



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2015년07월09일  
 (11) 등록번호 10-1535199  
 (24) 등록일자 2015년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
**H01M 2/16** (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2013-0147428  
 (22) 출원일자 2013년11월29일  
 심사청구일자 2013년11월29일  
 (65) 공개번호 10-2014-0070465  
 (43) 공개일자 2014년06월10일  
 (30) 우선권주장  
 1020120138434 2012년11월30일 대한민국(KR)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020090077502 A\*  
 KR1020080010166 A\*  
 KR1020110097725 A  
 US20070015056 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

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

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 임창연

(54) 발명의 명칭 **개선된 분산성을 갖는 슬러리 및 그의 용도**

**(57) 요약**

전기화학소자 제조에 사용되는 슬러리의 구성성분 중 하나인 무기물의 입자의 직경을 일정 범위로 조정함으로써 슬러리의 점도를 조절하는 발명에 관한 것으로, 이로써 무기물 입자의 침강 속도가 현저히 느려지고 분산성이 현저히 개선될 수 있으며, 그 결과, 무기물 입자의 함량이 상대적으로 많아지고 기재 상의 코팅층 내에 무기물 입자가 균일하게 분포될 수 있으므로, 전지 성능의 저하가 방지될 수 있다.

**대표도** - 도1b



(72) 발명자

**한다경**

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기  
술연구원)

**유보경**

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기  
술연구원)

**김종훈**

대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기  
술연구원)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 포함하는 슬러리에 있어서,

상기 무기물 입자가 0.01  $\mu\text{m}$  내지 15  $\mu\text{m}$ 의 직경을 갖고,

상기 슬러리가 무기물 입자의 직경에 따라 하기 수학적식에서 수득되는 값을 하한치로 하고 10,000 cP를 상한치로 하는 점도를 가지도록 된 것을 특징으로 하는 슬러리:

[수학적식 1]

$$\eta \geq 40 d^2$$

상기에서,  $\eta$ 은 슬러리의 점도를 나타내고,  $d$ 는 무기물 입자의 평균 직경을 의미한다.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 용매 100 중량부를 기준으로 무기물 입자 10 내지 50 중량부 및 유기 바인더 고분자 1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 하는 슬러리.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 슬러리.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$  (PZT,  $0 < x < 1$ ),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $x\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT,  $0 < x < 1$ ), 하프니아( $\text{HfO}_2$ ),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  및  $\text{TiO}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

**청구항 5**

제3항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  계열 글래스( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란타넘티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드

( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2$  ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) 계열 글래스 및  $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자가 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 구리 산화물, 마나튬 산화물 및 디설파이드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자가 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소, 금속 복합 산화물, 리튬 금속, 리튬 합금, 규소계 합금, 주석계 합금, 도전성 고분자 및 Li-Co-Ni 계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

#### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 유기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)계 고분자 화합물, 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyleneoxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 용매가 아세톤 (acetone), 테트라 하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름 아마이드(dimethylform amide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane) 및 물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 슬러리.

#### 청구항 10

제1항 내지 제5항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항의 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합 분리막.

**청구항 11**

제1항, 제2항, 제6항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항의 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 양극합제.

**청구항 12**

제1항, 제2항 및 제7항 내지 제9항 중 어느 한 항의 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 음극합제.

**청구항 13**

양극, 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 양극, 음극, 및 분리막 중 1 종 이상이 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 14**

무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 포함하는 슬러리에 있어서,

상기 무기물 입자가 10 μm 내지 15 μm의 직경을 갖고,

상기 슬러리가 무기물 입자의 직경에 따라 하기 수학적식에서 수득되는 값을 하한치로 하고 10,000 cP를 상한치로 하는 점도를 가지도록 된 것을 특징으로 하는 슬러리:

[수학적식 1]

$$\eta \geq 40 d^2$$

상기에서, η는 슬러리의 점도를 나타내고, d는 무기물 입자의 평균 직경을 의미한다.

**발명의 설명**

**기술분야**

[0001]

본 발명은 개선된 분산성을 갖는 슬러리 및 그의 용도에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 구성성분으로 포함하는 슬러리에서 무기물의 입자 직경을 제어하여 슬러리 점도를 소정 범위로 조절함으로써 무기물 입자의 분산성을 개선시킨 슬러리 및 상기 슬러리를 사용하여 제조된 전기화학소자용 분리막 또는 전극합제에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002]

에너지원으로서의 전지 수요가 증가함에 따라, 충방전이 가능한 전기화학소자에 대한 관심이 증가하고 있으며, 특히 리튬이차전지에 대한 수요와 관심이 더욱 증가하고 있다.

[0003]

리튬이차전지는 양극, 분리막, 음극으로 이루어져 있는 전극조립체를 포함한다. 분리막은 무기물 입자와 유기 바인더 고분자를 포함하는 슬러리를 다공성 고분자 기체에 코팅한 후에 건조하여 제조되기도 하며, 양극과 음극은 활물질 역할을 하는 무기물 입자, 그리고 유기 바인더 고분자를 포함하는 전극합제용 슬러리가 전극 집전체에 도포되어 제조된다. 이러한 슬러리는 리튬 이온을 흡장 및 방출시키거나 전해액의 이온 전도도를 향상시키는 등의 목적으로 무기물 입자를 포함하지만, 상기 무기물 입자는 시간이 경과함에 따라 침강하는 경향이 있다. 이와 같이, 상기 무기물 입자가 슬러리 중에서 균일하게 분산되지 않거나 분산 안정성이 낮아 침강하게 되면,

슬러리가 다공성 고분자 기재 또는 전극 집전체(이하, 통칭하여 '기재'라고도 함)에 적용된 후에 응집 또는 침전이 일어나게 된다. 그 결과, 슬러리 내의 무기물 입자와 기재 간의 접촉력이 저하되고, 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 무기물 입자간 또는 무기물 입자와 기재간의 탈리가 발생하여 상기 무기물 입자가 그 기능을 다하지 못하게 된다.

[0004] 이러한 문제점을 해소하기 위해 무기물 입자의 분산성을 향상시키기 위한 연구가 수행되어 왔는데, 예를 들면, 활물질 및 카본블랙을 용제에 분산할 때, 분산제로 계면활성제를 사용하는 기술이 있다. 하지만 계면활성제는 입자표면으로의 흡착력이 약하기 때문에 양호한 분산안정성을 얻기 위해서는 계면활성제를 많이 첨가해야만 한다. 그 결과, 슬러리 중에 포함될 수 있는 무기물 입자의 양이 상대적으로 감소하여, 본연의 기능이 제대로 발휘되지 못하는 경향이 있다. 또한, 계면활성제의 입자로의 흡착이 불충분하면 무기물 입자가 쉽게 응집하는 경향이 있다. 또한, 일반적인 계면활성제에서는 수용액 중에서의 분산과 비교하여 유기용제 중에서의 분산효과가 현저하게 낮다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명에서는 무기물 입자를 구성성분으로 포함하는 슬러리에서 무기물 입자의 분산성이 불충분하여 조기에 침강하는 연유로 인해, 무기물 입자가 본연의 기능을 다하지 못하는 문제점을 해소하고자 한다. 즉, 본 발명에서는 무기물 입자의 분산성이 개선된 슬러리 및 이러한 슬러리를 사용하여 제조됨으로써 우수한 전지성능을 갖게 된 전기화학소자용 분리막 및 전극합체를 제공하고자 한다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 포함하는 슬러리에 있어서, 상기 무기물 입자가 0.01 μm 내지 15 μm의 직경을 갖고, 상기 슬러리가 무기물 입자의 직경에 따라 하기 수학적 1에서 수득되는 값을 하한치로 하고 10,000 cP를 상한치로 하는 점도를 가지도록 된 것을 특징으로 하는 슬러리가 제공된다:

[0007] [수학적 1]

[0008] 
$$\eta \geq 40 d^2$$

[0009] 상기에서,  $\eta$ 는 슬러리의 점도를 나타내고,  $d$ 는 무기물 입자의 평균 직경을 의미한다.

[0010] 상기 슬러리는 상기 용매 100 중량부를 기준으로 무기물 입자 10 내지 50 중량부 및 유기 바인더 고분자 1 내지 10 중량부를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0011] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0012] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 0<x<1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT, 0<x<1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 및 TiO<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0013] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 글래스(0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란타넘티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), SiS<sub>2</sub> (Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 계열 글래스 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의

혼합물일 수 있다.

- [0014] 상기 무기물 입자는 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 구리 산화물, 바나듐 산화물 및 디설파이드 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0015] 상기 무기물 입자는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소, 금속 복합 산화물, 리튬 금속, 리튬 합금, 규소계 합금, 주석계 합금, 도전성 고분자 및 Li-Co-Ni 계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0016] 상기 유기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF)계 고분자 화합물, 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyleneoxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀룰란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀룰란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0017] 상기 용매는 아세톤 (acetone), 테트라 하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름 아마이드(dimethylform amide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane) 및 물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 전술한 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 복합 분리막이 제공된다.
- [0019] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 전술한 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 양극합체가 제공된다.
- [0020] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 전술한 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 음극합체가 제공된다.
- [0021] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 양극, 음극, 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 양극, 음극, 및 분리막 중 일 종 이상이 전술한 슬러리를 사용하여 제조된 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.

**발명의 효과**

- [0022] 본 발명에 따르는 소정 범위의 직경을 갖는 무기물 입자를 슬러리에 사용함으로써 슬러리의 점도가 일정 범위로 조정되고, 그 결과 무기물 입자의 분산성이 현저히 개선되어 그의 침강 속도 역시 현저히 저하되었다. 또한, 상기 슬러리를 사용하여 제조된 분리막 및 전극합체에서는 무기물 입자가 상대적으로 많은 양으로 사용될 수 있고 무기물 입자간 또는 무기물 입자와 기재 간의 탈리 현상이 개선되므로, 전지 성능의 저하가 효과적으로 방지된다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1a 및 도 1b는 실시예 1-1에서 제조된 직후의 슬러리(도 1a) 및 제조한지 1일 경과후의 슬러리(도 1b)를 나타낸 것이다.  
 도 2a 및 도 2b는 비교예 1-1에서 제조된 직후의 슬러리(도 2a) 및 제조한지 1일 경과후의 슬러리(도 2b)를 나타낸 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 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.

[0025] 또한, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 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.

[0026] 본 발명의 일 실시양태에 따른 슬러리는 전기화학소자용 분리막 또는 전극합체의 제조에 사용될 수 있으며, 무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 포함하는 슬러리에 있어서, 상기 무기물 입자가 0.01 μm 내지 15 μm의 직경을 갖고, 상기 슬러리가 무기물 입자의 직경에 따라 하기 수학식에서 수득되는 값을 하한치로 하고 10,000 cP를 상한치로 하는 점도를 가지도록 된 것을 특징으로 한다:

[0027] [수학식 1]

[0028] 
$$n \geq 40 d^2$$

[0029] 상기에서, n은 슬러리의 점도를 나타내고, d는 무기물 입자의 평균 직경을 의미한다.

[0030] 상기 수학식 1은 침강 속도가 일반적으로 입자 크기 및 유체 점도의 함수임을 나타내는 하기 수학식 2의 스토크-아인슈타인 (Stoke-Einstein) 공식을 스케일링 법칙(scaling law)에 의해 간략화시킨 하기 수학식 3에 근거한 것이다:

[0031] [수학식 2]

$$v_s = \frac{2(\rho_p - \rho_f)gr^2}{9\eta}$$

[0032]

[0033] 상기에서,

[0034]  $v_s$ 는 구형 무기물 입자의 침강 속도(단위: um/s)이고,  $\rho_p$ 는 입자 밀도(단위: kg/m<sup>3</sup>)이며,  $\rho_f$ 는 유체 밀도(단위: kg/m<sup>3</sup>)이고,  $\eta$ 는 유체 점도(단위: Ns/m<sup>2</sup>)이며, g는 중력 가속도(단위: um/s<sup>2</sup>)이고, r은 구형 무기물 입자의 반경(단위: um)이다.

[0035] [수학식 3]

$$\eta > \left( \frac{\eta_0}{d_0^2} \right) r^2 = 40d^2$$

[0036]

[0037] 상기에서,

[0038]  $\eta$ 는 유체 점도(단위: cP)이고, d는 구형 무기물 입자의 직경(단위: um)이며,  $\eta_0$ , 및  $d_0^2$ 은 각각 초기 유체 점도(단위: cP) 및 구형 무기물 입자의 초기 직경(단위: um)을 의미한다.

[0039] 본 발명의 일 실시양태에 따른 슬러리는 0.01 μm 내지 15 μm의 직경을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있음을 일 특징으로 한다. 예컨대, 본원 실시예 1-1 및 2-1에서 사용된 바와 같이 200 내지 500 nm 범위의 무기물 입자뿐만 아니라 10 μm를 넘으며 15 μm 이하의 크기를 갖는 무기물 입자도 사용될 수 있다. 이 때 슬러리는 무기물 입자 크기에 따라 정해지는 수학식 1에 따른 점도값을 하한치로 하고 10,000 cP를 상한치로 하는 범위의 점도를 갖게 된다.

[0040] 또한, 상기 슬러리는 용매 100 중량부를 기준으로 무기물 입자 10 내지 50 중량부 및 유기 바인더 고분자 1 내지 10 중량부를 포함할 수 있다.



- [0041] 무기물 입자가 10 중량부 미만으로 사용되면 무기물 입자에 의해 점도 변화가 어렵고, 50 중량부보다 많이 사용되면 전극 합제나 분리막의 제조가 용이하지 않게 된다.
- [0042] 유기 바인더 고분자 입자는 슬러리에 포함되어 슬러리 점도 변화에 기여할 수 있는데, 유기 바인더 고분자가 슬러리 용매 100 중량부를 기준으로 1중량부 미만으로 사용되면 유기 바인더 고분자 입자에 의한 슬러리 점도 변화가 어렵고, 10 중량부보다 많이 사용되면 전지 성능을 저하시키게 된다
- [0043] 본 발명의 일 실시양태의 슬러리가 적용될 수 있는 일 양태로는 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성되어 있으며, 무기물 입자들과 유기 바인더 고분자 고분자의 혼합물을 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 복합 분리막이 있다.
- [0044] 상기 복합 분리막은 기공을 갖는 평면상의 다공성 고분자 기재를 준비하는 단계; 및 무기물 입자, 유기 바인더 고분자 및 용매를 포함하는 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅하여 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조된다.
- [0045] 본원 명세서에서 '다공성 코팅층'이라 함은 무기물 입자들과 바인더 고분자의 혼합물을 포함하며, 상기 무기물 입자들이 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volumes)이 형성되고, 상기 무기물 입자들 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈공간이 되어 기공을 형성하는 구조를 의미한다.
- [0046] 상기 복합 분리막을 제조하기 위한 슬러리(이하, '분리막용 슬러리'라고도 함)에 사용될 수 있는 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0047] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 구체적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 0<x<1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT, 0<x<1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 및 TiO<sub>2</sub>로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 구체적인 예로는 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 글래스(0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마늄티오포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), SiS<sub>2</sub> (Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 계열 글래스 및 P<sub>3</sub>S<sub>5</sub> (Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0049] 상기 무기물 입자의 직경은 슬러리의 점도를 제어하는 목적 이외에도, 균일한 두께의 필름 형성 및 적절한 공극률을 위해서도 0.01 μm 내지 15 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.01 μm 미만인 경우 비표면적이 증가하여 유/무기 복합 다공성 분리막의 물성을 조절하기가 어려우며, 15 μm를 초과하는 경우 동일한 고형분 함량으로 제조되는 유/무기 복합 다공성 분리막의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.
- [0050] 상기와 같은 무기물 입자가 사용됨에 따라, 분리막용 슬러리 중 무기물 입자는 보다 고농도로 함유되어도 물리적 및 화학적으로 안정되게 슬러리 중에 존재할 수 있다.
- [0051] 분리막용 슬러리에 사용될 수 있는 유기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰

로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이다.

[0052] 복합 분리막에 사용될 수 있는 다공성 고분자 기재는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름으로 되어 80~130℃의 온도에서 섀다운 기능을 발현하는 다공성 고분자 기재가 사용될 수 있다. 상기 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 고분자들을 이용하여 다공성 고분자 필름을 제조할 수도 있음은 물론이다. 또한, 다공성 고분자 기재로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 등으로 제조된 다공성 고분자 부직포 기재가 사용될 수도 있다.

[0053] 상기 복합 분리막의 제조에 사용될 수 있는 용매는 각각 독립적으로 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) 및 물로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0054] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 슬러리는 전극합제에 사용되는 슬러리(이하, '전극합제용 슬러리'라고도 함)일 수 있다. 전극합제용 슬러리는 음극 활물질이나 양극 활물질과 같은 무기물 입자; 및 유기 바인더 고분자를 포함하며, 제조된 전극합제용 슬러리는 음극 집전체 또는 양극 집전체에 적용된다.

[0055] 본 발명의 일 실시양태인 양극합제용 슬러리에 사용되는 무기물 입자, 즉, 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물 (LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>2-x</sub>O<sub>4</sub> (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO<sub>3</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, LiMnO<sub>2</sub> 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물 (Li<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>); LiV<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, LiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn<sub>2-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~0.1 임) 또는 Li<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>MO<sub>8</sub> (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; 디설파이드 화합물; Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0056] 또한, 음극합제용 슬러리에 사용되는 무기물 입자, 즉, 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; Li<sub>x</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0 ≤ x ≤ 1), Li<sub>x</sub>WO<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1), Sn<sub>x</sub>Me<sub>1-x</sub>Me'<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; 0 < x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO<sub>2</sub>, PbO, PbO<sub>2</sub>, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, GeO, GeO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 흑연은 무정형상, 평판상, 박편 모양, 분립자상 등의 형태를 가질 수 있다. 또한, 상기 흑연에 실리콘 또는 주석을 혼합, 분쇄 및 소성하여 실리콘-흑연 복합 활물질 또는 주석-흑연 복합 활물질을 사용할 수도 있다.

[0057] 본 발명의 일 실시양태인 전극합제용 슬러리에는 소정 범위 크기의 무기물 입자를 포함하면서 소정 범위의 점도를 갖는 슬러리를 제공하는 본 발명의 목적에 부합하는 한, 당업계에서 통상적인 유기 바인더 고분자가 사용될 수 있으나, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinyl pyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyleneoxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 바람직하다.

- [0058] 본 발명에 따른 전극합제용 슬러리에는 무기물 입자 이외에도, 도전제, 점도 조절제, 충전제, 커플링제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.
- [0059] 상기 용매로는 슬러리를 상온 상압에서 액체로서 유지할 수 있는 것이 바람직하며, 예를 들어, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 헥사놀 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 에틸프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥타논 등의 케톤류; 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류;  $\gamma$ -부틸로락톤,  $\delta$ -부틸로락톤 등의 락톤류;  $\beta$ -락탐 등의 락탐류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥탄 등의 환상 지방족류; 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, n-아밀벤젠 등의 방향족탄화수소류; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족탄화수소류; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 쇄상 및 환상의 아미드류; 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸, 안식향산메틸 등의 에스테르류; 후술하는 전해액의 용매를 이루는 액상물질 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 상기 용매를 2 내지 5 종 정도 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 용매로는 비점이 80℃ 이상, 바람직하게는 85℃ 이상의 용매를 사용하는 것이 전극 제작의 공정상 바람직하다.
- [0060] 상기 도전제는 무기물 입자의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 당업자들에게 통상적으로 알려져 있는 함량으로 포함될 수 있다. 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 도전성 섬유, 도전성 금속 산화물 등이 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 보조성분으로서, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 커플링제는 무기물 입자와 유기 바인더 고분자 사이의 접착력을 증가시키기 위한 보조성분이다.
- [0063] 상기 접착 촉진제는 전극합제용 슬러리에서 무기물 입자의 집전체에 대한 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로, 예를 들어 옥살산, 아디프산 등을 들 수 있다.
- [0064] 본 발명에 따른 전극합제용 슬러리는 전극 호일과 같은 전류 집전체에 도포되며, 전류 집전체는 전극 종류에 따라 음극 집전체와 양극 집전체로 구분될 수 있다.
- [0065] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$  두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0067] 이들 집전체들은 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질과 같은 무기물 입자의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0068] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같이 제조된 분리막 및 전극을 제공한다. 상기 분리막 및 전극은 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 전극조립체를 구성하며, 상기 전극조립체에 리튬염-함유 비수계 전해액이 함침되어 리튬이차전지가 제조될 수 있다.
- [0069] 리튬염 함유 비수계 전해질은, 비수계 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수계 전해액으로는 비수계 유기용매, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.
- [0070] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0071] 유기 용매로는 본 발명의 목적에 부합하는 한, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용

할 수 있다.

[0072] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로 첨가제가 더 포함될 수도 있다.

[0073] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

[0074] **실시예 1-1: 분리막용 슬러리의 제조**

[0075] 직경 500 nm 크기의 알루미늄 나노입자 (일본경금속, LS-235) 80 g 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌) (이하, PVdF-HFP)(Arkema 社, LBG2) 20g을 아세톤 400 g에 분산시켜서 슬러리를 획득하였다. 제조된 슬러리의 점도는 38 cP로 수확식 3을 만족하였다. 본 실험은 triplicate로 실시하였으며, 획득한 직후의 슬러리를 도 1a에 도시하였고, 1일 경과 후의 슬러리를 도 1b에 도시하였다.

[0076] **실시예 1-2: 분리막의 제조**

[0077] 두께 16 $\mu$ m 폴리올레핀 막 (Celgard사, C210)을 다공성 고분자 기재로 사용하고, 상기 실시예 1-1에서 제조된 직후의 슬러리를 다공성 고분자 기재에 코팅한 후에 건조시켜 용매를 제거함으로써 복합 분리막을 획득하였다. 제조된 분리막의 두께는 26  $\mu$ m를 기준으로 0.5  $\mu$ m 이내의 범위에서 균일하게 측정되었다.

[0078] **실시예 2-1: 분리막용 슬러리의 제조**

[0079] 직경 200 nm 크기의 보헤마이트 나노입자 (Nabaltec 社, Actilox 200SM) 80 g 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌) (이하, PVdF-HFP)(Arkema 社, Kynar 2751) 20 g을 아세톤 400 g에 분산시켜서 슬러리를 획득하였다. 제조된 슬러리의 점도는 9 cP로 수확식 3을 만족하였다.

[0080] **실시예 2-2: 분리막의 제조**

[0081] 두께 16  $\mu$ m 폴리올레핀 막 (Celgard 社, C210)을 다공성 고분자 기재로 사용하고, 상기 실시예 2-1에서 제조된 직후의 슬러리를 다공성 고분자 기재에 코팅한 후에 건조시켜 용매를 제거함으로써 복합 분리막을 획득하였다. 제조된 분리막의 두께는 26 $\mu$ m를 기준으로 0.5 $\mu$ m 이내의 범위에서 균일하게 측정되었다.

[0082] **비교예 1-1: 분리막용 슬러리의 제조**

[0083] 분자량 287,000의 PVdF-HFP(Arkema 社, Kynar 2751)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1과 동일한 방식으로 슬러리를 획득하였다. 제조된 슬러리의 점도는 7 cP로 수확식 3을 만족하지 못하였다. 본 실험은 triplicate로 실시하였으며, 획득한 직후의 슬러리를 도 2a에 나타내었고, 1일 경과 후의 슬러리를 도 2b에 나타내었다.

[0084] **비교예 1-2: 분리막의 제조**

[0085] 두께 16 $\mu$ m 폴리올레핀 막 (Celgard사, C210)을 다공성 고분자 기재로 사용하고, 상기 비교예 1-1에서 제조된 직후의 슬러리를 다공성 고분자 기재에 코팅한 후에 건조시켜 용매를 제거함으로써 복합 분리막을 획득하였다. 제조된 분리막의 두께는 26  $\mu$ m를 중심으로 24  $\mu$ m에서 35  $\mu$ m까지 불균일하게 측정되어 신뢰성 있는 데이터를 얻을 수 없었다.

도면

도면1a



도면1b



도면2a



도면2b

