 결정화도가 상대적으로 작아서, 전해액의 함침 뿐만 아니라 비용매(예를 들어, 물 등)가 고분자 사슬 내부로의 침입이 매우 용이하다. 따라서, 상기 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP는 용액 상태에서 비용매와 접하게 되면 매우 빠른 상분리 속도를 나타낼 수 있다. 그 결과, 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP와 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE를 용매에 용해하고 무기물 입자를 분산시켜 준비한 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 고분자 기재에 코팅한 후, 이를 비용매에 침지하게 되면, 슬러리에 포함된 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP는 PVDF-TFE에 비해서 훨씬 더 빠르게 비용매가 접하고 있는 코팅층의 표면으로 이동하여, 최종적으로 다공성 코팅층의 표면부에 PVDF-TFE 보다 더 풍부하게 (최초 투입시 PVDF-HFP 및 PVDF-TFE의 중량비에 비해서 PVDF-HFP의 함량이 더 많게) 위치할 수 있다. 반면에, 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE는 PVDF-HFP와 비교해서 가지 구조가 없으므로, PVDF-TFE의 고분자 사슬 내로 전해액의 침투는 물론이고, 비용매의 침투도 더 느리게 진행되고, 상분리 속도도 상대적으로 느리게 된다. 따라서, 최종적으로 다공성 코팅층의 내부, 즉 다공성 고분자 기재와 무기물 입자들 사이에 PVDF-TFE가 보다 더 풍부하게 (최초 투입시 PVDF-HFP 및 PVDF-TFE의 중량비에 비해서 PVDF-TFE의 함량이 더 많게) 존재할 수 있다.
- [0082] 바인더 고분자로 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP만을 단독으로 사용하는 경우에는 상분리 속도가 너무 커서 다공성 코팅층의 표면부에 주로 바인더 고분자가 존재하게 되어 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재의 접착력이 현

저히 저하될 수 있고, 반대로 바인더 고분자로 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE만을 단독으로 사용하는 경우에는 상분리 속도가 너무 작아서, 다공성 코팅층의 내부에 주로 위치하여 다공성 고분자 기재와 무기물 입자 간의 접착력을 개선할 수 있으나, 전극과의 접착력이 크게 떨어지는 문제가 발생할 수 있다.

- [0083] 본 발명에서는 바인더 고분자로 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP와 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE를 동시에 포함함으로써, PVDF-TFE는 원단 접착력, 즉 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력의 개선하는데 기여할 수 있고, PVDF-HFP는 다공성 코팅층의 표면부에서 전극과의 접착력을 개선하는데 기여하여, 원단 접착력과 전극 접착력이 모두 탁월한 세퍼레이터를 제공할 수 있다.
- [0084] 또한, 본 발명의 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE는 전해액이 흡수되지 않기 때문에 바인더 고분자의 팽윤이 작아서, 바인더 고분자에 의한 다공성 고분자 기재의 기공을 막는 현상이 방지되고, 다공성 코팅층의 내부에서 기공 구조를 유지하여 통기도 특성을 개선할 수 있다. 이렇게 다공성 코팅층의 내부에서 유지된 기공 구조 상에, 즉 다공성 코팅층의 표면에서는 함침율이 제2 바인더 고분자 보다 우수한 제1 바인더 고분자인 PVDF-HFP가 더 많이 분포하면서 전해액을 충분히 흡수하여 바인더 고분자 내부와 세퍼레이터의 다공성 고분자 기재 방향으로 리튬 이온을 전달하는 전해액의 이동을 원활하게 하여 전지 특성을 개선하고, 저항을 낮추고, 더불어 전극과의 접착성을 향상시킬 수 있다. 이와 같이 본 발명에서 제1 바인더 고분자로 80 내지 165%의 전해액 함침율을 갖는 PVDF-HFP와, 제2 바인더 고분자로 20 내지 40%의 전해액 함침율을 갖는 PVDF-TFE를 동시에 사용함에 따라 발휘되는 시너지 효과는 후술하는 표 1로부터 확인할 수 있다.
- [0085] 이때, PVDF-HFP와 PVDF-TFE의 전해액 함침율은 HFP 유래 반복 단위와 TFE 유래 반복단위의 함량과, PVDF-HFP와 PVDF-TFE의 중량평균분자량 등을 적절히 제어함으로써 조절할 수 있다.
- [0086] 상기 바인더 고분자(구체적으로 제1 바인더 고분자, 제2 바인더 고분자)의 전해액 함침율(electrolyte uptake)은 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다.
- [0087] 먼저, 바인더 고분자를 이용하여 상분리 방법으로 필름을 제조한 후 원 모양의 필름(지름 1.8cm; 면적 2.54cm², 두께: 16 μ m (편차 -0.5 ~ +0.5 μ m))으로 자른 다음 무게를 측정하였다. 구체적으로, 상기 필름은 각각의 바인더 고분자가 용해된 용액을 비용매를 이용하여 침지상분리시켜 제조되었다. 이후 1.0 몰의 리튬염(LiPF₆)이 녹아 있는 전해질 혼합(EC/DEC=1/1 또는 EC/PC=1/1 부피 비) 용액에 원 모양의 바인더 고분자 필름을 넣고 24시간 후 꺼낸 후, 바인더 고분자 필름을 수직으로 세워 1분간 방치하여 필름 표면에 묻은 액적을 제거하였다. 이렇게 얻어진 전해질 혼합 용액이 함침된 필름의 무게를 측정하였다. 모든 실험은 아르곤 가스가 채워진 글러브박스(glove box) 속에서 수분이 1.0 ppm 미만인 조건에서 수행하였다. 전해액 함침율(%)은 함침 후 필름의 무게에서 함침 전 필름의 무게를 뺀 값을 함침 전 필름의 무게로 나눈 후 다시 100을 곱하여 계산하였다.
- [0088] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 바인더 고분자는 50 내지 70 cp의 점도를 가질 수 있고, 상세하게는 55 내지 70 cp, 더 상세하게는 55 내지 65 cp의 점도를 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 비용매의 확산을 빠르게 하여 상분리 속도를 빠르게 한다는 면에서 유리할 수 있다.
- [0089] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 바인더 고분자는 130 내지 135 $^{\circ}$ C, 또는 130 내지 133 $^{\circ}$ C, 또는 130 내지 132 $^{\circ}$ C의 용점을 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 세퍼레이터의 안정성, 특히 열안정성을 개선할 수 있다.
- [0090] 한편, 상기 제2 바인더는 600 내지 800 cp의 점도를 가질 수 있고, 상세하게는 600 내지 750cp, 더 상세하게는 650 내지 750cp의 점도를 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 상분리 속도를 느리게 하여 균일한 기공을 형성하는 면에서 유리할 수 있다. 일반적으로 점도는 입체 장애(steric hindrance) 역할을 하여 세퍼레이터의 켄칭(quenching) 속도(응고되어 필름을 형성하는 속도)에 영향을 미칠 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 바인더 고분자는 135 내지 140 $^{\circ}$ C, 또는 135 내지 138 $^{\circ}$ C, 또는 135 내지 137 $^{\circ}$ C의 용점을 가질 수 있다. 이러한 범위를 만족하는 경우에 세퍼레이터의 안정성, 특히 열안정성을 개선할 수 있다.
- [0092] 이때, 상기 제1 바인더 고분자의 점도는 제1 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 혼합한 후, 페인트 셰이커(paint shaker)를 이용하여 상온에서 약 90분이상 믹싱하여서 슬러리를 제조하고, 이렇게 제조된 슬러리를 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값을 의미한다. 또한, 상기 제2 바인더 고분자의 점도는 제2 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50)

500nm의 Al₂O₃ 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 혼합한 후, 페인트 셰이커(paint shaker)를 이용하여 상온에서 약 90분이상 믹싱하여서 슬러리를 제조하고, 이렇게 제조된 슬러리를 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값을 의미한다. 이때 페인트 셰이커는 트윈 암 페인트 셰이커 (Twin-arm paint shaker) (Multi-dimensional mixing motion)으로 고점도 슬러리 믹싱 및 분산성 향상에 유리하다. 이와 같이, 상기 제 1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 점도 측정시에, 무기물 입자인 평균입경(D50) 500nm의 Al₂O₃ 를 포함하는 슬러리를 이용하는 이유는, 이러한 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자는 추후 세퍼레이터의 다공성 코팅층용 슬러리를 제조하기 위해 사용되는 바, 무기물 입자를 포함하는 슬러리 상태에서의 바인더 고분자의 점도를 미리 파악하여, 슬러리 코팅등에 적합하지 등을 판단하는 기준으로 삼기 위함이다.

[0093] 상기 바인더 고분자(구체적으로 제1 바인더 고분자, 제2 바인더 고분자)의 용점(T_m)은 (DSC, Differential Scanning Calorimeter)장치를 이용하여 -60 내지 200℃에서 스캔하여 측정하였다.

[0094] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 바인더 고분자인 PVdF-HFP는 비닐리텐 유래 반복단위와 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위를 포함하고, 상기 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위를 전체 반복단위(비닐리텐 유래 반복단위 및 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위) 개수 기준으로 15% 이하, 상세하게는 10 내지 15%의 치환율을 가질 수 있다.

[0095] 또한, 상기 제2 바인더 고분자인 PVDF-TFE는 비닐리텐 유래 반복단위와 테트라플루오로에틸렌 유래 반복단위를 포함하고, 상기 테트라플루오로에틸렌 유래 반복단위를 전체 반복단위(비닐리텐 유래 반복단위 및 테트라플루오로에틸렌 유래 반복단위) 개수 기준으로 24% 이하, 상세하게는 20 내지 24%의 치환율을 가질 수 있다.

[0096] 이때 치환율이라 함은 고분자의 전체 반복단위 개수 대비 특정 코모노머로부터 유래된 반복단위 개수의 비율(%)을 의미한다.

[0097] 상기 제1 바인더 고분자는 10,000 내지 1,500,000 범위의 중량평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 고분자는 10,000 내지 600,000 범위 또는 100,000 내지 600,000 범위의 중량평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 상기 제1 바인더 고분자의 중량평균 분자량이 너무 크면 용매에 대한 용해도가 낮고 바인더 용액의 점도가 지나치게 높아져 코팅(도포)이 곤란하게 되고, 상기 제1 바인더 고분자의 중량평균 분자량이 너무 작으면 균일한 코팅층이 얻어지기 어려울 수 있다.

[0098] 제1 바인더 고분자는 무기물 입자 100 중량부를 기준으로 5 내지 50 중량부 또는 10 내지 35 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 제1 바인더가 상기 범위로 사용되는 경우에 다공성 고분자 기체와 다공성 코팅층 간의 접착력 및 다공성 코팅층과 전극 간의 접착력이 모두 적절한 수준으로 제공될 수 있다.

[0099] 상기 제2 바인더 고분자는 10,000 내지 1,500,000 범위의 중량평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 바인더 고분자는 10,000 내지 600,000 범위 또는 100,000 내지 600,000 범위의 중량평균 분자량(M_w)을 가질 수 있다. 상기 제2 바인더 고분자의 중량평균 분자량이 너무 크면 용매에 대한 용해도가 낮고 바인더 용액의 점도가 지나치게 높아져 코팅(도포)이 곤란하게 되고, 상기 제2 바인더 고분자의 중량평균 분자량이 너무 작으면 균일한 코팅층이 얻어지기 어려울 수 있다.

[0100] 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 중량비는 50:50 내지 85:15, 또는 50:50 내지 80:20, 또는 50:50 내지 75:25일 수 있다. 상기 중량비가 이러한 범위를 만족하는 경우에 코팅 시 도포하기에 적절한 점도를 구현할 수 있고, 상분리 속도가 지나치게 빠르거나 또는 너무 느린 문제를 방지하여 상분리를 용이하게 제어할 수 있으며, 그 결과 저항이 낮고 통기도 특성이 우수하며 코팅층의 충전밀도가 높고 전극과의 접착력이 개선된 다공성 코팅층의 구조 및 기공을 형성할 수 있다.

[0101] 본 발명의 일 구현예에 에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0 ~ 5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 무기물 입자는 0.001 내지 3 μm 범위의 평균입경 또는 0.001 내지 2 μm 범위의 평균입경을 가질 수 있다. 상기 무기물 입자의 평균입경이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 분산성이 개선되고, 지나친 코팅층의 증가를 방지할 수 있다. 이때, 상기 무기물 입자의 평균입경은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도(D50)를 의미한다.

[0102] 상기 무기물 입자의 비제한적인 예로서는 Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, AlN, BN, MgO, Mg(OH)₂, SiO₂, ZnO, TiO₂,

BaTiO₃ 또는 이들 중 2 이상의 혼합물 등이 있을 수 있다.

- [0103] 상기 다공성 코팅층에서 무기물 입자의 함량은 다공성 코팅층 100중량% 기준으로 50 중량% 내지 80 중량% 범위 일 수 있다.
- [0104] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와, 상기 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키는 바인더 고분자를 포함하며, 또한 상기 바인더에 의해 무기물 입자와 다공성 고분자 기체가 결합된 상태를 유지할 수 있다. 이때, 상기 다공성 코팅층은 표면과 내부가 서로 상이한 기공 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0105] 상기 다공성 코팅층의 표면에는 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 복수 개의 노드(node);와, 상기 노드의 바인더 고분자에서 실(thread) 모양으로 형성되어 나온 하나 이상의 필라멘트를 포함하며, 상기 필라멘트는 상기 노드로부터 연장되어 다른 노드를 연결하는 노드 연결 부분;을 구비할 수 있다.
- [0106] 상기 코팅층 표면에서의 노드 연결 부분은, 상기 바인더 고분자에서 유래된 복수의 필라멘트들이 서로 교차하여 부직포 유사 구조의 3차원 망상 구조체로 이루어질 수 있다. 상기 망상 구조체 내에서 무기물 입자들은 상기 바인더 고분자의 필라멘트에 무기물 입자의 적어도 일부가 매립되어 있으며 필라멘트(들)을 매개로 하여 입자 상호간에 소정 간격 떨어져 분포할 수 있다. 상기 노드 연결 부분에서의 무기물 입자들은 높은 기공도 확보의 측면에서 적어도 무기물 입자의 평균 직경 범위 이상 이격되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 필라멘트의 직경은 상기 노드의 직경보다 작은 것이 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 내부에서는 상기 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 복수의 노드가 실질적으로 서로 접촉한 상태로 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 형성할 수 있고, 이때 인터스티셜 볼륨은 노드들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 접촉하는 노드들에 의해 한정되는 공간을 의미한다. 상기 노드 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈 공간이 되어 상기 노드에서 기공을 형성할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 내부의 기공은 전부 상기 무기물 입자의 직경보다 작은 크기를 가질 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 구현예에 따른 다공성 코팅층의 기공은 바인더 고분자의 비용매 확산에 의해 형성되는 손가락 유사(finger like) 구조나 바인더 고분자로 이루어진 부분에서 그 중 일부가 개열되어 형성되는 버나드셀과 같은 기공 구조와는 다른, 특유의 기공 구조를 가질 수 있다.
- [0109] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 10nm 내지 400nm, 또는 20nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 기공의 크기는 SEM 이미지를 통한 형상 분석으로부터 산출될 수 있으며, 바인더 실(thread)이 교차되어 이루어지는 폐곡선을 기공의 형상으로 하여 기공의 크기를 산출할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 기공의 크기는 캐필러리 흐름 기공경 측정 방법(Capillary flow porosimetry) 방법에 따라 측정할 수 있다. 캐필러리 흐름 기공 측정 방법은 두께 방향으로 가장 작은 기공의 직경이 측정되는 방식이다. 따라서, 캐필러리 흐름 기공 측정 방법에 의해 다공성 코팅층만의 기공 크기를 측정하기 위해서는 다공성 코팅층을 다공성 기체에서 분리하여 분리된 다공성 코팅층을 지지할 수 있는 부직포로 감싼 상태에서 측정하여야 하며, 이때 상기 부직포의 기공의 크기는 코팅층의 기공의 크기에 비해 훨씬 커야 한다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 기공도는 50% 내지 85%가 바람직하다. 기공도가 85% 이하이면 전극과 접촉시키는 프레스 공정에 견딜 수 있는 역학 특성을 확보할 수 있고 또한 표면 개구율이 과도하게 높아 지지 않아 접착력을 확보 하는데 적합하다. 한편, 상기 기공도가 50% 이상이면 대부분의 다공성 기체의 기공도보다 높아 이온 투과성의 관점에서 유리하다.
- [0110] 한편, 본 발명의 일 구현예에 있어서, 기공도는 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정하거나 수은 압입법(Mercury intrusion porosimetry), 캐필러리 흐름 기공경 측정 방법(capillary flow porosimetry)과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 또는 본 발명의 일 구현예에 있어서, 수득된 전극(전극 활물질층)의 밀도(겉보기 밀도)와 전극(전극 활물질층)에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 전극 활물질층의 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(true density)의 차이로부터 전극 활물질층의 기공도를 계산할 수 있다.
- [0111] 상기 다공성 코팅층의 두께는 다공성 기체의 편면에서 0.5 μ m 내지 5 μ m가 바람직하다. 상기 두께가 0.5 μ m 이상, 바람직하게는 1 μ m 이상으로 할 수 있으며, 상기 수 범위 내에서 전극과의 접착력이 우수하고 그 결과 전지의 셀 강도가 증가된다. 한편, 상기 두께가 5 μ m 이하이면 전지의 사이클 특성 및 저항 특성의 측면에서 유리하다. 이

관점에서는 상기 두께는 4 μ m 이하가 바람직하고 3 μ m 이하가 더욱 바람직하다.

- [0112] 본 발명의 일 구현예에 따르는 전기화학소자용 세퍼레이터는,
- [0113] (S1) 용매, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하고, 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하는 단계;
- [0114] (S2) 상기 다공성 코팅층용 슬러리를 다공성 기재의 적어도 일측 표면에 도포하는 단계; 및
- [0115] (S3) 상기 (S2) 단계의 결과물을 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계;를 포함하며,
- [0116] 상기 제1 바인더 고분자가 PVdF-HFP(poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)이고, 상기 제2 바인더 고분자가 PVdF-TFE(poly(vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)이고,
- [0117] 상기 제1 바인더 고분자가 100 내지 120%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고,
- [0118] 상기 제2 바인더 고분자가 25 내지 35%의 전해액 함침율을 가지고,
- [0119] 상기 다공성 코팅층용 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값이 100 내지 400 cp 인 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0120] 이러한 방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0121] 먼저, 용매, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 혼합하여 다공성 코팅층용 슬러리를 준비하되, 상기 바인더 고분자가 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 포함한다.
- [0122] 이후, 다수의 기공을 갖는 평면상의 다공성 고분자 기재를 준비하고, 본 발명에서 사용가능한 다공성 고분자 기재에 관해서는 상기 내용을 참조한다.
- [0123] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면 상에, 상기 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리를 도포한다. 상기 슬러리의 도포는 마이어바, 다이 코터, 리버스 롤 코터, 그라비아 코터 등의 본 발명의 기술분야의 통상의 도공 방식을 적용할 수 있다. 상기 다공성 코팅층을 다공성 기재의 양면에 형성할 경우, 도공액을 편면씩 도공하고 나서 응고, 수세 및 건조하는 것도 가능하지만, 도공액을 양면 동시에 다공성 기재 위에 도공하고 나서 응고, 수세 및 건조하는 쪽이, 생산성의 관점에서 바람직하다.
- [0124] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자에 대해서는 전술한 내용을 참고한다.
- [0125] 상기 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리의 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다.
- [0126] 상기 용매는 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자를 합한 100 중량부를 기준으로 300 내지 2,000 중량부 또는 500 내지 1,500 중량부의 양으로 사용될 수 있다. 이로부터 30 센티포이즈(centipoise: cp) 내지 500 센티포이즈 범위의 점도를 갖는 바인더 용액이 획득될 수 있다.
- [0127] 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 메틸에틸케톤 (methylethylketone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 및 시클로헥산 (cyclohexane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0128] 상기 다공성 코팅층용 슬러리의 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값은 100 내지 400 cp이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면 100 내지 300 cp, 또는 100 내지 290 cp일 수 있다. 상기 다공성 코팅층용 슬러리의 점도값이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 다공성 기재에의 코팅이 균일하게 이루어질 수 있어, 저항과 통기도가 일정한 값을 갖는 안정성이 개선된 세퍼레이터를 제공할 수 있다.
- [0129] 이후, 전 단계의 결과물을 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계를 거친다.
- [0130] 상기 비용매(non-solvent)란 바인더 고분자를 용해시키지 않는 용매를 의미하며, 상분리를 용이하게 하기 위해 사용된 용매와 혼화성이 있는 액체면 특별히 제한되지 않는다.
- [0131] 사용 가능한 비용매의 비제한적인 예로는 물 (water), 메탄올 (methanol), 에탄올 (ethanol), 이소프로판올 (isopropanol), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [0132] 또한 상기 비용매를 포함하는 응고액에 침지하는 단계에서 상분리 거동이 너무 급격한 경우 용매를 일부 혼합하여 상분리 속도를 조절할 수 있다. 이 때 도입되는 용매의 양은 비용매 전체 부피 대비 부피비로 30% 이하가 바람직하다.
- [0133] 상기 비용매는 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리 내의 바인더 고분자의 상분리를 촉진시키기 때문에 바인더 고분자가 다공성 코팅층 표면부에 더 많이 존재하도록 한다. 이에 따라, 후술하는 건조 처리 후 세퍼레이터의 전극에 대한 결합성이 증대되므로 라미네이션이 용이해진다.
- [0134] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 응고액은 둘 이상의 복수의 응고액을 준비하고 슬러리가 도포된 세퍼레이터를 각각의 응고액에 순차적으로 소정 시간 침지시키는 방식으로 수행될 수 있다. 이때 복수의 응고액들은 비용매의 농도가 전 단계에 비해 순차적으로 높게 준비될 수 있으며, 적어도 2차 이후의 응고액 중 비용매의 농도는 최초 응고액 중 비용매의 농도보다 높을 수 있다. 예를 들어, 최초 응고액의 경우에는 비용매의 농도가 95wt% 이고, 이후 단계에서의 비용매의 농도는 95%를 초과하도록 조절될 수 있다.
- [0135] 상기 비용매가 과량인 응고액에 침지되면서 무기물 코팅층 내의 용매와 응고액이 교환되면서 코팅층 내에 비용매의 비율이 점차적으로 높아지므로, 복수의 응고액을 준비하여 고화 단계를 여러 단계에 걸쳐 수행할 경우 응고액 중 비용매의 비율을 순차적으로 높여주는 것이 바람직하다. 한편, 최초 응고액에서 비용매의 비율이 100%인 경우에는 1회차 이후의 응고액은 비용매로만 이루어진다.
- [0136] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 응고액의 온도는 5℃ 이상 20℃ 미만으로 유지될 수 있다. 이보다 낮은 온도에서는 비용매의 응결이 일어나 바람직하지 못하며, 이보다 높은 온도에서는 상분리가 급격하게 일어나 코팅층 구조가 치밀하지 못하여 본 발명에서 의도한 노드와 필라멘트로 이루어진 무기물 코팅층이 형성되지 못하고 일부 영역에서 바인더가 과도하게 밀집된 구조를 가지게 되어 저항 특성과 접착력 구현에 바람직하지 못하다. 한편, 전술한 바와 같이 복수의 응고액을 준비하여 고화 단계를 여러 단계에 걸쳐 수행할 경우에는 최초 응고액의 온도는 5℃ 이상 20℃ 미만으로 설정하고, 2회차 이후의 응고액의 온도는 건조 단계 전까지 순차적으로 높아질 수 있으며, 적어도 1회차 보다 높은 온도로 준비될 수 있다. 다만, 2회차 이후에도 응고액의 온도는 40℃ 이하로 제어하는 것이 바람직하다. 상기 온도보다 높은 온도에서는 비용매의 증발이 일어나 바람직하지 못하며, 이보다 낮은 온도 범위에서 건조로에 도입될 때 열충격이 발생하여 원단의 폭 변화가 발생할 위험이 있다.
- [0137] 한편, 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 침지는 30 내지 100초, 또는 40 내지 90초로 제어될 수 있다. 침지 시간이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 상분리가 과도하게 일어나 다공성 기재와 저저항 코팅층간의 접착력이 저하되어 코팅층의 탈리가 발생하는 문제를 방지할 수 있고, 두께 방향으로 균일한 기공을 형성할 수 있다. 한편, 전술한 바와 같이 복수의 응고액을 준비하여 고화 단계를 여러 단계에 걸쳐 수행할 경우에는 최초 응고액 중 침지시간은 10초 이상 30초 이하로 제어할 수 있다.
- [0138] 이렇게 응고액에 침지된 결과물을 건조함으로써 다공성 기재의 적어도 일측면 상에 다공성 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 건조는 건조 챔버(drying chamber)에서 수행될 수 있으며, 이 때 비용매 도포로 인해 건조 챔버의 조건은 특별히 제한되지 않는다. 이로써 다공성 코팅층 표면부가 그 하부보다 바인더 고분자를 더 많이 포함하는 상태가 되므로, 전술한 전극에 대한 결합력 등이 우수해지는 동시에, 다공성 코팅층은 전극접착력을 나타내는 부분이 포함됨에도 불구하고 전체적으로 동일한 높이로 형성되므로 면방향으로 동일한 저항을 갖게 된다.
- [0139] 전술한 방법에 따라 제조된 세퍼레이터를 양극과 음극 사이에 개재시켜 라미네이션하므로써 전기화학소자를 제조할 수 있다. 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [0140] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 양극과 음극의 전극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체의 적어도 일면에 결합시킨 형태로 제조될 수 있다.
- [0141] 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0142] 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그

래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다.

[0143] 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0144] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0145] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0146] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0147] 실시예 1

[0148] 세퍼레이터의 제조

[0149] 바인더 고분자로서 제1 바인더 고분자인 PVdF-HFP (폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오로프로필렌) (Solvay사 Solef 21510, T_m (용점) 132°C, 전해액 함침율(uptake) 110%, HFP 치환율 15%) 28 중량부와 제2 바인더 고분자인 PVdF-TFE (폴리비닐리덴플로라이드-테트라플루오로에틸렌) (Daikin사 VT-475, T_m 138°C, 전해액 함침율 30%, TFE 치환율 24%) 7 중량부를 N-메틸 피롤리돈(NMP) 400 중량부에 첨가하여 50 °C에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다.

[0150] 이때, 제1 바인더 고분자의 점도는 60 cp이고, 제2 바인더 고분자의 점도는 700 cp이었다. 이때, 제1 바인더 고분자의 점도 및 제2 바인더 고분자의 점도는 측정 대상인 바인더 고분자 35 중량부, 평균입경(D50) 500nm의 Al_2O_3 (일본경금속, LS235) 65 중량부, 및 NMP(N-메틸피롤리돈) 400 중량부로 이루어진 슬러리에 대해서, 레오미터(Rheometer, TA instruments) 장치를 이용하여 전단속도(shear rate) 100/s에서 측정된 점도값이었다.

[0151] 이후 무기물 입자로 평균입경(D50) 500nm의 알루미늄 Al_2O_3 (일본경금속, LS235) 65 중량부를 상기 바인더 용액에 첨가한 후 페인트 셰이커(paint shaker)를 이용하여 분산시켜 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0152] 이때, 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 점도는 레오미터(Rheometer, TA instruments) 장치를 이용하여 전단속도 100/s에서 측정된 결과 110 cp이었다.

[0153] 이후 이와 같이 제조된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 로드(rod) 코팅법으로, 두께 12 μ m 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재(기공도 45%)에 코팅하고, 이어서 비용매인 물에 침지시켜 상분리시켰다. 침지시간은 40초였다. 이후, 오븐(oven) 를 이용하여 75°C의 온도 조건에서 건조 처리하여 최종적으로 전기화학소자용 세퍼레이터를 제조하였다.

[0154] 양극 및 음극의 제조

[0155] $LiCoO_2$ 97중량%, 도전제로서 카본 블랙 분말 1.5중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, Kureha) 1.5중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를

[0156] 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 20 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100°C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극을 제조하였다.

- [0157] 평균 입경 16 μ m의 인조 흑연 입자(LC1, Shanshan) 96.5중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더(ZEON) 2.3중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, Daicel) 1.2중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 8 μ m 두께의 구리집 전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100 $^{\circ}$ C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120 $^{\circ}$ C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.
- [0158] 리튬 이차전지의 제조
- [0159] 상기에서 제조된 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 개재시켜 80 $^{\circ}$ C에서 100kgf 하중으로 라미네이션하여 단위셀을 제작하였다. 이를 파우치에 삽입하고 1M의 LiPF₆가 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디에틸렌카보네이트(DEC)의 3/5/2(부피비) 혼합용매에 용해된 유기전해액을 각각 주입한 후 파우치를 진공 밀봉한 후 활성화 과정을 거쳐 리튬이차전지를 완성하였다.
- [0160] 실시예 2
- [0161] 실시예 1에서 PVdF-HFP(Solef 21510)의 함량을 17.5 중량부, PVdF-TFE(VT-475)의 함량을 17.5 중량부로 변경하고, 다공성 코팅층용 슬러리의 점도가 전단속도 100/s 에서 209 cp이었고, 제조된 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 로드(rod) 코팅법으로, 두께 12 μ m 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재(기공도 45%)에 코팅하고, 이어서 비용매인 물에 침지시켜 상분리시킬 때 침지시간은 40초인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0162] 실시예 3
- [0163] 비용매인 물에 침지시키는 침지시간을 90초로 한 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0164] 실시예 4
- [0165] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Arkema社 Kynar 2500으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0166] 실시예 5
- [0167] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Arkema社 Kynar 2751로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0168] 실시예 6
- [0169] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Arkema社 Kynar 2500으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0170] 실시예 7
- [0171] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Arkema社 Kynar 2751로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0172] 비교예 1
- [0173] 바인더 고분자로 PVdF-HFP(Solef 21510) 단독으로 35 중량부, Al₂O₃ 65 중량부를 사용하고, 다공성 코팅층용 슬러리의 점도가 전단 속도 100/s 에서 60 cp인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0174] 비교예 2
- [0175] 바인더 고분자로 PVdF-HFP(Solef 21510) 단독으로 70 중량부, Al₂O₃ 30 중량부를 사용하고, 다공성 코팅층용 슬러리의 점도가 전단 속도 100/s 에서 75 cp인 점을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0176] 비교예 3
- [0177] 비용매인 물에 침지시키는 침지시간을 90초로 한 점을 제외하고 비교예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터 및 리

튴이차전지를 제조하였다.

- [0178] 비교예 4
- [0179] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Kureha社 8200으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0180] 비교예 5
- [0181] 실시예 1에서 PVdF-HFP를 Arkema社 LBG로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0182] 비교예 6
- [0183] 실시예 1에서 제 1 바인더 고분자 대신에 동량의 제 2 바인더 고분자를 투입한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0184] 비교예 7
- [0185] 실시예 1에서 제 2 바인더 고분자를 PVdF-TFE 대신 동량의 PVdF-CTFE (Solvay社, Solef 32008)로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0186] 비교예 8
- [0187] 실시예 1에서 제 1 바인더 고분자를 PVdF-HFP 대신 동량의 PVdF-CTFE (Solvay社, Solef 32008)로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0188] 비교예 9
- [0189] 실시예 1에서 제 2 바인더 고분자를 PVdF-TFE 대신 동량의 PVdF 호모폴리머 (Kureha社, 1100)으로 변경한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 세퍼레이터 및 리튴이차전지를 제조하였다.
- [0190] 평가예
- [0191] 세퍼레이터의 단면 관찰
- [0192] 주사전자현미경(FE-SEM) (Hitachi S-4800 Scanning Electron Microscope)을 이용하여 실시예 1 및 비교예 1의 세퍼레이터의 단면을 관찰하였다. 그 결과, 실시예 1의 세퍼레이터의 단면을 관찰한 전자현미경 사진은 도 1에, 비교예 1의 세퍼레이터의 단면을 관찰한 전자현미경 사진은 도 2에 각각 나타내었다.
- [0193] 도 1을 참조하면, 실시예 1의 세퍼레이터의 다공성 코팅층의 내부에는 무기물 입자 및 상기 무기물 입자 표면의 적어도 일부를 피복하는 바인더 고분자를 포함하는 복수의 노드들이 밀집되어 있는 부분을 구비하고, 상기 복수의 노드가 서로 밀접하게 접촉한 상태로 인터스티셜 볼륨을 형성하며, 상기 인터스티셜 볼륨이 빈 공간이 되어 이루어진 기공은 전부 무기물 입자의 직경 보다 작은 크기를 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 반면에, 도 2를 참조하면, 비교예 1의 세퍼레이터의 다공성 코팅층에는 바인더 고분자로 상분리 속도가 빠른 PVdF-HFP만을 단독으로 사용함으로써, 상기 바인더 고분자가 비용매로 빠르게 확산하여 기공 크기가 상당히 큰 손가락 유사(finger like) 구조의 기공들이 다수 존재하는 기공 구조를 가지는 것을 알 수 있었다.
- [0194] 바인더 고분자(제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자)의 전해액 함침량(electrolyte uptake) 측정 방법
- [0195] 바인더 고분자를 이용하여 상분리 방법으로 필름을 제조한 후 원 모양의 필름(지름 1.8cm; 면적 2.54cm², 두께: 16 μ m (편차 -0.5 ~ +0.5 μ m))으로 자른 다음 무게를 측정하였다. 이때, 상기 필름은 각각의 바인더 고분자가 용해된 용액을 비용매를 이용하여 침지상분리시켜 제조되었다. 이후 1.0 몰의 리튴염(LiPF₆)이 녹아 있는 전해질 혼합(EC/DEC=1/1 또는 EC/PC=1/1 부피 비) 용액에 원 모양의 바인더 고분자 필름을 넣고 24시간 후 꺼낸 후, 바인더 고분자 필름을 수직으로 세워서 1분간 방치하여 필름 표면에 묻은 액적을 제거하였다. 이렇게 얻어진 전해질 혼합 용액이 함침된 필름의 무게를 측정하였다. 모든 실험은 아르곤 가스가 채워진 글러브박스(glove box) 속에서 수분이 1.0 ppm 미만인 조건에서 수행하였다. 전해액 함침율(%)은 함침 후 필름의 무게에서 함침 전 필름의 무게를 뺀 값을 함침 전 필름의 무게로 나눈 후 다시 100을 곱하여 계산하였다.
- [0196] 저항 측정 방법
- [0197] 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9에서 수득한 세퍼레이터에 대해 다음과 같은 방법으로 저항을 측정하였다.

에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 프로필 프로피오네이트가 25:10:65의 비율(부피비)로 혼합된 용매에 LiPF_6 를 1몰 농도로 용해시켜 전해액을 준비하였다. 각 세퍼레이터를 상기 전해액으로 함침시킨 후 코인셀을 제작하였고 EIS (Electrochemical impedance spectroscopy) 장비를 이용하여 저항을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0198] 통기도 측정 방법

[0199] 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9에서 수득한 세퍼레이터에 대해 JIS P-8117에 따라, Gurley식 공기 투과도계를 이용하여 측정하였다.

[0200] 이때, 직경 28.6 mm, 면적 645 mm²를 공기 100 ml가 통과하는 시간을 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0201] 원단 접착력(박리력)

[0202] 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9에서 수득한 세퍼레이터를 100 mm (길이) x 25 mm (폭)의 크기로 절단하여 각각 2개의 시험편을 준비하였다. 이렇게 준비한 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9의 각 시험편 2개를 각각 적층시킨 후에 100 °C에서 10초 가열 프레스(press)하여 수득된 적층물을 접착강도 측정기기 LLOYD Instrument, LF plus에 고정시키고, 상부의 세퍼레이터 시험편을 25°C에서 100 mm/min 속도로 각도 180도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다. 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0203] 세퍼레이터와 전극 사이의 접착력(전극 접착력, Lami Strength) 측정법

[0204] 실시예 1에서 제조된 애노드를 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 1 내지 7, 및 비교예 1 내지 9에서 제조된 세퍼레이터를 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100 μm 의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 70 °C의 600kgf(3.9MPa)의 압력으로 1초 동안 가열하였다. 접착된 세퍼레이터와 애노드의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 각도 180도로 힘을 가해 애노드와 애노드에 대향된 다공성 코팅층이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

표 1

[0205]

	바인더 고분자 조성 (중량비)	제1 바인더 고분자	제2 바인더 고분자	슬러리의 점도(cp)	침지 시간 (초)	저항 (ohm)	통기도 (s/100cc)	원단접착력 (박리력) (gf/25mm)	전극 접착력 (gf/25mm)
실시예 1	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 110% 점도 60cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	110	40	0.98	130	156	177
실시예 2	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 110% 점도 60cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	290	40	0.81	135	285	191
실시예 3	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 110% 점도 60cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	110	90	0.96	132	150	168
실시예 4	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 120% 점도 45cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	100	40	1.01	133	177	182
실시예 5	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 100% 점도 70cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	120	40	0.94	120	137	191
실시예 6	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:1	PVDF-HFP 전해액 함침율 120% 점도 45cP	PVdF-TFE 전해액 함침율 30% 점도 700cP	260	40	0.85	135	291	187

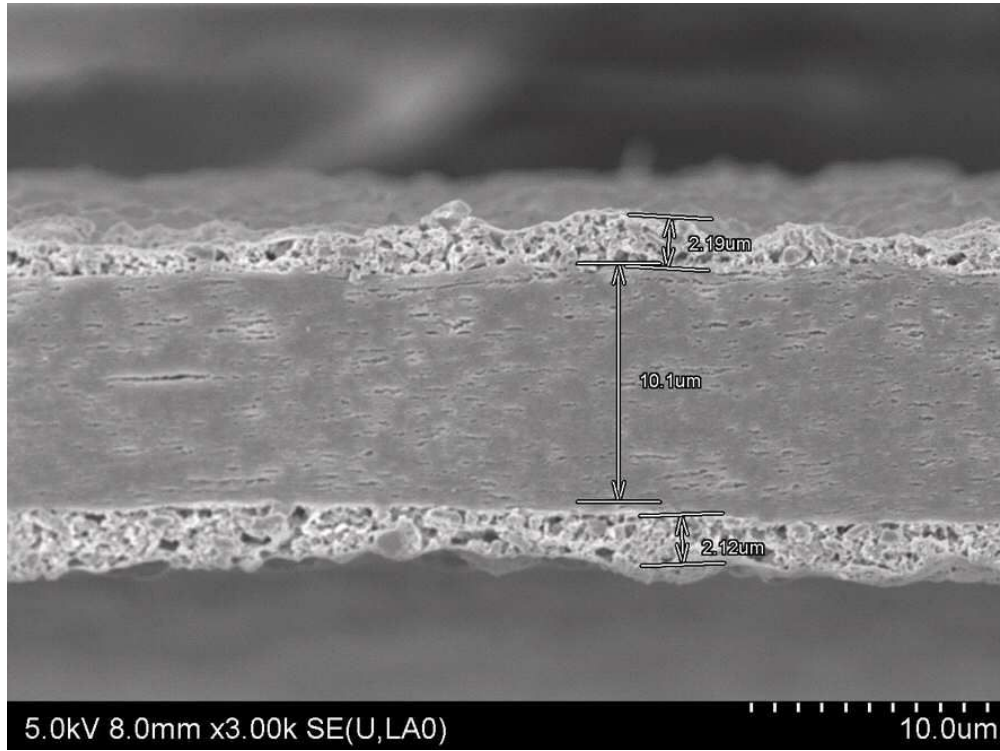
실시예7	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:1	PVDF-HFP 전해액 함침 율 100% 점도 70cP	PVdF-TFE 전해액 함침 율 30% 점도 700cP	300	40	0.77	132	276	203
비교예 1	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP 전해액 함침 율 110% 점도 60cP		60	40	1.15	140	125	130
비교예 2	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP 전해액 함침 율 110% 점도 60cP		75	40	1.27	145	115	120
비교예 3	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 1:0	PVDF-HFP 전해액 함침 율 110% 점도 60cP		60	90	1.22	155	20	50
비교예4	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침 율 60% 점도 220cP	PVdF-TFE 전해액 함침 율 30% 점도 700cP	350	40	0.90	125	133	72
비교예5	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침 율 70% 점도 180cP	PVdF-TFE 전해액 함침 율 30% 점도 700cP	330	40	0.91	129	164	91
비교예 6	PVDF-HFP: PVdF-TFE = 0:1		PVdF-TFE 전해액 함침 율 30% 점도 700cP	650	40	0.88	131	311	21
비교예 7	PVDF-HFP: PVdF-CTFE = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침 율 110% 점도 60cP	PVdF-CTFE 전해액 함침 율 210% 점도 90P	70	40	1.22	142	155	180
비교예 8	PVDF-CTFE: PVdF-TFE = 4:1	PVdF-CTFE 전해액 함침 율 210 % 점도 90cP	PVdF-TFE 전해액 함침 율 30% 점도 700cP	130	40	1.18	138	217	33
비교예 9	PVDF-HFP: PVdF = 4:1	PVDF-HFP 전해액 함침 율 110% 점도 60cP	PVdF 전해액 함침 율 15% 점도 300cP	100	40	0.95	132	152	97

[0206] 상기 표 1을 참조하면, 제1 바인더 고분자가 80 내지 165%의 전해액 함침율(uptake)을 가지고, 제2 바인더 고분자가 20 내지 40%의 전해액 함침율을 가지는 실시예 1 내지 7의 세퍼레이터는, 저항이 작고, 통기도가 우수하며, 전극 접착력과 원단접착력이 모두 개선되는 탁월한 결과를 보임을 알 수 있다.

[0207] 반면에, 제1 바인더 고분자만을 사용한 경우(비교예 1, 비교예 2, 비교예 3)에는 저항이 증가하고, 박리력 및 전극 접착력이 상당히 작아지고, 제2 바인더 고분자만을 사용한 경우(비교예 6)의 경우에는 전극 접착력이 현저하게 떨어졌다. 또한, 비록 전해액 함침율이 상이한 2종의 바인더 고분자를 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자로 사용하더라도, 본 발명의 각 바인더 고분자의 전해액 함침율 범위인 제1 바인더 고분자의 80 내지 165%의 전해액 함침율과, 제2 바인더 고분자의 20 내지 40%의 전해액 함침율을 벗어나는 경우(비교예 4, 비교예 5, 비교예 7 내지 9)에는 전극 접착력이 현저하게 저하되거나, 저항이 커지는 문제가 발생하였다.

도면

도면1



도면2

