



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

(45) 공고일자 2011년10월12일  
(11) 등록번호 10-1073208  
(24) 등록일자 2011년10월06일

(51) Int. Cl.  
H01M 2/16 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)  
H01M 10/38 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0077145  
(22) 출원일자 2010년08월11일  
심사청구일자 2010년08월11일  
(65) 공개번호 10-2011-0035847  
(43) 공개일자 2011년04월06일  
(30) 우선권주장  
1020090092364 2009년09월29일 대한민국(KR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2009529762 A  
JP2009518808 A  
KR1020090055304 A  
KR1020090032772 A

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의도동 20  
(72) 발명자  
이주성  
대전광역시 유성구 전민동 삼성푸른아파트 112동 1505호  
홍장혁  
대전 서구 삼천동 991번지 국화아파트 105-606  
김중훈  
대전광역시 서구 둔산동 샘머리아파트 218동 1002호  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 16 항

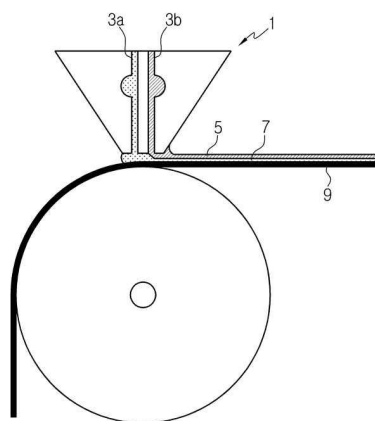
심사관 : 이창희

**(54) 세퍼레이터의 제조방법, 이로부터 형성된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자의 제조방법**

**(57) 요약**

본 발명의 세퍼레이터 제조방법은, (S1) 기공들을 갖는 다공성 기체를 준비하는 단계; (S2) 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리를 상기 다공성 기체의 적어도 일면 위에 코팅하는 단계; (S3) 상기 코팅된 슬러리 위에 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액을 코팅하는 단계; 및 (S4) 상기 제1 용매 및 제2 용매를 동시에 건조처리하여, 상기 제2 용매가 건조되면서 형성된 기공들을 포함하며 제2 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 형성되도록 하고, 상기 제1 용매가 건조되면서 무기물 입자들이 제1 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되면서 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 포함하는 다공성 유기-무기 복합 내부층이 형성되도록 하는 단계를 포함한다. 본 발명의 제조방법에 따르면, 전극에 대한 결합성이 양호하며 전기화학소자의 조립과정에서 무기물 입자가 탈리되는 문제점이 개선된 세퍼레이터를 용이하게 제조할 수 있다.

**대표도 - 도1**



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

(S1) 기공들을 갖는 다공성 기재를 준비하는 단계;

(S2) 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리를 상기 다공성 기재의 적어도 일면 위에 코팅하는 단계;

(S3) 상기 코팅된 슬러리 위에 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액을 코팅하는 단계; 및

(S4) 상기 제1 용매 및 제2 용매를 동시에 건조처리하여, 상기 제2 용매가 건조되면서 형성된 기공들을 포함하며 제2 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 형성되도록 하고, 상기 제1 용매가 건조되면서 무기물 입자들이 제1 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되면서 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 포함하는 다공성 유기-무기 복합 내부층이 형성되도록 하는 단계를 포함하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자들의 평균입경은 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자들은 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 무기물 입자인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 6**

제 5항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT, 여기서,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ 임),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), 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 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 7**

제 5항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 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 glass( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{PzSw}$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드

( $\text{Li}_x\text{Ny}$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2$  ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{Sz}$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) 계열 glass 및  $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_x\text{PySz}$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 계열 glass로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자들과 제1 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 용해도 지수는 서로 독립적으로 각각 15 내지  $45 \text{ Mpa}^{1/2}$ 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자는 서로 독립적으로 각각

폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-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) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나의 바인더 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 11**

제 1항에 있어서,

상기 제1 용매 및 제2 용매는 서로 독립적으로 각각 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane) 및 물로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나의 용매 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 12**

제 1항에 있어서,

상기 바인더 용액 내의 제2 바인더 고분자의 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 13**

제 1항에 있어서,

상기 바인더 용액의 로딩량은 상기 제2 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 0.1 내지  $3.0 \text{ g/m}^2$ 의 범위로 형성되도록 조절된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터의 제조방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 세퍼레이터의 제조방법에 따라 형성된 세퍼레이터.

**청구항 15**

세퍼레이터를 제조하고, 양극과 음극 사이에 상기 세퍼레이터를 개재시켜 라미네이팅하는 단계를 포함하는 전기화학소자의 제조방법에 있어서,

상기 세퍼레이터를 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자의 제조방법.

**청구항 16**

제 15항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자의 세퍼레이터 제조방법, 이로부터 형성된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 된 다공성 유기-무기 복합층이 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅된 세퍼레이터의 제조방법, 이로부터 형성된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자의 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[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. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.

[0004] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 세퍼레이터로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 막은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

[0005] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 유기-무기 복합 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다. 예를 들어, 한국 공개특허 2007-0019958호에는 다공성 기재 상에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 마련한 세퍼레이터에 관한 기술이 개시되어 있다.

[0006] 유기-무기 복합 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터에 있어서, 다공성 기재 위에 형성된 다공성 코팅층에 존재하는 무기물 입자들이 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로

서 전기화학소자 과열시 다공성 기체가 열 수축되는 것을 억제하거나 열 폭주시 양 전극의 단락을 방지하게 된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공을 형성한다.

[0007] 다공성 기체에 형성된 유기-무기 복합 다공성 코팅층이 전술한 기능을 양호하게 발현하기 위해서는 무기물 입자들이 소정 함량 이상으로 충분히 함유되어야 한다. 그러나, 무기물 입자들의 함량이 높아짐에 따라 바인더 고분자의 함량은 상대적으로 작아지게 되므로, 전극과의 결합성이 저하되고 권취 등 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력이나 외부와의 접촉에 의하여 다공성 코팅층의 무기물 입자들이 탈리되기 쉽다. 세퍼레이터의 전극에 대한 결합성이 저하되면 전기화학소자의 성능이 저하되며, 탈리된 무기물 입자들은 전기화학소자의 국부적인 결점으로 작용하여 전기화학소자의 안전성에 악영향을 미치게 된다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 전극에 대한 결합성이 양호하며 전기화학소자의 조립과정에서 무기물 입자가 탈리되는 문제점이 개선된 세퍼레이터를 용이하게 제조할 수 있는 방법, 이로부터 형성된 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자의 제조방법을 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 세퍼레이터 제조방법은,
- [0010] (S1) 기공들을 갖는 다공성 기체를 준비하는 단계;
- [0011] (S2) 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리를 상기 다공성 기체의 적어도 일면 위에 코팅하는 단계;
- [0012] (S3) 상기 코팅된 슬러리 위에 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액을 코팅하는 단계; 및
- [0013] (S4) 상기 제1 용매 및 제2 용매를 동시에 건조처리하여, 상기 제2 용매가 건조되면서 형성된 기공들을 포함하며 제2 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 형성되도록 하고, 상기 제1 용매가 건조되면서 무기물 입자들이 제1 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되면서 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 포함하는 다공성 유기-무기 복합 내부층이 형성되도록 하는 단계를 포함한다.
- [0014] 본 발명의 세퍼레이터 제조방법에 있어서, 상기 다공성 기체는 폴리올레핀계 다공성 막인 것이 바람직하고, 다공성 기체의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ (마이크로미터)인 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명의 세퍼레이터 제조방법에 있어서, 무기물 입자들의 평균입경은 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하고, 무기물 입자들은 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자 또는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 세퍼레이터 제조방법에 있어서, 무기물 입자들과 제1 바인더 고분자의 중량비는 50:50 내지 99:1인 것이 바람직하고, 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자의 용해도 지수는 서로 독립적으로 각각 15 내지 45  $\text{Mpa}^{1/2}$ 인 것을 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 제1 바인더 고분자 및 제2 바인더 고분자로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-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), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 세퍼레이터 제조방법의 (S3) 단계에 있어서, 바인더 용액 내의 제2 바인더 고분자의 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것이 건조과정에서 충분한 기공들을 형성되도록 하고 전극과의 결합성을 높이는데 유리하다.

[0018] 이와 같은 방법으로 제조된 본 발명의 세퍼레이터는 양극과 음극 사이에 개재시켜 전극과 라미네이팅하므로서 리튬 이차전지나 수퍼 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자를 제조할 수 있다.

**발명의 효과**

[0019] 본 발명의 방법에 따라 제조된 세퍼레이터는 다음과 같은 특성을 나타낸다.

[0020] 첫째, 유기-무기 복합 내부층의 표면에 형성된 다공성 고분자 외곽층은 세퍼레이터의 전극에 대한 결합성을 양호하게 하여 라미네이션이 용이하도록 한다.

[0021] 둘째, 다공성 고분자 외곽층은 유기-무기 복합 내부층의 무기물 입자가 외부로 탈리되는 것을 방지하는 그물망과 같은 역할을 하여 무기물 입자의 탈리에 따른 문제점을 방지한다. 또한, 이러한 다공성 고분자 외곽층의 기능에 따라 유기-무기 복합 내부층의 무기물 입자 함량을 높일 수 있게 되므로, 세퍼레이터의 안정성이 더욱 향상된다.

**도면의 간단한 설명**

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 세퍼레이터를 제조하는 방법을 개략적으로 도시한 공정도이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1의 세퍼레이터 제조공정 중, 고분자 용액을 코팅하지 않고 슬러리만을 코팅 및 건조시킨 세퍼레이터의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 세퍼레이터의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 비교예 1의 세퍼레이터의 SEM 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0023] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 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.

[0024] 본 발명의 세퍼레이터 제조방법을 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0025] 먼저, 기공들을 갖는 다공성 기재를 준비한다(S1 단계).

[0026] 이러한 다공성 기재로는 다양한 고분자로 형성된 다공성 막이나 부직포등 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어 전기화학소자 특히, 리튬 이차전지의 분리막으로 사용되는 폴리에틸렌계 다공성 막이나, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유로 이루어진 부직포 등을 사용할 수 있으며, 그 재질이나 형태는 목적하는 바에 따라 다양하게 선택할 수 있다. 예를 들어 폴리에틸렌계 다공성 막(membrane)은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리에틸렌계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성할 수 있으며, 부직포 역시 폴리에틸렌계 고분자 또는 이보다 내열성이 높은 고분자를 이용한 섬유로 제조될 수 있다. 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 이고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 내지 50  $\mu\text{m}$  및 10 내지 95%인 것이 바람직하다.

[0027] 이어서, 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리를 상기 다공성 기재의 적어도 일면 위에 코팅한다(S2 단계).

[0028] 무기물 입자들은 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대,  $\text{Li}/\text{Li}^+$  기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사

용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0029] 전술한 이윅들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub>(PZT), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT), 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>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC 또는 이들의 혼합체 등이 있다.

[0030] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 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), 14Li<sub>2</sub>O-9Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-38TiO<sub>2</sub>-39P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 등과 같은 (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 glass (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), Li<sub>3.25</sub>Ge<sub>0.25</sub>P<sub>0.75</sub>S<sub>4</sub> 등과 같은 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), Li<sub>3</sub>N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등과 같은 SiS<sub>2</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li<sub>2</sub>S-P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 등과 같은 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> 계열 glass(Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

[0031] 또한, 무기물 입자의 평균입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10 um 범위인 것이 바람직하다. 0.001 um 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 10 um를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.

[0032] 제1 바인더 고분자는 유리 전이 온도(glass transition temperature, T<sub>g</sub>)가 -200 내지 200 °인 고분자를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 최종적으로 형성되는 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.

[0033] 또한, 제1 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 제1 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 제1 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 제1 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.

[0034] 전술한 기능 이외에, 제1 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겹화됨으로써 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 용해도 지수가 15 내지 45 MPa<sup>1/2</sup> 인 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 용해도 지수는 15 내지 25 MPa<sup>1/2</sup> 및 30 내지 45 MPa<sup>1/2</sup> 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들을 사용하는 것이 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa<sup>1/2</sup> 미만 및 45 MPa<sup>1/2</sup>를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵기 때문이다.

[0035] 이러한 제1 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-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), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰

로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 들 수 있다.

- [0036] 무기물 입자들과 제1 바인더 고분자의 중량비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 제1 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 제1 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 코팅층의 내필링성이 악화될 수 있다.
- [0037] 제1 바인더 고분자의 용매(즉, 제1 용매)로는 사용하고자 하는 제1 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 제1 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0038] 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리는 제1 바인더 고분자를 제1 용매에 용해시킨 다음 무기물 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 제조할 수 있다. 무기물 입자들은 적정 크기로 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으나, 제1 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가한 후 무기물 입자를 볼밀법 등을 이용하여 파쇄하면서 분산시키는 것이 바람직하다.
- [0039] 다공성 기재에 코팅하는 슬러리의 로딩량은 최종적으로 형성되는 코팅층이 5 내지 20 g/m<sup>2</sup>의 범위가 되도록 조절하는 것이 코팅층의 기능 및 고용량 전지에 대한 적합성을 고려할 때 바람직하다.
- [0040] 그런 다음, 코팅된 슬러리 위에 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액을 코팅한다(S3 단계).
- [0041] 제2 바인더 고분자와 제2 용매는 각각 전술한 제1 바인더 고분자와 제1 용매를 사용할 수 있는데, 제1 바인더 고분자와 제2 바인더 고분자 및 제1 용매와 제2 용매는 서로 같거나 달라도 좋다. 바인더 용액 내의 제2 바인더 고분자의 함량은 0.1 내지 30 중량%인 것이 건조과정에서 충분한 기공들을 형성되도록 하고 전극과의 결합성을 높이는 데 유리하다. 또한 바인더 용액의 로딩량은 최종적으로 형성되는 코팅층이 0.1 내지 3.0 g/m<sup>2</sup>의 범위가 되도록 조절하는 것이 코팅층의 다공도와 전극에 대한 결합성을 고려할 때 바람직하다.
- [0042] 전술한 (S2)의 슬러리 코팅 단계 및 (S3)의 바인더 용액 코팅 단계는 슬롯 다이 코팅, 슬라이드 코팅, 커튼 코팅 등 다양한 방법을 이용하여 연속적으로 또는 비연속적으로 수행할 수 있다. 특히, 생산성의 측면에서 (S2)의 슬러리 코팅 단계 및 (S3)의 바인더 용액 코팅 단계는 연속적으로 또는 동시에 수행하는 것이 바람직한데, 가장 바람직한 예가 도 1에 도시되어 있다.
- [0043] 도 1을 참조하면, (S2)의 슬러리 코팅 단계 및 (S3)의 바인더 용액 코팅 단계를 수행하기 위하여 2개의 슬롯 (3a, 3b)을 갖는 다이(1)가 이용된다. 제1 슬롯(3a)을 통해 무기물 입자들이 분산되어 있으며 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리(7)가 공급된다. 또한, 제2 슬롯(3b)을 통해 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액(5)이 공급된다. 회전하는 롤러에 다공성 기재(9)가 공급되면, 다공성 기재(9) 위에 슬러리(7)가 코팅되고, 연속적으로 슬러리(7) 위에 바인더 용액(5)이 코팅된다.
- [0044] 마지막으로, 다공성 기재 위에 코팅된 슬러리 및 바인더 용액에 존재하는 제1 용매 및 제2 용매를 동시에 건조 처리하여, 상기 제2 용매가 건조되면서 형성된 기공들을 포함하며 제2 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 형성되도록 하고, 상기 제1 용매가 건조되면서 무기물 입자들이 제1 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되면서 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 형성된 기공들을 포함하는 다공성 유기-무기 복합 내부층이 형성되도록 한다(S4 단계).
- [0045] 본 발명의 (S4) 단계에 있어서, 슬러리 및 바인더 용액에 존재하는 제1 용매 및 제2 용매를 동시에 건조 처리해야 하는 이유는 다음과 같다.
- [0046] (S3) 결과물을 건조기 등에 통과시키면, 슬러리 위에 코팅된 바인더 용액이 먼저 열이나 열풍을 받게 된다. 따라서, 외곽부에 코팅된 바인더 용액 내의 제2 용매가 슬러리 내의 제1 용매보다 먼저 건조된다. 즉, 제2 용매가 제1 용매보다 먼저 건조가 완결되면서 기공이 형성된 제1 바인더 고분자로 이루어진 다공성 고분자 외곽층이 형성된다. 이어서, 슬러리 내의 제1 용매의 건조가 완결되면, 무기물 입자들이 제1 바인더 고분자에 의해 서로 연결 및 고정되면서 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 인해 기공들이 형성된다.
- [0047] 이와 같이 다공성 고분자 외곽층이 먼저 형성된 다음 슬러리 내의 제1 용매의 건조가 완결되므로, 형성된 다공



성 고분자 외곽층이 무기물 입자들 사이로 잘 침투되지 않고 독립적인 외곽층(스킨층)을 이루게 된다. 이와 같이 독립적으로 형성된 다공성 고분자 외곽층은 세퍼레이터의 전극에 대한 결합성을 증대시키는데 유리하여 라미네이션이 용이하도록 한다. 또한, 다공성 고분자 외곽층은 고분자 유기-무기 복합 내부층의 무기물 입자가 전지의 조립과정에서 외부와 접촉하는 것을 방지하여 유기-무기 복합 내부층으로부터 탈리되는 것을 방지한다. 더불어, 다공성 고분자 외곽층은 유기-무기 복합 내부층의 무기물 입자들 중 일부가 상호 접촉력 결여로 인하여 내부층으로부터 탈리될 경우, 탈리된 무기물 입자가 외부로 유출되는 것을 방지하는 그물망과 같은 역할을 할 수 있다. 따라서, 이러한 다공성 고분자 외곽층의 기능에 따라 유기-무기 복합 내부층의 무기물 입자 함량을 높일 수 있게 되므로, 세퍼레이터의 안정성이 더욱 향상된다.

[0048] 본 발명과는 달리, 제1 바인더 고분자가 제1 용매에 용해된 슬러리 코팅층을 먼저 건조하여 유기-무기 복합 다공성 코팅층을 형성한 다음 제2 바인더 고분자가 제2 용매에 용해된 바인더 용액을 도포하게 되면, 바인더 용액이 무기물 입자 사이의 빈 공간(interstitial volume)으로 침투하게 되된다. 이에 따라, 유기-무기 복합 다공성 코팅층의 기공율이 크게 저하되어 전지의 성능에 악영향을 미치게 되며, 독립적인 고분자 외곽층(스킨층) 형성이 어렵게 된다. 이에 따라 전극에 대한 결합성을 증대시키기 위해 형성하는 고분자 외곽층의 기능이 저하되며, 외부에 대한 무기물 입자의 접촉 및 유출을 방지하는 그물망 층으로서의 기능도 저하된다.

[0049] 전술한 방법에 따라 제조된 세퍼레이터를 양극과 음극 사이에 개재시켜 라미네이팅하르로서 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 캐패시터(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.

[0050] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 양극과 음극의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 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. 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), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 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.

[0051] 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  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_2SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 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.

[0052] 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.

[0053] 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 제공되어지는 것이다.

[0054] **실시예 1**

[0055] PVdF-CTFE (폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체) 및 Cyanoethylpullulan (시아노에틸풀루란)을 10:2의 중량비로 각각 아세톤에 첨가하여 50°C에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 기 제조된 고분자 용액에 바륨티타네이트(BaTiO<sub>3</sub>) 분말을 고분자 혼합물/활성탄소 분말 = 10/90 중량비가 되도록

록 첨가하고, 12시간 이상 ball mill법을 이용하여 무기물 입자들을 파쇄 및 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리의 무기물 입자의 입경은 평균 600nm이었다.

[0056] 또한, 전술한 슬러리에 사용된 고분자 혼합물과 용매를 사용하여, 고분자의 농도가 2.0 중량%인 고분자 용액을 준비하였다.

[0057] 이와 같이 제조된 슬러리와 고분자 용액을 도 1에 도시된 슬롯 다이를 통하여 두께 12 um의 폴리에틸렌 다공성 막(기공도 45%)의 일면에 연속적으로 코팅하였다. 슬러리의 로딩량 및 고분자 용액의 로딩량은 최종적으로 형성되는 다공성 유기-무기 복합 내부층 및 다공성 고분자 외곽층 코팅층의 로딩량이 12.5 g/m<sup>2</sup> 및 1.8 g/m<sup>2</sup>이 되도록 조절하였다.

[0058] 이어서, 코팅이 완료된 기재를 60도의 온도로 조절된 건조기에 통과시켜 슬러리와 고분자 용액에 포함된 용매들을 건조시켜 세퍼레이터를 완성하였다.

[0059] 완성된 세퍼레이터의 걸리(Gurley) 값은 384 sec/100mL로 양호하게 나타났다.

[0060] 한편, 세퍼레이터의 결착성을 평가하기 위하여, 실시예 1의 세퍼레이터를 서로 라미네이팅 한 후 결착력을 측정 한 결과, 9.3 gf/cm로 우수한 결착력을 보였다. 이로부터 실시예 1의 세퍼레이터는 전극과의 결착성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0061] 한편, 도 2는 본 발명의 실시예 1의 세퍼레이터 제조공정 중, 고분자 용액을 코팅하지 않고 슬러리만을 코팅 및 건조시킨 세퍼레이터의 SEM 사진이고, 도 3은 본 발명의 실시예 1의 세퍼레이터의 SEM 사진이다. 도 3을 참조하면, 실시예 1에 따라 최외곽에 다공성 고분자 외곽층이 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0062] **실시예 2**

[0063] 최종적으로 형성된 다공성 고분자 외곽층의 로딩량이 0.6 g/m<sup>2</sup>이 되도록 고분자 용액의 로딩량을 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 완성하였다.

[0064] 완성된 세퍼레이터의 걸리(Gurley) 값은 368 sec/100mL로 양호하게 나타났다.

[0065] 한편, 세퍼레이터의 결착성을 평가하기 위하여, 실시예 2의 세퍼레이터를 서로 라미네이팅 한 후 결착력을 측정 한 결과, 8.1 gf/cm로 우수한 결착력을 보였다. 이로부터 실시예 2의 세퍼레이터는 전극과의 결착성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

[0066] **비교예 1**

[0067] 다공성 기재에 슬러리를 코팅한 후 용매를 건조시킨 다음, 고분자 용액을 다시 코팅하여 건조시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 완성하였다.

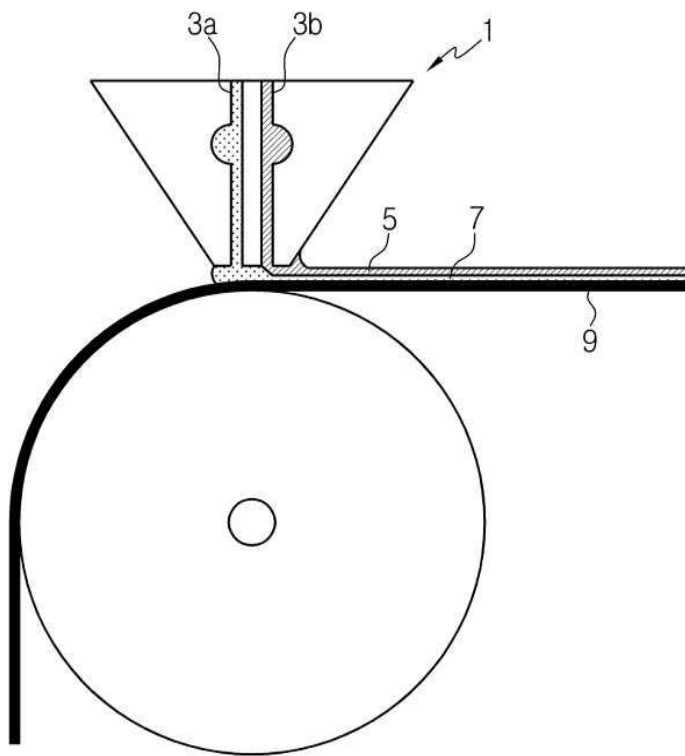
[0068] 완성된 세퍼레이터의 걸리(Gurley) 값은 552 sec/100mL로 나타났는데, 이는 실시예 1 및 2보다 크게 증가한 수치이다.

[0069] 세퍼레이터의 결착성을 평가하기 위하여, 비교예 1의 세퍼레이터를 서로 라미네이팅 한 후 결착력을 측정한 결과, 3.7 gf/cm로 실시예 1 및 2보다 낮은 결착력을 보였다.

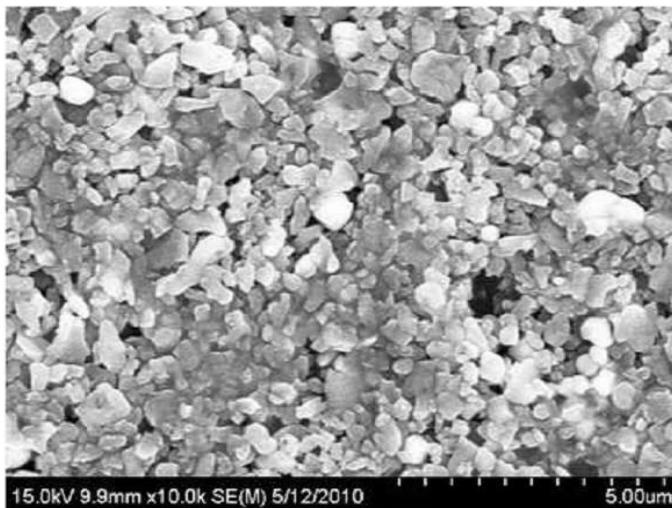
[0070] 도 4는 비교예 1에 따라 제조한 세퍼레이터의 SEM 사진이다, 도면을 참조하면, 완성된 세퍼레이터의 표면은 표면 조도가 증가되었음을 알 수 있다. 즉, 비교예 1의 세퍼레이터는 전극에 대한 결착성을 증대시키기 위해 형성한 고분자 외곽층의 기능이 저하되었음을 확인할 수 있다.

도면

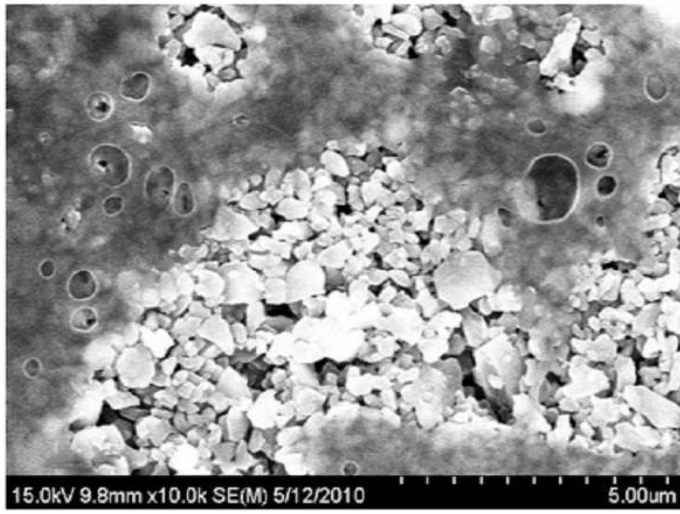
도면1



도면2



도면3



도면4

