(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0032502
(43) 공개일자 2022년03월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 10/058* (2010.01)
H01M 50/449 (2021.01) *H01M 50/46* (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/403 (2021.01)
H01M 10/058 (2019.01)
(21) 출원번호 10-2021-0118693
(22) 출원일자 2021년09월06일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020200113902 2020년09월07일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동,파크원)
(72) 발명자
박준수
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
정범영
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

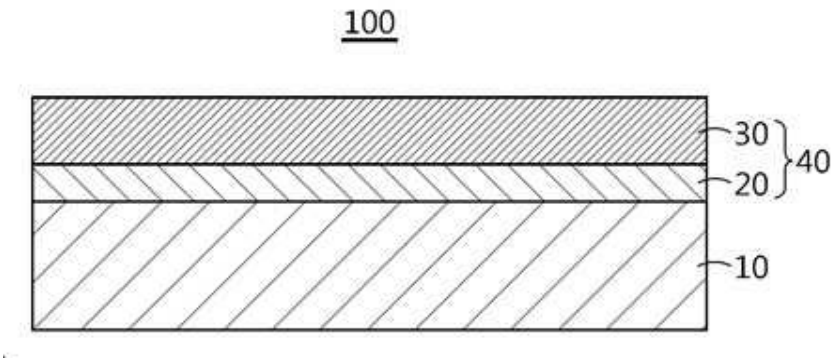
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학소자용 분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도를 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠르게 제어함으로써, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간 계면의 접착 강도를 확보하면서, 전극과 분리막 사이의 계면 접착력이 향상되는 것을 발명의 특징으로 한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2021.01)
H01M 50/46 (2021.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재; 및

상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 위치하며, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고,

상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재에 접하는 제1 영역과 상기 다공성 고분자 기재와 접하지 않는 상기 제1 영역의 반대측에 위치하는 제2 영역을 포함하고,

상기 제1 영역 및 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가지고,

상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 큰 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 영역과 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 함량은 동일한 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 영역과 제2 영역의 두께비는 4:6 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluorideco-trichloro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막.

청구항 5

반대 극성을 갖는 두 전극, 및 상기 두 전극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체가 전지 케이스에 내장되어 있는 전기화학소자에 있어서,

상기 분리막이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 다공성 코팅층이 양극과 대면하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 분리막과 양극 간 계면 사이의 접착 강도가, 80℃에서 1000 kgf의 압력으로 1초 동안 분리막과 양극을 가열 및 가압한 후 100 ㎜/min의 속도로 180° 로 힘을 가해 측정하였을 때, 30 gf/25 ㎜ 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 8

(S1) 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하는 단계;

(S2) 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅 및 건조시키는 단계; 및

(S3) 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 (S2) 단계의 결과물 상에 코팅 및 건조시키는 단계;를 포함하되,

상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 및 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 각각의 건조 속도를 1초당 용매 건조량이 1 mg/sec 내지 50 mg/sec가 되도록 하되, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물보다 1 내지 20 mg/sec 빠르게 건조되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도의 10 내지 50 %인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 (S1) 단계는, 제1 바인더 고분자가 제1 용매 중에 용해된 제1 바인더 용액에 제1 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제1 무기물 입자가 분산된 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하고,

제2 바인더 고분자가 제2 용매 중에 용해된 제2 바인더 용액에 제2 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제2 무기물 입자가 분산된 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하는 단계이며,

이 때, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 동일한 성분 및 조성비를 가지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 리튬 이차전지 등의 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다.

[0005] 한편, 셀 충전 중 상한 전압(예를 들어, 4.2 ~ 4.3 V)를 넘어서까지 충전이 되어 셀의 정상적인 용량을 초과하는 것을 과충전이라 한다. 이 때, 셀 내에서 전극, 전해액 등에서 부반응이 일어나게 되는데 이에 따라 셀 내부 온도가 상승하게 되며 이로 인해 분리막 수축이 일어나 내부 단락이 발생한다. 이 때 생기는 순간적인 단락으로 인해 셀 온도가 급격하게 증가하게 되고 셀 내부의 가연성 가스와 함께 반응하여 폭발을 일으킬 수 있다. 이러한 급격한 셀 온도 상승은 셀의 낮은 열 전도도 때문에 보다 증폭된다.

[0006] 종래 이를 해결하기 위해, 셀 표면에 열 전도율이 우수한 패드 또는 호일을 삽입하는 시도가 있었다. 이를 통해 방열 능력(열이 방출되는 능력)을 향상시켜 급격한 열 상승을 감소시켰다. 하지만 이런 방법은 현재 자동차 셀에서 필요로 하는 고 에너지 밀도를 충족시키지 못한다. 패드나 호일을 삽입 시 동일 부피에서의 에너지 밀도를 감소시키기 때문이다.

[0007] 이에, 셀의 방열 특성을 증가시키면서 동시에 에너지 밀도를 종래와 동등하게 유지한 셀의 제공이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 추가적인 장치 없이 과충전 안전성을 증가시킬 수 있는 전기화학소자용 분리막을 제공하고자 하는 것이다.

[0009] 또한, 기존의 에너지 밀도를 유지하면서 셀의 방열 특성을 개선하여 안전성을 개선하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0011] 제1 구현예는,

[0012] 다공성 고분자 기재; 및

[0013] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 위치하며, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고,

[0014] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재에 접하는 제1 영역과 상기 다공성 고분자 기재와 접하지 않는 상기 제1 영역의 반대측에 위치하는 제2 영역을 포함하고,

[0015] 상기 제1 영역 및 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가지고,

[0016] 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농

도 구배 기울기보다 더 큰 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.

[0017] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,

[0018] 상기 제1 영역과 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 함량은 동일할 수 있다.

[0019] 제3 구현예는, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,

[0020] 상기 제1 영역과 제2 영역의 두께비는 4:6 내지 1:9일 수 있다.

[0021] 제4 구현예는, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0022] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluorideco-trichloro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자를 제공한다.

[0024] 제5 구현예는,

[0025] 반대 극성을 갖는 두 전극, 및 상기 두 전극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체가 전지 케이스에 내장되어 있는 전기화학소자에 있어서,

[0026] 상기 분리막이 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자에 관한 것이다.

[0027] 제6 구현예는, 제5 구현예에 있어서,

[0028] 상기 다공성 코팅층이 양극과 대면할 수 있다.

[0029] 제7 구현예는, 제6 구현예에 있어서,

[0030] 상기 분리막과 양극 간 계면 사이의 접착 강도가, 80℃에서 1000 kgf의 압력으로 1초 동안 분리막과 양극을 가열 및 가압한 후 100 mm/min의 속도로 180° 로 힘을 가해 측정하였을 때, 30 gf/25 mm 이상일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자의 제조방법을 제공한다.

[0032] 제8 구현예는,

[0033] (S1) 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하는 단계;

[0034] (S2) 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅 및 건조시키는 단계; 및

[0035] (S3) 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 (S2) 단계의 결과물 상에 코팅 및 건조시키는 단계;를 포함하되,

[0036] 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0037] 제9 구현예는, 제8 구현예에 있어서,

[0038] 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 및 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 각각의 건조 속도를 1초당 용매 건조량이 1 mg/sec 내지 50 mg/sec가 되도록 하되, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상

기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠를 수 있다.

[0039] 제10 구현예는, 제8 구현예 또는 제9 구현예에 있어서,

[0040] 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물보다 1 내지 20 mg/sec 빠르게 건조될 수 있다.

[0041] 제11 구현예는, 제8 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0042] 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도의 10 내지 50 %일 수 있다.

[0043] 제12 구현예는, 제8 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

[0044] 상기 (S1) 단계는, 제1 바인더 고분자가 제1 용매 중에 용해된 제1 바인더 용액에 제1 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제1 무기물 입자가 분산된 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하고,

[0045] 제2 바인더 고분자가 제2 용매 중에 용해된 제2 바인더 용액에 제2 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제2 무기물 입자가 분산된 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하는 단계일 수 있고,

[0046] 이 때, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 동일한 성분 및 조성비를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자는 분리막 두께 방향을 기준으로 전극에 대향하는 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가지고, 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자보다 큰 농도 구배를 가짐에 따라 전극과 분리막 사이의 접착력이 증가될 수 있다.

[0048] 전극과 분리막 사이의 접착력이 증가함에 따라, 과충전 안전성이 증가될 수 있다. 이에 따라 추가적인 장치 없이도 기존의 분리막을 사용하여 과충전 안전성을 증가시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배보다 작은 농도 구배를 가져서, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간 계면의 접착 강도를 확보할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극과 분리막 사이의 열전도율이 낮은 것을 개선하기 위하여 분리막과 양극 사이의 접착력을 증가시킨다. 양극과 분리막 사이의 접착력이 낮으면, 양극과 분리막 사이에 함침된 전해액 계면층의 두께가 증가하며 결과적으로 셀 내에서 발생된 열이 외부로 방출되기 위한 열 전도율이 낮아진다. 반면, 본 발명의 일 측면에 따른 전지셀은 접착력이 증가된 분리막과 양극 사이의 계면을 구비하므로 결과적으로 방열 특성이 개선된다.

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 순차적으로 코팅하되, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도를 빠르게 함으로써 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물에서 발생하는 바인더 고분자의 이동(migration)을 증가시켜 전극에 대향하는 다공성 코팅층의 표면에 바인더 분포가 많아지도록 제어한다. 이에 따라, 분리막과 전극 사이의 계면 접착력(cohesion)을 증가시킬 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동일한 조성을 가지는 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 순차적으로 코팅함으로써, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 계면 접착력도 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0053] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2 및 도 3은 건조 속도에 따라, 다공성 코팅층 내에서 바인더 고분자의 분포가 달라짐을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0054] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[0056] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0058] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0060] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[0062] 과충전에 의한 셀 발화의 경우, 과충전 전류에 의한 셀 내부 구성요소들의 부반응으로 인해 셀 내부 온도가 상승하게 된다. 이에 따라 결과적으로 분리막 수축이 일어나 내부 단락이 발생한다. 이 때 생기는 순간적인 단락으로 인해 셀 온도가 급격하게 증가하게 되고 셀 내부의 가연성 가스와 함께 반응하여 폭발을 일으킬 수 있다. 이러한 급격한 셀 온도 상승은 리튬 이온 셀의 낮은 열 전도도 때문에 보다 증폭된다.

[0063] 종래 이를 해결하기 위해, 셀 표면에 열 전도율이 우수한 패드 또는 호일을 삽입하는 시도가 있었다. 이를 통해 방열 능력(열이 방출되는 능력)을 향상시켜 급격한 열 상승을 감소시켰다. 하지만 이런 방법은 현재 자동차 셀에서 필요로 하는 고 에너지 밀도를 충족시키지 못한다. 패드나 호일을 삽입시 동일 부피에서의 에너지 밀도를 감소시키기 때문이다.

[0064] 본 발명자들은 상기 목적을 달성하기 위해 연구하던 중, 셀 열 저항 요소 중에서 가장 높은 열 저항을 가지는 부분이 전극/분리막 계면, 그 중에서도 양극/분리막 계면인 점을 발견하고, 상기 계면에서의 열 저항을 감소시키기 위해서 전극/분리막 계면에서의 접착력, 특히 양극/분리막 계면에서의 접착력을 증가시켜야 한다는 점을 바탕으로 본 발명을 착안하였다.

[0066] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막은, 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 위치하며, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고,

[0067] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재에 접하는 제1 영역과 상기 다공성 고분자 기재와 접하지 않는 상기 제1 영역의 반대측에 위치하는 제2 영역을 포함하고,

[0068] 상기 제1 영역 및 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가지고,

[0069] 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 큰 것을 특징으로 한다.

[0071] 본 발명에서 상기 다공성 고분자 기재는 다공성 막으로서 음극 및 양극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하면서도 리튬 이온의 이동 경로를 제공할 수 있는 것으로서 통상적으로 전기화학소자의 분리막 소재로 사용 가능한 것이라면 특별한 제한 없이 사용이 가능하다.

[0072] 상기 다공성 고분자 기재는, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.

[0073] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 내지 150℃의 온도에서 셧다운 기능을 발현할 수 있다.

[0074] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합하여 고분자로 형성할 수 있다.

[0075] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름 형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재는 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 폴리올레핀, 폴리에스테르 등의 고분자 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.

[0076] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

[0077] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 100 ㎛, 더욱 상세하게는 5 내지 50 ㎛일 수 있고, 최근 전지의 고출력/고용량화가 진행됨에 따라 다공성 고분자 기재는 박막을 이용하는 것이 유리하다.

[0078] 상기 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 직경은 10nm ~ 100nm, 또는 10 nm ~ 70nm, 또는 10 nm ~ 50nm, 또는 10 nm ~ 35nm이며, 기공도는 5% 내지 90%, 바람직하게는 20% 내지 80%로 형성될 수 있다. 다만, 본원 발명에 있어서, 이러한 수치 범위는 구체적인 실시 형태 또는 필요에 따라 용이하게 변형될 수 있다.

[0079] 상기 다공성 고분자 기재의 기공은 여러 가지 타입의 기공 구조가 있으며, 포로시미터(porosimeter)를 이용하여 측정된 또는 FE-SEM상에서 관찰된 기공의 평균 크기 중 어느 한 가지라도 상기 제시한 다공성 고분자 기재의 기공 직경을 만족하면 본 발명에 포함된다.

[0080] 여기에서, 일반적으로 알려져 있는 일축 연신 건식 분리막의 경우에 있어서는, FE-SEM상에서 기계 방향(MD)방향의 기공 크기가 아닌 직각 방향(TD)방향의 기공 크기에서 중앙의 기공크기를 기준으로 할 수 있다.

[0081] 이외에 그물 구조를 가지는 다공성 고분자 기재(예로서, 습식 PE 분리막)는 포로시미터로 측정한 기공의 크기를 기준으로 할 수 있다.

[0082] 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지, 수은 포로시미터(Mercury porosimeter), 모세관 유동 기공분포 측정기(capillary flow porometer), 또는 기공 분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[0084] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 및 다공성 고분자 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 코팅되어 있으며, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함한다. 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 양면 모두에 위치할 수도 있고, 일면에만 선택적으로 위치할 수도 있다.

[0085] 본 발명에서, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재에 접하는 제1 영역과 상기 다공성 고분자 기재와 접하지 않는 상기 제1 영역의 반대측에 위치하는 제2 영역을 포함한다.

[0086] 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가진다.

[0087] 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기는 후술하는 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 작아, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간 계면에서 상대적으로 많은 양의 바인더 고분자가 존재하고, 이에 따라 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간 계면에서 충분한 접착력을 확보할 수 있다. 예컨대, 상기 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재 간 계면 사이의 접착 강도가 200 kgf/cm 이상일 수

있다.

[0088] 상기 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재 간 계면 사이의 접착 강도는 분리막을 양면 테이프를 이용하여 유리판 위에 고정시킨 후, 다공성 코팅층에 테이프를 부착시킨 다음, 인장강도 측정장비를 이용하여 테이프를 100㎜/min으로 90° 로 떼어내는데 필요한 힘을 측정하여 측정할 수 있다. 보다 구체적으로, 분리막을 양면 테이프를 이용하여 유리판 위에 고정시킨 후, 다공성 코팅층에 테이프(3M 투명 테이프)를 견고히 부착시킨 다음, 인장강도 측정장비를 이용하여 테이프를 100㎜/min으로 90° 로 떼어내는데 필요한 힘을 측정하여 측정할 수 있다.

[0090] 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자는 상기 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가진다. 즉, 분리막 두께 방향을 기준으로 전극에 대향하는 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가진다.

[0091] 또한, 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 크다. 이에 따라, 다공성 코팅층이 전극에 대향하는 표면 부분의 바인더 고분자의 함량이 증가하여 전극과 다공성 코팅층 간 계면에서의 접착력이 증가할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시양태에서, 요구되는 바인더 고분자 특성이 최적화되도록 하기 위해 제1 영역의 두께보다 제2 영역의 두께가 더 클 수 있다. 예컨대, 제1 영역과 제2 영역의 두께(높이)비는 4:6 내지 1:9, 또는 4:6 내지 2:8, 또는 4:6 내지 3:7일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 영역의 두께는 0.5 ㎛ 내지 10 ㎛ 일 수 있으며, 상기 제2 영역의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛ 일 수 있다.

[0094] 상기 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결착된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착시켜 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시킬 수 있다.

[0095] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluorideco-trichloro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide), 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.

[0096] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 고분자의 중량평균분자량은 각각 독립적으로 300,000 이상, 또는 350,000 이상, 또는 400,000 이상, 또는 450,000 이상, 또는 500,000 이상일 수 있고, 1,500,000 이하, 또는 1,300,000 이하, 또는 1,200,000 이하일 수 있다. 예를 들어, 내열성 및 접착성을 확보하면서도 공정성이 확보된다는 측면에서 450,000 내지 700,000 일 수 있다.

[0097] 이 때, 상기 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피 (GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies)를 이용하여 측정할 수 있다.

[0098] 구체적으로, 하기 분석 조건 하에 측정할 수 있다:

[0099] - 컬럼: PL MiniMixed B x 2

[0100] - 용매 : THF

[0101] - 유속 : 0.3 ml/min

[0102] - 시료농도 : 2.0 mg/ml

[0103] - 주입량 : 10 ㎕

[0104] - 컬럼온도 : 40℃

[0105] - Detector : Agilent RI detector

[0106] - Standard : Polystyrene (3차 함수로 보정)

[0107] - Data processing : ChemStation

[0109] 본 발명에서 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0110] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0111] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 Al_2O_3, SiO_2, ZrO_2, AlO(OH), $Al(OH)_3$, TiO_2, $BaTiO_3$, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT, 여기서 0 < x < 1), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$xPbTiO_3$ (PMN-PT, 여기서 0 < x < 1), 하프니아(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, NiO, CaO, ZnO 및 SiC로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0112] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($Li_xTi_y(PO_4)_3$, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), $(LiAlTiP)_xO_y$ 계열glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트($Li_xLa_yTiO_3$, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마니움티오포스페이트($Li_xGe_yP_zS_w$, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0 < x <4, 0 < y < 2), SiS_2 계열 glass($Li_xSi_yS_z$, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 및 P_2S_5 계열 glass($Li_xP_yS_z$, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0113] 상기 무기물 입자의 평균 입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10 ㎛ 범위인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 nm 내지 2 ㎛, 보다 바람직하게는 50 nm 내지 150 nm일 수 있다.

[0114] 상기 무기물 입자의 평균 입경은 D_{50} 입경을 의미하며, "D_{50} 입경"은, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D50 입경을 측정할 수 있다.

[0115] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 90 : 10 내지 50 : 50 일 수 있다. 바인더 고분자 함량에 대한 무기물 입자의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어, 형성되는 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[0116] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 제1 영역과 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 함량은 동일할 수 있다. 또한, 제1 영역에서의 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비와 제2 영역에서의 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 동일할 수 있다.

[0117] 이 때, 상기 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 바인더 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0119] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 다공성 코팅층에서는 각각의 무기물 입자, 바인더 고분자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결착되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성될 수 있고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다.

[0120] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 0.001 ㎛ 내지 10 ㎛일 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 평균 기공 크기는 캐필러리 흐름 기공경 측정 방법(Capillary flow porometry)에 따라 측정할 수 있다. 캐필러리 흐름 기공경 측정 방법은 두께 방향으로 가장 작은 기공의 직경이 측정되는 방식이다. 따라서, 캐필러리 흐름 기공경 측정 방법에 의해 다공성 코팅층만의 평균 기공 크기를 측정하기 위해서는 다공성 코팅층을 다공성 고분자 기재에서 분리하여 분리된 다공성 코팅층을 지지할 수 있는 부직포로 감싼 상태에서 측정하여야 하며, 이때 상기 부직포의 기공 크기는 다공성 코팅층의 기공 크기에 비해 훨씬 커야 한다.

[0121] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 다공성 코팅층의 기공도는 특별히 제한되지 않으나 35 내지 65%일 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 기공도는 상기 다공성 코팅층의 두께, 가로, 및 세로로 계산한 부피에서, 상기 다공성 코팅층의 각 구성성분의 무게와 밀도로 환산한 부피를 차감(subtraction)한 값에 해당한다.

[0122] 상기 다공성 코팅층의 기공도는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지, 수은 포로시미터(Mercury porosimeter), 모세관 유동 기공 분포 측정기(capillary flow porometer), 또는 기공 분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다.

[0124] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 분리막을 개략적으로 도시한 것이다.

[0125] 도 1과 같이, 본 발명의 일 측면에 따른 분리막(100)은 다공성 고분자 기재(10)의 적어도 일면 상에 제1 영역(20), 제2 영역 (30)을 포함하는 다공성 코팅층(40)을 포함하는 것이다.

[0127] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막은,

[0128] 다공성 고분자 기재에 접하는 제1 영역과 상기 다공성 고분자 기재와 접하지 않는 상기 제1 영역의 반대측에 위치하는 제2 영역을 포함하고,

[0129] 상기 제1 영역 및 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자가 다공성 고분자 기재 측에서 상기 다공성 코팅층의 최외곽측 방향으로 갈수록 증가하는 농도 구배(gradient)를 가지고,

[0130] 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 큰 다공성 코팅층을 구비하여, 전극과 분리막의 접착력을 증가시키는 동시에 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 계면 간의 접착 강도를 확보할 수 있다.

[0132] 전술한 전기화학소자용 분리막을 반대 극성을 갖는 두 전극 사이에 개재하고 이를 전지 케이스에 내장하여 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0133] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 다공성 코팅층이 양극과 대면하는 것일 수 있다.

[0134] 양극에 사용되는 활물질이 음극에 사용되는 활물질에 비해 열전도율이 낮아 이 때문에 양극과 분리막 사이의 열전도율이 떨어질 수 있다. 구체적으로, 양극과 분리막 사이의 접착력이 낮으면, 양극과 분리막 사이에 함침된 전해액 계면층의 두께가 증가하며 결과적으로 셀 내에서 발생된 열이 외부로 방출되기 위한 열 전도율이 낮아진다. 결과적으로 양극과 분리막 사이의 열 전도율이 가장 낮아 병목 현상이 일어나게 된다.

[0135] 따라서, 본 발명의 효과는 다공성 코팅층이 양극과 대면하는 경우에 더 현저하게 나타날 수 있다.

[0136] 본 발명의 일 측면에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 양극과 분리막 사이의 접착력을 증가시켜 양극과 분리막 사이의 열 전도율을 높이고자 하였다.

[0137] 구체적으로, 본 발명의 일 실시양태에서는, 전극에 대향하는 표면에 바인더 고분자 분포가 높은 다공성 코팅층과 양극을 대면하도록 함으로써, 다공성 코팅층과 양극 사이의 계면 접착력을 높일 수 있다. 이에 따라, 결과적

으로 과충전 안전성 평가가 현저하게 개선된 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0138] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 분리막과 양극 간 계면 사이의 접착 강도가, 80℃에서 1000 kgf의 압력으로 1초 동안 분리막과 양극을 가열 및 가압한 후 100 mm/min의 속도로 180° 로 힘을 가해 측정하였을 때, 30 gf/25 mm 이상일 수 있다.

[0139] 예컨대, 분리막과 양극을 서로 겹친 뒤 100㎛의 PET 필름 사이에 끼운 후, 평판 프레스를 사용하여 80℃에서 1000 kgf의 압력으로 1초 동안 분리막과 양극을 가열 및 가압하고, 접착된 분리막과 양극은 양면 테이프를 이용해 슬라이드 글라스에 부착한 후, 분리막 접착면의 말단부(접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙이고, UTM 장비의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 장착한 후 UTM 장비의 위쪽 홀더에서는 분리막과 붙어 있는 PET 필름을 장착하고 측정 속도 100mm/min으로 180° 로 힘을 가해 양극과 양극에 대향된 다공성 코팅층이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하여 구할 수 있다. 예컨대, 상기 UTM 장비는 LLOYD Instrument LF Plus일 수 있다.

[0140] 이러한 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 이차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0141] 본 발명의 분리막과 함께 적용될 양극과 음극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질을 전극 집전체에 결착된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 중 양극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다.

[0142] 음극 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다.

[0143] 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 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 (γ-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.

[0147] 상기 전기화학소자용 분리막은 하기의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막의 제조방법은,

[0149] (S1) 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하는 단계;

[0150] (S2) 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅 및 건조시키는 단계; 및

[0151] (S3) 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 (S2) 단계의 결과물 상에 코팅 및 건조시키는 단계;를 포함하되,

[0152] 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 것을 특징으로 한다.

[0154] 먼저, 상기 (S1) 단계에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비한다.

[0155] 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물은 전술한 다공성 코팅층의 제1 영역을 형성하기 위한 것이고, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 전술한 다공성 코팅층의 제2 영역을 형성하기 위한 것이다.

[0156] 상기 제1, 및 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 무기물 입자, 바인더 고분자, 용매를 포함하고, 필요에 따라, 당업계에서 통상적으로 사용되는 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0157] 상기 무기물 입자 및 바인더 고분자에 대해서는 전술한 내용을 참조한다.

[0158] 상기 용매는, 바인더 고분자를 용해 또는 분산시키면서 무기물 입자를 분산시키고, 바인더 고분자를 분산하여 용해할 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 용매로서 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 더욱 유리할 수 있는데, 추후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤(acetone), 테트라 하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름 아미드(dimethylform amide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 상기 용매의 사용량은 다공성 코팅층 형성용 조성물의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 무기물 입자 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 다공성 코팅층 형성용 조성물의 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[0159] 상기 제1 또는 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물에서, 상기 무기물 입자는 미리 소정의 직경을 갖도록 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 또는 바인더 용액에 상기 무기물 입자를 첨가한 후 볼밀법 등을 이용하여 소정의 직경을 갖도록 제어하면서 파쇄하여 분산시킬 수도 있다.

[0160] 상기 제1 또는 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물에서, 무기물 입자를 분산시키는 방법으로는 당업계에 알려진 통상적인 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 초음파분산기, 볼밀(ball-mill), 비드밀법(bead-mill), 디스퍼서(disperser), 믹서(mixer) 등을 이용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법 또는 비드밀법(bead-mill)이 바람직하다. 이때, 처리시간은 용량에 따라 다를 수 있으나 1~20시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 볼밀 또는 비드밀에 사용된 비드의 사이즈 및 볼밀(또는 비드밀) 시간에 따라 제어할 수 있다.

[0161] 상기 제1 또는 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물에서, 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 90 : 10 내지 50 : 50 일 수 있다. 바인더 고분자 함량에 대한 무기물 입자의 중량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어, 형성되는 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[0162] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 (S1) 단계는 제1 바인더 고분자가 제1 용매 중에 용해된 제1 바인더 용액에 제1 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제1 무기물 입자가 분산된 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하고, 제2 바인더 고분자가 제2 용매 중에 용해된 제2 바인더 용액에 제2 무기물 입자를 첨가하고 교반시킴으로써 상기 제2 무기물 입자가 분산된 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비할 수 있다.

[0163] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자는 동일한 종류의 것일 수 있다.

[0164] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 제1 무기물 입자와 제2 무기물 입자는 동일한 종류의 것일 수 있다.

[0165] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 제1 용매와 제2 용매는 동일한 종류의 것일 수 있다.

[0166] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 제1 다공성 코팅층 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 조성물을 동일한 구성 성분 및 조성을 가질 수 있다. 상기 제1 다공성 코팅층 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 조성물을 동일한 구성 성분 및 조성으로 제조하는 경우, 즉, 하나의 용기에서 준비하는 경우, 제1 다공성 코팅층 조성물과 제2 다공성 코팅층 조성물을 각각 준비하는 공정상의 번거로움이 해소될 수 있기에 유리하다.

[0167] 상기 제1 다공성 코팅층 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 조성물을 동일한 구성 성분 및 조성으로 제조하는 경우, 1종의 다공성 코팅층 형성용 조성물을 사용하더라도, 공정 방법에 따라, 분리막과 전극 사이의 접착력을 개선할 수 있다. 이에 따라, 접착력을 높이기 위하여 바인더 함량을 달리하거나 또는 2종 이상의 다공성 코팅층

형성용 조성물을 준비하지 않아도 되는 이점이 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 동일한 조성의 다공성 코팅층 형성용 조성물을 사용하여 물성이 상이한 영역을 가지는 다공성 코팅층을 제조할 수 있다.

[0169] 상기 (S2) 및 (S3) 단계에서, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 다공성 고분자 기재 상에 코팅 및 건조한 후에, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 코팅 및 건조하되, 상기 제2 다공성 코팅층 조성물을 상기 제1 다공성 코팅층 조성물보다 빠른 속도로 혹은 더 빠른 시간에 걸쳐 건조가 이루어지게 한다.

[0170] 제1 및 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 코팅하는 방법은 다공성 코팅층 형성용 조성물의 특성 등을 감안하여 공지방법 중에서 선택하거나 새로운 적절한 방법으로 행할 수 있다. 예를 들어, 닥터 블레이드(doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법을 사용하거나, 다이캐스팅(die casting), 콤마코팅(comma coating) 등의 방법을 선택할 수 있다.

[0171] 본 발명의 일 측면에 따르면, 다공성 코팅층 형성용 조성물을 다공성 고분자 기재 상에 도포하기 위해, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 공급부와 연결된 제1 코팅 장치가 위치하며, 상기 제1 코팅 장치의 다운스트림(downstream)에 제1 건조로(drying oven)가 위치한다. 또한, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 공급부와 연결된 제2 코팅 장치가 상기 제1 건조로의 다운스트림에 위치하고, 상기 제2 코팅 장치의 다운스트림에 제2 건조로가 위치한다. 다공성 고분자 기재는 컨베이어(conveyor) 상에서 이송되는데, 제1 코팅 장치를 통해 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물이 다공성 고분자 기재 상에 코팅된 후에 제1 건조로에서 제1 다공성 코팅층 형성물 조성물이 건조되어 제1 다공성 코팅층을 형성하고, 이어서, 상기 제1 다공성 코팅층 상에 제2 코팅 장치로부터 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 코팅되고, 이어서 제2 건조로를 통해 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 건조되어 제2 다공성 코팅층을 형성하게 된다.

[0172] 상기 제1 건조로 및 제2 건조로 각각은 예열영역, 항률 건조영역 및 감률 건조영역으로 이루어질 수 있다. 상기 예열영역은 실온 환경하에 있는 다공성 코팅층을 용매의 증발 온도까지 가열하는 영역이다. 항률 건조영역은 다공성 코팅층 표면에서 용매를 증발시키고 다공성 코팅층 중의 함용매율을 거의 직선적으로 감소시키는 영역이다. 감률 건조영역은 전형적으로는 다공성 코팅층을 구성하는 입자 간의 세세한 공극에서 온화하게 용매를 증발시키는 영역을 의미하는 것으로 이해한다.

[0173] 본 발명에서는 상기 항률 건조영역에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 각각의 건조가 이루어지는 속도를 상이하게 하는 것을 특징으로 하는데, 이는 항률 건조 영역에서 바인더 마이그레이션이 활발하게 발생하기 때문이다.

[0174] 본 발명에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조는 동일한 조건의 온도, 습도 및 분위기 조건하에서 수행되며, 항률 건조 후에 다공성 코팅층 형성용 조성물에 포함된 용매는 실질적으로 완전히 건조되는 것으로 이해한다.

[0175] 본 발명의 일 양태에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 동일한 길이의 건조로-보다 구체적으로는 항률 건조영역-을 통과하는 속도를 달리함으로써 단위시간당 용매 건조량을 조절할 수 있다.

[0176] 예컨대, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물이 건조로, 보다 구체적으로는 항률 건조영역을 통과하는 시간을 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 건조로, 보다 구체적으로는 항률 건조영역을 통과하는 시간보다 길게 함으로써 단위시간당 용매 건조량을 조절할 수 있다. 예컨대, 2~3배 길게할 수 있다. 예컨대, 다공성 코팅층 형성용 조성물을 건조하는 건조로 길이가 10 m인 경우에 제1 다공성 코팅층 조성물을 10 m 건조로에 10분동안 통과시켜서 건조시키는 반면, 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은 건조로의 열량이나 풍량을 증가시켜 10 m 건조로에 5분동안 통과시켜서 5분 내에 건조를 완료하여 단위 시간당 용매 건조량이 달라지게 할 수 있다.

[0177] 비제한적인 예로, 항률 건조 영역에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 및 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 이동 속도를 0.1 m/min 내지 10 m/min 범위로 하고, 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 이동 속도가 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 이동 속도보다 빠르게 할 수 있다.

[0178] 이 경우, 상기 건조로 크기 및 개수는 특별히 제한되지 않으며, 제조하고자 하는 무기물 입자의 크기, 다공성 코팅층 형성용 조성물의 성분, 다공성 코팅층 형성용 조성물의 도포량 등에 따라 상이하게 설계할 수 있는데, 예컨대, 10 ~ 15 m 길이의 건조로 2~ 10개를 항률 건조영역으로 하고, 10 ~ 15 m 길이의 건조로 1개를 감률 건조영역으로 하는 건조 장치를 설계할 수 있다.

[0179] 제1 건조로 및 제2 건조로 각각의 건조 온도는 독립적으로, 다공성 코팅층의 박리 혹은 붕괴가 잘 발생하지 않도록 하는 동시에 생산성이 향상되도록 50℃ 이상, 또는 80℃ 이상으로 제어할 수 있으며, 110℃ 이하로 설정될 수 있다.

[0180] 용매의 증발 속도(건조 속도)는 분위기압(건조로 내의 압력), 건조 온도 및 상대습도에 의해 조정할 수 있다. 일반적으로 다른 조건이 동등하면 분위기압이 낮을수록 및/또는 건조 온도가 높을수록 건조 속도가 빨라지는 경향이 있다.

[0181] 감률 건조 영역의 건조 속도는 감률 건조를 단시간에 완료시키는 관점에서 통상은 1 mg/sec 이상(전형적으로는 1.5 mg/sec 이상, 바람직하게는 2 mg/sec 이상)으로 설정하는 것이 유리할 수 있다. 또한 다공성 고분자 기재 표면의 산화를 방지하는 관점에서 일반적으로 5 mg/sec 이하(전형적으로는 3 mg/sec 이하, 바람직하게는 2.8 mg/sec 이하)로 조정하는 것이 유리할 수 있다.

[0182] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 및 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 각각의 건조 속도를 1초당 용매 건조량이 1 mg/sec 내지 50 mg/sec가 되도록 하되, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠르게 제어할 수 있다.

[0183] 예를 들어, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물보다 1 mg/sec 내지 20 mg/sec 빠르게 건조되거나 또는 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도의 10 내지 50 %로 제어할 수 있다.

[0184] 상기에서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 및 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 각각의 건조 속도는 항률 건조 영역에서의 건조 속도를 의미하는 것으로 이해한다.

[0185] 이와 같이 건조 속도를 설정하면 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물이 건조되면서 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 내에 포함된 바인더 고분자가 상층부로 이동하는 현상이, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물이 건조되면서 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 내에 포함된 바인더 고분자가 상층부로 이동하는 현상보다 더욱 활발하게 이루어진다. 이에 따라, 최종적으로 제조되는 분리막에서, 전극에 대향하는 표면 쪽의 다공성 코팅층 부분에 바인더 고분자 분포가 증가하게 된다.

[0186] 즉, 분리막 두께 방향을 기준으로 전극에 대향하는 방향으로 갈수록 증가하는 바인더 농도 구배를 가지는 제1 영역 및 제2 영역을 형성하면서,

[0187] 상기 제2 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기가 상기 제1 영역에 포함되는 바인더 고분자의 농도 구배 기울기보다 더 크다.

[0188] 전극에 대향하는 표면 쪽의 다공성 코팅층 부분에 바인더 고분자 분포가 증가하게 됨에 따라 분리막과 전극 사이의 접착력이 증가하게 된다. 분리막과 전극 사이의 접착력이 증가하면, 분리막과 전극 사이의 열 저항이 감소되어 과충전 안전성이 개선된 전기화학소자용 분리막 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0189] 또한, 다공성 고분자 기재 쪽에도 충분한 양의 바인더 고분자가 존재하여 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층이 충분한 접착력을 가질 수 있다.

[0190] 한편, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조가 이루어지는 건조로 내의 분위기압은 동일할 수 있으며, 예컨대, 1 기압의 분위기압일 수 있다.

[0191] 또한, 상기 1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조가 이루어지는 건조로는 이슬점(dew point) -10℃ 이하로 유지할 수 있다.

[0192] 전술한 제1 건조로 및 제2 건조로 각각에서의 건조는 당업계에서 통상적으로 이루어지는 방법에 의해 이루어질 수 있으며, 예컨대, 열풍에 의해 이루어질 수 있다.

[0194] 본 발명의 일 측면에 따르면, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물과 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물은, 동일한 성분 및 조성비를 가져 출발물질이 동일한데도 불구하고, 전극, 특히 양극과 다공성 코팅층 사이의 접착력이 보다 개선된 전기화학소자를 제공할 수 있다. 이는, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도를 빠르게 수행되도록 함으로써 다공성 코팅층의 제2 영역에서 발생하는 바인더 고분자의 이동(migration)을 증가시켜 다공성 코팅층이 전극에 대향하는 표면에 바인더 분포가

많아지도록 제어하였기 때문이다. 이는 도 2 및 도 3으로부터 확인할 수 있다.

[0195] 도 2 및 도 3은 건조 속도에 따라, 다공성 코팅층 내에서 바인더 고분자의 분포가 달라짐을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

[0196] 도 2와 같이 제2 바인더 고분자(32)는 제2 용매(31) 내에 용해 또는 분산되어 있다. 이러한 코팅 조성물을 건조시키면 도 3에서와 같이, 제2 용매(31)가 휘발되면서 제2 바인더 고분자(32)도 동시에 다공성 코팅층이 전극에 대향하는 쪽의 표면으로 이동(migration)되면서 다공성 코팅층과 양극 사이의 접착력을 개선할 수 있다.

[0198] 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.

[0200] **실시예 1**

[0201] 제1 용매인 아세톤에 제1 바인더 고분자로서 중량평균분자량이 33만인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 투입하여 50℃에서 약 4시간 동안 용해시켜 제1 바인더 용액을 제조하였다. 상기 제1 바인더 용액에 제1 무기물 입자로 Al_2O_3 (입자크기: 100nm)를 투입하였다. 이 때, 제1 무기물 입자 : 제1 바인더 고분자의 중량비는 80 : 20으로 제어하여 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 제조하였다. 이 때, 고형분(제1 다공성 코팅층 형성용 조성물에서 제1 용매를 제거)의 함량은 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 18 중량부이었다.

[0202] 다음으로, 제2 용매인 아세톤에 제2 바인더 고분자로서 중량평균분자량이 33만인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 투입하여 50℃에서 약 4시간 동안 용해시켜 제2 바인더 용액을 제조하였다. 상기 제2 바인더 용액에 제2 무기물 입자로 Al_2O_3 (입자크기: 100nm)를 투입하였다. 이 때, 제2 무기물 입자 : 제2 바인더 고분자의 중량비는 80 : 20으로 제어하여 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 제조하였다. 이 때, 고형분(제2 다공성 코팅층 형성용 조성물에서 제2 용매를 제거)의 함량은 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 18 중량부이었다.

[0203] 이후, 상기 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물을 딥 코팅 방식으로 상대습도 45%, 110℃조건에서 두께 9 ㎛ 폴리에틸렌 다공성 필름 (기공도: 45%)의 양면에 도포하였다. 이 후, 16 mg/sec의 속도로 건조하여 일면의 두께가 각각 0.9 ㎛ 다공성 코팅층의 제1 영역을 형성하였다.

[0204] 이후, 상기 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물을 딥 코팅 방식으로 5 m/min 속도로 상대습도 45%, 110℃조건에서 상기 제1 영역의 일면 상에 각각 도포하였다. 이 후, 32 mg/sec의 속도로 건조하여 일면의 두께가 각각 2.1 ㎛ 다공성 코팅층의 제2 영역을 형성하였다. 이 때, 일면에서 상기 제1 영역과 상기 제2 영역의 두께비는 3 : 7 이었다. 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0206] **비교예 1**

[0207] 용매인 아세톤에 바인더 고분자로서 중량평균분자량이 33만인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 투입하여 50℃에서 약 4시간 동안 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다. 상기 바인더 용액에 무기물 입자로 Al_2O_3 (입자크기: 100nm)를 투입하였다. 이 때, 무기물 입자 : 바인더 고분자의 중량비는 80 : 20으로 제어하여 다공성 코팅층 형성용 조성물을 제조하였다. 이 때, 고형분(다공성 코팅층 형성용 조성물에서 용매를 제거)의 함량은 다공성 코팅층 형성용 조성물 100 중량부를 기준으로 18 중량부이었다.

[0208] 이후, 상기 다공성 코팅층 형성용 조성물을 딥 코팅 방식으로 상대습도 45%, 110℃ 조건에서 두께 9 ㎛ 폴리에틸렌 다공성 필름 (기공도: 45%)의 양면에 도포하였다. 이 후, 16 mg/sec의 속도로 건조하여 일면의 두께가 각각 3 ㎛인 다공성 코팅층을 형성하였다. 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0210] **비교예 2**

[0211] 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도를 32 mg/sec으로 제어한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자용 분리막을 제조하였다. 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0213] **비교예 3**

[0214] 제1 다공성 코팅층 형성물 조성물의 건조 속도를 32 mg/sec로 제어하고, 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도를 16 mg/sec로 제어한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전기화학소자용 분리막을 제조하였다. 이에 대한 결과를 표 1에 나타내었다.

[0216] **평가예 1: 분리막의 물성 특성 분석**

[0217] 실시예 1, 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 전기화학소자용 분리막에서 제1 영역과 제2 영역의 두께비, 양극과 분리막 간의 접착력, 과충전 안전성 평가, 및 Tmax를 측정하여 표 1에 나타내었다.

표 1

[0219]

구분	건조 속도		제1 영역과 제2 영역의 두께비	양극과 분리막 간의 접착력 (kgf/25mm)	과충전 안전성 평가 (5개 실험)	Tmax
	제1 다공성 코팅층 형성용 조성물	제2 다공성 코팅층 형성용 조성물				
실시예 1	16mg/sec	32 mg/sec	3:7	54.3	4/5	53.4℃
비교예 1	16mg/sec		-	20.1	**0/5**	**발화**
비교예 2	32mg/sec		-	**건조 속도가 빨라 미건조되는 부분이 발생**		
비교예 3	32 mg/sec	16mg/sec	3:7	**22.2**	**0/5**	**발화**

[0221] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 실시예 1의 경우 과충전 안전성 평가에서 5개 중 4개가 통과되었다.

[0222] 반면, 비교예 1의 경우, 건조 속도가 느려 바인더 고분자가 전극과 대향하는 표면 쪽으로 이동하는 현상이 감소한다. 이에 따라 양극과 분리막 사이의 접착력이 낮고, 결과적으로 과충전 안전성 평가에서도 5개 모두 통과하지 못하는 결과를 확인할 수 있었다.

[0223] 비교예 2의 경우, 실시예 1의 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조속도와 동일한 속도로 조성물을 건조하였다. 그러나, 비교예 2의 경우 실시예 1과 달리 한 번에 용매를 모두 건조하기 때문에, 건조 속도 및 코팅 속도가 너무 빨라 미 건조되는 부분이 발생하였다.

[0224] 한편, 비교예 3은, 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빠른 것이다. 이 경우, 다공성 코팅층의 표면으로 이동되는 바인더 고분자의 함량이 실시예 1의 경우보다 상대적으로 적어 양극과 다공성 코팅층 사이의 접착력이 상대적으로 개선되지 않는다. 과충전 안전성 평가 또한 5번 모두 통과하지 못한 것을 확인할 수 있었다.

[0226] 분리막의 두께, 양극과 분리막 간 접착력, 과충전 안전성 평가, 및 Tmax는 하기의 방법으로 측정하였다:

[0227] **1) 두께 측정 방법**

[0228] 분리막의 제1 영역과 제2 영역의 두께는 두께 측정기(Mitutoyo社, VL-50S-B)를 이용하여 측정하였다.

[0230] **2) 양극과 분리막 간 접착력(Lami Strength) 측정방법**

[0231] 전극과 분리막 간 접착력(Lami Strength)을 측정하기 위하여 다음과 같이 양극을 준비하였다.

[0232] 먼저, 양극은 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

[0233] $LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ 양극 활물질, 카본 블랙, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF, Polyvinylidene Fluoride)를 96 : 2 : 2의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 투입하고 믹싱하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 양극 슬러리를 양극 집전체로서 20 ㎛ 두께의 알루미늄 호일에 3 mAh/cm^2의 용량으로 코팅하여 양극을 제조하였다.

[0234] 제조된 양극을 20mm X 50mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 분리막과 양극을 서로 겹친 뒤 100㎛의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 80℃의 1000 kgf의 압력으로 1초 동안 가열 및 가압하는 것이었다. 접착된 분리막과 양극은 양면 테이프를 이용해 슬라이드 글라스에 부착하였다. 분리막 접착면의 말단부(접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25mm X 100mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙였다. 이 후, UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 장착한 후 UTM 장비의 위쪽 홀더에서는 분리막과 붙어 있는 PET 필름을 장착하고 측정 속도 100mm/min으로 180° 로 힘을 가해 양극과 양극에 대향된 다공성 코팅층이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[0236] **3) 과충전 안전성 평가 방법**

[0237] 과충전 실험을 위해 전류 0.3C/4.2V 만충상태 충전한 전지를 준비하였다. 과충전 실험은 상온에서 전류 1C로 하여 8.4V까지 충전을 진행하여 폭발의 유무를 확인하였다.

[0239] **4) Tamx 측정 방법**

[0240] 과충전 실험 진행시 셀의 중앙부에 Thermal couple을 부착하여, 과충전 종료시까지의 측정온도 중 가장 높은 온도를 Tmax로 선정하였다.

[0242] **평가예 2: 분리막 두께 방향에 따른 박리 강도(peel strength) 측정**

[0243] 실시예 1, 비교예 1, 및 비교예 3에서 제조한 분리막의 두께 방향에 따른 박리 강도를 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0244] 분리막의 두께 방향에 따른 박리 강도는 하기의 방법으로 측정하였다:

[0245] 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 25mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 분리막을 양면 테이프를 이용해 슬라이드 글라스에 부착하였다. 슬라이드 글라스에 부착되지 않은 쪽의 분리막 접착면의 말단부(접착면 끝에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25mm X 100mm PET 필름과 단면 접착 테이프를 이용하여 길이 방향이 연결되도록 붙였다. 이 후, UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 장착한 후 UTM 장비의 위쪽 홀더에서는 분리막과 붙어 있는 PET 필름을 장착하고 측정 속도 100mm/min으로 90° 로 힘을 가해 다공성 코팅층의 일부가 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[0246] 다음으로, 상기 다공성 코팅층의 일부가 박리된 분리막에 PET 필름을 장착하고 측정 속도 100mm/min으로 90° 로 힘을 가해 다공성 코팅층의 일부가 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[0247] 이를 2회 더 진행하였다.

표 2

[0249]

	1회 진행 시의 박리강도 (kgf/cm)	2회 진행 시의 박리강도 (kgf/cm)	3회 진행 시의 박리강도 (kgf/cm)	4회 진행 시의 박리강도 (kgf/cm)
실시예 1	67.3	34.1	40.3	44.3
비교예 1	39.2	44.1	44.8	48.1
비교예 3	32.8	58.2	39.0	35.5

[0251] 상기 표 2에서 확인할 수 있듯이, 실시예 1의 경우, 1회 진행하였을 때의 박리 강도가 가장 높게 나타났다. 이는 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빨라, 전극과 대향하는 표면 쪽에 바인더 고분자가 많이 분포하기 때문인 것으로 보인다. 2회 내지 4회에서는, 전극과 대향하는 표면 쪽의 다공성 코팅층이 부분적으로 박리된 후이므로, 1회 진행하였을 때 보다는 박리 강도가 낮아짐을 확인할 수 있었다.

[0252] 반면, 비교예 1의 경우, 1회 내지 4회에서 분리막 박리 강도가 비슷한 경향을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 비교예 1의 경우, 분리막 건조 속도가 매우 느려, 분리막 두께 방향에 따라 바인더 고분자의 분포가 크게 달라지지 않으므로 분리막 박리 강도도 1회 내지 4회 모두 비슷한 경향을 보임을 유추할 수 있다.

[0253] 비교예 3의 경우, 2회 진행하였을 때의 박리 강도가 가장 높게 나타났다. 이는 제1 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도가 제2 다공성 코팅층 형성용 조성물의 건조 속도보다 빨라 제2 영역과 제1 영역 사이의 계면에 바인더 고분자가 가장 많이 분포하기 때문인 것으로 보인다.

부호의 설명

[0254] 100: 분리막

10: 다공성 고분자 기재

20: 제1 영역

30: 제2 영역

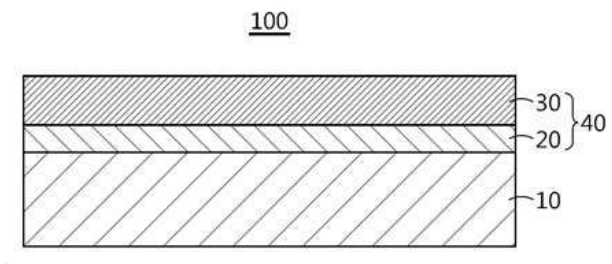
40: 다공성 코팅층

31: 제2 용매

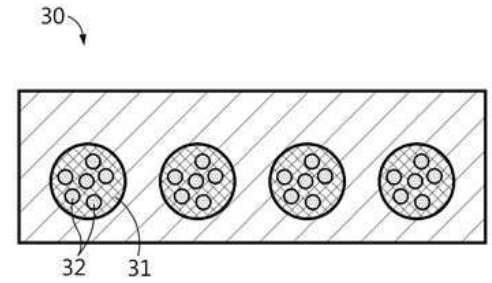
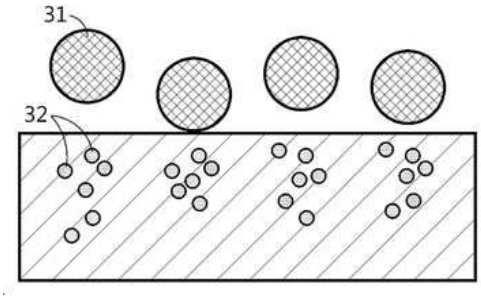
32: 제2 바인더 고분자

도면

도면1



도면2



도면3