



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0031613  
(43) 공개일자 2018년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 2/166 (2013.01)  
H01M 2/145 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0121440  
(22) 출원일자 2017년09월20일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
1020160120214 2016년09월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
신진영  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기  
술연구원)  
성동욱  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기  
술연구원)  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

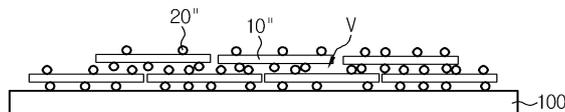
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 내열성 및 통기도가 향상된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차전지

**(57) 요약**

본 발명은 필터; 유기 바인더; 용점이 80~140℃인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지;를 포함한 다공질막을 포함하고, 상기 필터는 판형의 보헤마이트 입자의 표면의 일부에 유기 필터 입자가 부착되어 형성된 2차 입자 구조를 가져서 우수한 내열성 및 통기성을 갖는 전기화학소자용 세퍼레이터에 관한 것이다.

**대표도** - 도3



(52) CPC특허분류

*H01M 2/1653* (2013.01)

*H01M 2/1686* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

필러; 유기 바인더; 용점이 80~140℃인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지;를 포함한 다공질막을 포함하고,

상기 필러는 판형의 보헤마이트 입자의 표면의 일부에 유기 필러 입자가 부착되어 형성된 2차 입자 구조를 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 용점이 80 ~ 140 ℃인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지가 다공성 고분자 기재를 형성하고,

상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 필러와 유기 바인더가 혼합되어 형성된 다공성 코팅층이 형성되어 있는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 판형의 보헤마이트 입자의 애스펙트 비율이 5 내지 20이고, 상기 유기 필러 입자의 애스펙트 비율이 1 내지 3이고,

상기 애스펙트 비율은 [장축방향의 길이]/[장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의되는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 판형의 보헤마이트 입자의 장축방향의 길이가 유기 필러 입자의 입경 대비 5 내지 20 배인 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

유기 필러 입자는 판형의 보헤마이트 입자 표면에 5 gf 내지 100 gf/15mm 접착 강도로 부착되어 있는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 유기 필러 입자의 D50 입자직경은 0.1 내지 5  $\mu\text{m}$  범위인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 필러 입자는 판형의 보헤마이트 입자 100중량부를 기준으로, 0.1 내지 50 중량부의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 수지 A는 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐모노머 공중합체 및 폴리올레핀 왁스로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수지 B가 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 젤라틴 또는 이들의 혼합체인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 10

판형의 보헤마이트 입자와 유기 필러 입자를 준비하고 교반하는 단계;

유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자를 유기 필러 입자의 용점 혹은 유리전이온도 내지는 이들 온도보다 약 10  $^{\circ}\text{C}$  높은 온도로 열처리하는 단계;

유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자들을 용매에 투입하고 교반하여 슬러리를 형성시키는 단계;

상기 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하는 단계; 및

상기 슬러리의 용매를 건조하는 단계;를 포함하는

제1항에 기재된 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 내열성 및 통기도가 향상된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0003] 최근 휴대폰, 캠코더 및 노트북, 나아가 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 충방전이 가능한 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

[0004] 일반적으로, 리튬 이차 전지는 양극판, 음극판 및 양극판과 음극판의 사이에 개재되는 세퍼레이터를 포함한다.

- [0005] 상기 세퍼레이터는 통상적으로 양극판과 음극판 간을 전기적으로 절연시키는 역할을 하며, 미세 기공을 포함하고 있어 기공을 통하여 리튬 이온이 이동한다. 이러한 세퍼레이터는 폴리올레핀 계열 물질이 소재로 이용되고 있으나, 재료적 특성 및 연신을 포함하는 제조 공정상의 특징으로 100 ℃ 이상의 고온에서 극심한 열 수축을 보이게 되고, 이는 전지의 내부 단락을 일으키는 궁극적인 원인으로 파악되고 있다.
- [0006] 종래의 리튬 이차전지는 고용량 및 고에너지 밀도화로 인하여, 전지 내외에서 단락이 일어나고 전지 온도가 급격히 상승하는 경우가 있다. 이러한 이유로 리튬 이차전지의 안전성을 개선하기 위하여 세퍼레이터 재료의 내열성 향상이 시도되고 있다.
- [0007] 이러한 문제점을 해결하기 위하여 무기물 입자 및 유기 바인더로 이루어지는 다공막을 구비한 세퍼레이터들이 제안되었으며, 이러한 일 양태가 도 1에 도시되어 있다. 도 1에 따르면, 다공성 고분자 기재(100) 상에, 구형의 무기물 입자(10')와 바인더 고분자(20')가 혼합되어 형성된 다공성 코팅층이 형성되어 있으며, 상기 다공성 코팅층에는 기공(v)이 형성되어 있다. 이러한 세퍼레이터는 다공성 코팅층으로 인해 우수한 열적 안정성을 나타내나, 음극 표면에 형성되는 덴드라이트와 같은 문제점을 해소하지는 못하는 단점이 있다. 뿐만 아니라, 무기물 입자의 비용에 대한 부담 및 보다 작은 무기물 입자에 대한 필요성이 당업계에서 요구되어 왔다. 이러한 점에서, 보다 저렴하면서 보다 작은 크기를 갖는 무기물 입자인 보헤마이트가 제안되어 왔으며, 보헤마이트는 덴드라이트 형성 억제 효과를 갖는 장점이 있으나, 판상 형상으로 인해 다공성 고분자 기재의 기공을 폐색시켜 통기도를 저하시키는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명은 음극 표면에 형성되는 덴드라이트 문제점을 해결하면서 향상된 내열성 및 통기도를 제공할 수 있는 세퍼레이터를 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 세퍼레이터를 포함하는 이차전지를 제공하고자 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 세퍼레이터의 제조방법을 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명의 일 양태에 따르면, 필터; 유기 바인더; 용점이 80~140℃인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지;를 포함한 다공질 막을 포함하고, 상기 필터는 판형의 보헤마이트 입자의 표면의 일부에 유기 필터 입자가 부착되어 형성된 2차 입자 구조를 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0014] 상기에서, 용점이 80 ~ 140 ℃인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지가 다공성 고분자 기재를 형성하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 필터와 유기 바인더가 혼합되어 형성된 다공성 코팅층이 형성되어 있을 수 있다.
- [0015] 상기에서, 판형의 보헤마이트 입자의 애스펙트 비율이 5 내지 20이고, 상기 유기 필터 입자의 애스펙트 비율이 1 내지 3일 수 있고, 상기 애스펙트 비율은 [장축방향의 길이]/[장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의된다.
- [0016] 상기에서, 판형의 보헤마이트 입자의 장축방향의 길이는 유기 필터 입자의 입경 대비 5 내지 20 배일 수 있다.
- [0017] 유기 필터 입자는 판형의 보헤마이트 입자 표면에 5 gf 내지 100 gf/15mm 접착 강도로 부착되어 있을 수 있다.
- [0018] 상기 유기 필터 입자의 D50 입자직경은 0.1 내지 5 μm 범위일 수 있다.
- [0019] 상기 유기 필터 입자는 판형의 보헤마이트 입자 100중량부를 기준으로, 0.1 내지 50 중량부의 양으로 포함될 수 있다.
- [0020] 상기 수지 A는 폴리에틸렌, 에틸렌-비닐모노머 공중합체 및 폴리올레핀 왁스로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 1종의 수지를 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 수지 B는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드

드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 젤라틴 또는 이들의 혼합체일 수 있다.

[0022] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 판형의 보헤마이트 입자와 유기 필러 입자를 준비하고 교반하는 단계; 유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자를 유기 필러 입자의 용점 혹은 유리전이온도 내지는 이들 온도보다 약 10 °C 높은 온도로 열처리하는 단계; 유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자들을 용매에 투입하고 교반하여 슬러리를 형성시키는 단계; 상기 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하는 단계; 및 상기 슬러리의 용매를 건조하는 단계;를 포함하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.

### 발명의 효과

[0024] 본 발명의 일 양태에 따른 이차 전지용 세퍼레이터는 우수한 내열성 및 통기도를 갖는다.

[0025] 특히, 무기물 입자로 판형의 보헤마이트가 사용되어 음극 표면에 덴드라이트가 형성되는 것이 방지될 수 있다. 또한, 판형의 보헤마이트 표면에 유기 필러 입자가 부착됨으로 인해 전해액 이동에 필요한 기공이 확보되어 향상된 통기도를 갖는 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 발명의 다공성 코팅층 형성에 사용되는 유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 2는 본 발명의 일 양태에 따라 구형 무기물 입자가 다공성 코팅층에 사용된 세퍼레이터 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 3은 본 발명의 다른 양태에 따라 판형의 보헤마이트 입자가 다공성 코팅층에 사용된 세퍼레이터 단면을 개략적으로 나타낸 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명하기로 한다.

[0029] 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0030] 본 발명의 일 양태에 따르면, 필러; 유기 바인더; 용점이 80~140 °C인 수지 A 및 가열에 의해 비수전해액을 흡수하여 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 수지 B에서 선택되는 적어도 1종의 수지;를 포함한 다공질막을 포함하고, 상기 필러는 판형의 보헤마이트 입자의 표면의 일부에 유기 필러 입자가 부착되어 형성된 2차 입자 구조를 가지는 전기화학소자용 세퍼레이터가 제공된다.

[0031] 본원 명세서에서 판형의 보헤마이트 입자 표면에 유기 필러 입자가 '부착'되어 있다라고 함은 판형의 보헤마이트 입자 표면에 유기 필러 입자가 소정 범위의 접촉 강도로 부착되어 있음을 의미하는 것으로, 단순히 접해있는 양태와는 구별되는 것으로 이해한다.

[0032] 본 발명의 비제한적인 예에서, 유기 필러 입자는 판형의 보헤마이트 입자 표면에 5 gf 내지 100 gf/15 mm 접촉 강도로 부착되어 있어서, 유기 필러 입자는 화학적 혹은 물리적 처리에 의해 판형의 보헤마이트 입자표면으로부터 탈착된다. 무기물 접착력 평가는 슬라이드 글라스 위에 3M 양면 테이프를 올린 뒤, 그 위에 코팅된 분리막을 붙이고, 이후 인장강도 측정장비인 UTM(Universal Testing Machine)을 이용하여 코팅된 분리막을 양면 테이프에서 떼어내면서 측정되는 힘을 기록한다. 무기물 접착력은 무기물 입자들간의 접착력 및 무기물 입자들과 분리막 기재간의 접착력을 반영하는 값으로 판단하고 있다. 판형의 보헤마이트 입자 표면에 유기 필러 입자가 부착된 본 발명의 일 양태가 도 2에 도시되어 있으며, 도 2에 따르면 유기 필러 입자(20)가 판형의 보헤마이트 입자(10)에 부착되어 있다. 도 2에는 복수개의 유기 필러 입자가 판형의 보헤마이트 입자의 양면에 부착되어 있으나, 판형의 보헤마이트 입자의 일면에만 유기 필러 입자가 부착되거나 혹은 판형의 보헤마이트 입자의 표면

에 하나의 유기 필러 입자가 부착된 양태 또한 본 발명에 포함된다.

- [0033] 판형의 보헤마이트가 전기화학소자용 세퍼레이터에 사용되는 경우에는, 음극 표면상에서 덴드라이트(dendrite) 형성이 억제되는 장점이 있으나, 보헤마이트가 면대면(surface to surface)으로 적층되면서 무기물 입자간의 기공 확보가 어렵고 다공성 고분자 기재의 기공 또한 폐색시켜서 리튬염의 원활한 이동을 저해하는 문제점이 당업계에 알려져 있었다. 이러한 판형의 보헤마이트에 소정 크기를 갖는 구형의 유기 필러 입자가 결합되는 경우, 보헤마이트가 적층 형태로 분포되더라도, 보헤마이트의 면대면 접촉이 억제되고, 유기 필러 입자 입경크기로 인해 기공이 형성되어 리튬염 이동경로가 확보되기 때문에 판형의 보헤마이트 입자로 인한 기공 폐색 문제점이 해소될 수 있다.
- [0034] 상기 판형의 보헤마이트 입자는 일반적으로 직사각형 형상을 가지며, 애스펙트 비율이 5 내지 20 일 수 있다. 예컨대, 1  $\mu\text{m}$  내지 25  $\mu\text{m}$  범위의 장변 길이를 갖고, 두께가 0.01  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$  범위이며, 각형비가 20 내지 250 범위의 직사각형 형상일 수 있다.
- [0035] 본원 명세서에서 '애스펙트 비율'은 [장축방향의 길이]/[장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의된다.
- [0036] 유기 필러 입자는 구형 형상을 가질 수 있으며, 애스펙트 비율이 1 내지 3 범위일 수 있다.
- [0037] 본원 명세서에서 '구형' 입자라 함은 다른 입자와 접촉하여 점 접촉할 수 있는 당업계에서 대체로 구형이라고 지칭할 수 있는 형상을 망라한 것으로, 불완전한 구형뿐만 아니라 찌그러진 구형이나 타원형 또한 포함하는 것으로 이해한다.
- [0038] 유기 필러 입자는 판형의 보헤마이트 입자에 부착되면서도 다공성 코팅층의 불필요한 체적 증가를 방지하고 세퍼레이터의 우수한 내열성을 확보할 수 있도록 하는 입경을 갖는 것이 바람직하다. 특히, 유기 필러 입자가 판형의 보헤마이트 입자 표면에 부착되어 세퍼레이터에 필요한 공극을 확보할 정도의 크기를 갖는 것이 바람직하다. 이러한 측면에서, 유기 필러 입자의 D50 입자 직경은 0.1  $\mu\text{m}$  내지 5  $\mu\text{m}$  범위가 바람직하다. 입자 직경이 상기 범위를 초과하는 경우 큰 입경으로 인해 공정 및 접착력에 있어서 문제가 발생할 수 있으며, 상기 범위 미만인 경우 미세 입자간의 응집으로 분산성이 저하되어 다공성 코팅층내 균일 분산이 어렵고 이에 따른 접촉 특성저하의 우려가 있다. 비제한적인 예로 유기 필러 입자의 D50 입자 직경은, 예컨대, 0.1 내지 0.5  $\mu\text{m}$  범위일 수 있다. 본원 명세서에서 'D50 입자 직경'이라 함은 체적 기준 누적 50% 직경을 의미하고, 통상 레이저 회절법 등의 광 산란을 이용한 방법에 의해 측정된다.
- [0039] 상기 판형의 보헤마이트 입자의 장축방향의 길이는 유기 필러 입자의 입경 대비 5 내지 20 배 범위를 가져서, 덴드라이트 형성을 방지하면서 과도한 기공 폐색을 방지할 수 있다.
- [0040] 또한, 유기 필러 입자는 판형의 보헤마이트 입자 100중량부를 기준으로, 약 0.1 내지 50 중량부, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 10 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 유기 필러 입자가 다공성 코팅층 내에 상기 범위의 양으로 포함됨으로써 다공성 고분자 기재와 판형의 보헤마이트 입자간 혹은 판형의 보헤마이트 입자들간의 결합력이 우수할 수 있고, 극판의 전기 전도도 및 에너지 밀도 등을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 유기 필러 입자는 전해액이나 슬러리 분산매(용매) 중에서 구형 형상을 유지할 수 있도록 전해액이나 슬러리 분산매(용매)에 비용해되는 것이 바람직하다. 유기 필러 입자로 사용할 수 있는 물질의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene, PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0042] 본 발명의 일 양태에서 무기물 입자 표면에 유기 필러 입자가 보다 강한 결합으로 부착되어 있는 것이 바람직하다. 이를 위해, 유기 필러 입자와 무기물 입자를 혼합하여 교반한 후에, 유기 필러 입자의 용점 또는 유리전이 온도 내지는 이들 온도보다 약 10 °C 높은 온도에서 단시간동안 열처리함으로써 유기 필러 입자와 무기물 입자의 결합력을 증가시킨 후에, 비용매에 투입하여 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리를 형성시킬 수 있다.
- [0043] 판형의 보헤마이트 입자의 표면에 유기 필러 입자가 부착되기 때문에, 무기물 입자들은 서로 면접하지 않게 된다. 이러한 본 발명의 일 양태가 도 3에 도시되어 있으며, 도 3에 따르면, 유기 필러 입자(20')가 판형의 보헤마이트 입자(10')에 부착되어 있어, 다공성 고분자 기재(100) 상에 적층되어 있는 판형의 보헤마이트 입자들 간에 기공(v)이 확보될 수 있다.
- [0044] 상기 유기 바인더는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 비제한적인 예로, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-cohexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체와 같은 에틸렌-아크릴산 공중합체, 산변성 폴리프로필렌, 불소계 고무, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 하이드록시 에틸 셀룰로오스(HEC), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐부티랄(PVB), 폴리비닐피롤리돈(PVP), 가교 아크릴 수지, 폴리우레탄, 에폭시 수지, (메타)아크릴레이트 단량체, 예컨대, 직사슬 또는 분기 알킬기를 함유한 (메타) 아크릴레이트 단량체, 비제한적인 예로, 메틸 (메타) 아크릴레이트, 지방족 고리 알킬기 함유한 (메타) 아크릴레이트 단량체 및 불소화 알킬기 함유 (메타) 아크릴레이트 단량체에서 선택되는 적어도 일종의 (메타) 아크릴레이트 단량체를 다량 포함하거나 실질적으로 이들로 이루어진 폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0045] 본 발명의 세퍼레이터에 이용하는 수지 A는 용점이 80~140°C의 것이며 그 용점은 130°C 이하가 바람직하다.
- [0046] 수지 A는 전기 절연성을 가지고 있으며 전기화학소자 전해액에 대해서 안정적이고 또한 전기화학 소자의 작동 전압 범위에 있어서 산화환원되기 어려운 전기 화학적으로 안정적인 재료가 바람직하다. 구체적으로는 폴리에틸렌(PE), 공중합 폴리올레핀, 또는 폴리올레핀 유도체(염소화 폴리에틸렌 등), 폴리올레핀 왁스, 석유 왁스, 카르나우바 왁스 등을 들 수 있다. 상기 공중합 폴리올레핀으로서 에틸렌-비닐모노머 공중합체, 보다 구체적으로는 에틸렌-초산비닐 공중합체(EVA), 혹은 에틸렌-메틸아크릴레이트 공중합체나 에틸렌-에틸아크릴레이트 공중합체 등의 에틸렌 아크릴산 공중합체를 예시할 수 있다. 상기 공중합 폴리올레핀의 에틸렌 유래의 구조 단위는 85 몰% 이상인 것이 바람직하다. 또한 폴리사이클로올레핀 등을 이용할 수도 있다. 수지 A에는 상기 예시의 수지를 1종 단독으로 이용해도 좋고 2종 이상을 이용해도 상관없다. 또한 수지 A는 필요에 따라 각종 첨가제(예를 들면 산화 방지제 등)를 함유하고 있어도 상관없다.
- [0047] 본 발명의 세퍼레이터에 이용하는 수지 B로는 일반적으로 전기화학 소자가 사용되는 온도 영역(대략 70°C이하)에서는 전해액을 흡수하지 않거나 또는 흡수량이 한정되어 있어 팽윤도가 일정 이하이지만 셋다운이 필요한 온도까지 가열되었을 때는 전해액을 흡수해 크게 팽윤하고 온도 상승과 함께 팽윤도가 증대하는 성질을 가지는 수지가 이용된다. 수지 B를 함유하는 세퍼레이터를 이용한 전기화학 소자에서는 셋다운 온도보다 저온 측에서는 수지 B에 흡수되지 않는 유동 가능한 전해액이 세퍼레이터의 빈 구멍 내에 존재하기 때문에, 세퍼레이터 내부의 Li(리튬) 이온의 전도성이 높아져, 양호한 부하 특성을 가지는 전기화학 소자가 된다. 한편, 온도 상승에 따라 팽윤도가 증대하는 성질(이하, 「열 팽윤성」이라고 할 경우가 있다.)이 나타나는 온도 이상으로 가열된 경우에는 수지 B는 전지 내 전해액을 흡수해 크게 팽윤하고, 팽윤한 수지 B가 세퍼레이터의 빈구멍을 막음과 동시에, 유동 가능한 전해액이 감소해 전기화학 소자가 액 시들어 상태가 됨으로써 셋다운이 발생하여 전기화학 소자의 안전성이 확보된다. 게다가 셋다운 온도를 초과하는 고온이 된 경우 열 팽윤성에 의해 상기 액고(液枯)가 추가로 진행하여 전기화학소자의 반응이 또한 억제되므로, 셋다운 후의 고온 안전성을 더욱 높일 수도 있다.
- [0048] 상기 수지 B의 비제한적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴로니트릴-스

터렌 공중합체, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체, 젤라틴 또는 이들의 혼합체 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0049] 본 발명의 일 양태에서, 상기 수치 A 또는 수치 B는 전기화학소자용 다공성 고분자 기재를 구성할 수 있다. 이 경우, 본 발명의 일 양태에 따른 세퍼레이터는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 필러와 유기 바인더가 혼합되어 이루어진 다공성 코팅층이 형성된 구조를 가질 수 있다.
- [0050] 상기 다공성 고분자 기재는 통상적으로 전기화학소자용 세퍼레이터에 사용되는 것으로서 고분자 수지를 용융하여 제막한 다공성 필름 또는 용융된 고분자 수지를 방사하고 이의 필라멘트를 집적하여 형성된 부직포 웹일 수 있다. 또한 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 필름은 단층으로 제막되거나 또는 동일하거나 서로 다른 특징을 갖는 복수의 다공성 필름이 적층된 다층의 형태일 수 있다. 상기 부직포 웹은 단층으로 형성되거나 또는 복수의 부직포 웹이 적층된 다층 구조일 수 있다. 또는 상기 다공성 고분자 기재는 상기 1층 이상의 다공성 필름과 1층 이상의 부직포 웹이 적층된 형태를 가질 수 있다.
- [0051] 상기 다공성 고분자 기재는 폴리올레핀계 수치 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함하는 단층 박막 필름의 형태로 형성될 수 있으며, 또는 상기 단층 박막 필름이 복수의 층으로 적층되어 형성될 수 있다. 여기에서 각각의 층은 서로 다른 종류의 폴리올레핀계 수지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 공압출 방법에 의해 형성된 이중층의 폴리올레핀계 다공성 고분자 기재가 준비될 수 있으며, 상기 이중층의 다공성 고분자 기재에서 하나의 층은 폴리에틸렌으로, 다른 층은 에틸렌-프로필렌 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 다공성 고분자 기재는 통상적인 습식 세퍼레이터 제조 방법이나 건식 세퍼레이터 제조 방법으로 제조될 수 있다. 상기 건식 세퍼레이터 제조 방법은 압출 필름을 압출 온도보다 저온에서 연신하여 결정계면에서 미세 균열을 발생시키는 방식이며, 상기 습식 세퍼레이터 제조 방법은 가소제를 유기용매로 추출할 때 발생한 기공을 연신하여 확장하는 방식인 것이다. 상기 방법은 예시적인 것으로서 다공성 고분자 기재를 형성하는 방법은 상기 방법으로 한정되는 것은 아니다. 상기 예시된 방법 이외에도 본원 발명이 속하는 기술분야에서 당업자에게 공지된 방법을 적절하게 조합하여 상기 다공성 고분자 기재를 성막할 수 있다.
- [0053] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 사용 용도에 따라서 적절한 두께로 성형될 수 있으며 특별히 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 1 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m, 또는 3 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m, 또는 5 $\mu$ m 내지 20 $\mu$ m 이다. 상기 두께가 전술한 범위에 미치지 못하는 경우에는 고온 조건에서 쉽게 수축이 발생하고 기계적 강도가 취약해지는 단점이 있으며 지나치게 두꺼운 경우에는 이온 전도도가 저하될 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재에 있어서, 기공 크기는 PMI사의 버블 포인트 방법(bubble point method) 기반의 기공분석기(popometer)로 측정시 기공의 최소 직경을 기준으로 1nm 내지 200nm, 또는 10nm 내지 100nm, 또는 20nm 내지 50nm 인 것이다.
- [0054] 또한, 다공성 고분자 기재로서 부직포 웹이 사용되는 경우, 전술한 폴리올레핀계 고분자 수치와 함께 또는 폴리올레핀계 고분자 수치 이외에, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르 케톤, 폴리에테르 설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌나프탈렌을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 다공성 코팅층은 두께가 0.1 $\mu$ m 내지 5 $\mu$ m, 또는 0.2 $\mu$ m 내지 3  $\mu$ m, 또는 0.3 $\mu$ m 내지 2 $\mu$ m의 범위를 가질 수 있다. 다공성 코팅층의 두께가 상기 수치범위인 경우에 내열성이 확보되면서도 불필요한 두께 증가 및 저항 증가가 방지될 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 양태에서는 상기 세퍼레이터의 제조 방법을 제공한다. 상기 세퍼레이터는 하기 설명하는 방법에 의해 얻어질 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0057] 우선 판형의 보헤마이트 입자와 유기 필러 입자를 일정 조성으로 준비하고, 이들을 교반한다(S1). 이어서, 유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자를 유기 필러 입자의 용점 혹은 유리전이온도 내지는 이들 온도보다 약 10  $^{\circ}$ C 높은 온도로 열처리한다(S2). 이어서, 이들 입자들을 분산시키기 위한 분산매로 사용되는 적절한 용매를 준비하고 여기에 유기 필러 입자가 부착된 판형의 보헤마이트 입자들을 투입하고 교반한다(S3). 상기 용매는 예를 들어 물(water)일 수 있다. 또는, 상기 슬러리는 유기 입자들을 포함하는 에멀전 형태일 수 있다. 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포한다(S4). 다음으로 상기 슬러리의 용매를 건조한다(S5).
- [0058] 다음으로 상기에서 준비된 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포한다(S4). 상기 도포의 방법은 특별히 한정되지 않으며, 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방

식을 통해 도포할 수 있다.

- [0059] 다음으로 상기 슬러리의 용매를 건조시킨다(S5). 상기 건조 공정에 있어서, 상기 다공성 코팅층의 표면 결함 발생을 최소화하고 안정적으로 인터스티셜 불륨 혹은 기공이 형성될 수 있도록 하기 위해서 건조 온도 및 건조 시간을 적절하게 설정할 수 있다. 상기 시간 및 온도 조건은 사용되는 유기 필러 입자의 종류에 의해 적절하게 조절될 수 있으며, 특히 건조 온도는 유기 입자의 표면 일부가 용융 또는 팽윤되어 인접하는 다른 입자와 점결착 및/또는 면결착을 형성하는데 적절한 온도로 설정될 수 있다. 바람직하게는 건조 온도는 20℃ 내지 100℃, 또는 20℃ 내지 80℃, 또는 40℃ 내지 80℃ 인 것이다. 상기 건조는 적절한 범위 내에서 건조 오븐이나 열풍 등 건조 보조 장치가 사용될 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 판형의 보헤마이트 입자들간 결합력을 향상시키기 위해 적절한 범위내에서 다공성 코팅층을 가압할 수 있다. 상기 가압 정도는 세퍼레이터에서 기공이 붕괴되어 통기도가 적정 수준 이하로 저하되지 않는 범위내에서 적절하게 설정될 수 있다. 상기 가압은 건조 공전 전, 건조 공정을 수행하는 동안, 및/또는 건조 공정 후에 수행될 수 있다. 단, 가압에 의해 면결착 범위가 넓어지는 경우에 기공도가 저하될 수 있다. 따라서, 다공성 코팅층 내부 저항 증가를 최소화할 수 있도록 상기 가압은 상기 판형의 보헤마이트 입자들은 다공성 코팅층 내에서 가능한 점결착 상태를 유지할 수 있는 범위로 조절되는 것이 바람직하다.
- [0061] 본 발명의 다른 양태에서 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전술된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학 소자를 제공한다. 상기 전기화학소자는 전기화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예로는 모든 종류의 일차전지, 이차전지, 연료전지, 태양전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 이차전지 중에서 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [0062] 상기 양극 및/또는 음극 등 전기화학 소자에 포함되는 구성 요소들은 당해 분야에 공지되어 있는 공정 및/또는 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다.
- [0063] 양극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 양극 활물질을 양극 전류 집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 양극 활물질로는 종래 전기화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 비제한적인 예로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2(0 < a < 1, 0 < b < 1, a + b + c = 1)$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{CoYO}_2$ ,  $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기서,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4(0 < a < 2, 0 < b < 2, a + b + c = 2)$ ,  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ,  $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기서,  $0 < z < 2$ ),  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$  및 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 양극 전류집전체로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 사용할 수 있다.
- [0064] 음극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 음극 활물질을 음극 전류집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 음극 활물질은 예컨대 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소;  $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(0 \leq x \leq 1)$ ,  $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$ ,  $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z(\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}, \text{주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠}; 0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8)$ 의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금;  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{GeO}$ ,  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다. 한편, 음극 전류집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 전극과 세퍼레이터 사이에 삽입될 수 있는 전해질은  $\text{A}^+\text{B}^-$ 와 같은 구조의 염으로서,  $\text{A}^+$ 는  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $\text{B}^-$ 는  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 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, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 ( $\gamma$ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 전해질의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터를 전지에 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[0068] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0070] 실시예 1

[0071] 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체로부터 형성된 유기 필터 입자 (구형, 입경: 180nm, Tm: 127℃, Solvay 사), 판형의 보헤마이트 입자(가로 3.0 μm, 두께 0.5 μm, 에스펙트 비율: 6:1)를 100: 1 중량비로 혼합하여 고속 교반기에서 교반하고, 이들을 교반기에서 수거하여 130 ℃에서 열처리하였다. 이어서, 물, 유기 필터가 부착된 판형 보헤마이트, 분산제(CMC), 메틸 아크릴레이트 폴리머 바인더 고분자 (입경 150 nm, Tg -20 ~ 25 ℃)를 중량비 85:14.5:0.25:0.25로 혼합하여 수분산 형태의 다공성 코팅층 슬러리를 준비하였다. 다음으로 두께 11μm의 폴리에틸렌 필름(W scope사, WL11B, 통기 시간 150초/100cc)을 준비하고, 딥코팅 방법에 의해 상기 슬러리를 필름 양면에 코팅하여 세퍼레이터를 제조하였다. 상기 다공성 코팅층의 두께는 필름 한쪽면을 기준으로 약 2μm 였다. 상기 세퍼레이터는 총 15 μm 두께를 가졌다.

[0073] 비교예 1

[0074] 유기 필터 입자, 유기 바인더 고분자 및 판형의 보헤마이트 입자를 혼합 교반한 후에, 열처리를 실시하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 15 μm의 세퍼레이터를 제조하였다.

[0076] 비교예 2

[0077] 유기 필터 입자, 유기 바인더 고분자 및 구형 무기물 입자(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sumitomo社, D50: 0.5 μm)를 혼합 교반한 후에, 열처리를 실시하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 두께 15 μm의 세퍼레이터를 제조하였다.

[0078] 상기 실시예 1 및 비교예 1과 2에서, 통기 시간을 통기도 측정 장비(Asahi Seiko社)로 측정하고, 150 ℃에서 MD/TD 방향으로 열수축을 측정하였으며, 셀 분해후 덴드라이트(dendrite) 형성을 확인하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

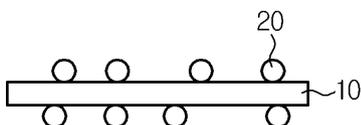
**표 1**

[0079]	통기시간 (s/100 cc)	150 ℃ 열수축(%) MD/TD	셀 분해후 덴드라이트(dendrite) 형성
실시예 1	170	8/6	X
비교예 1	300	10/8	X
비교예 2	170	9/7	0

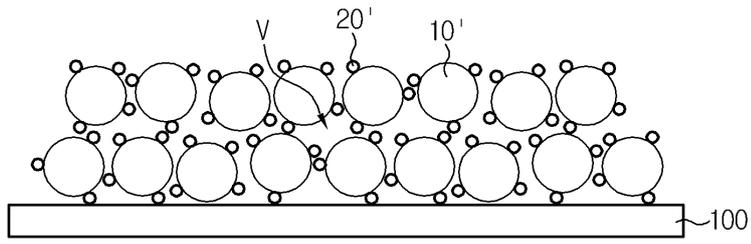
[0080] 상기로부터 본 발명의 일 실시양태인 실시예 1은 평가항목인 통기시간, 열수축율 및 덴드라이트 형성 모두에서 우수한 것으로 증명되었다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

