

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 1월 19일 (19.01.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/010779 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/007531
- (22) 국제출원일: 2016년 7월 11일 (11.07.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0098673 2015년 7월 10일 (10.07.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤수진 (YOON, Su-Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김민지 (KIM, Min-Ji); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SEPARATOR AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) Abstract: Disclosed are a separator and an electrochemical device comprising the same, the separator comprising: a porous substrate having a plurality of pores; and a porous coating layer formed on at least one surface of the porous substrate and in at least one type of region of the pores of the porous substrate, the porous coating layer containing a plurality of inorganic particles and a binder polymer disposed on a part or the entirety of the surface of the inorganic particles to connect and fix the inorganic particles, wherein the binder polymer contains a copolymer including a vinylidene fluoride-derived repeat unit, a hexafluoropropylene-derived repeat unit, and a maleic acid monomethyl ester-derived repeat unit.

(57) 요약서: 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1 종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴 플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체를 포함하는 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학 소자가 제시된다.



WO 2017/010779 A1

명세서

발명의 명칭: 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자 기술분야

- [1] 본 발명은 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 열수축 특성이 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2015년 7월 10일에 출원된 한국출원 제10-2015-0098673호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 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.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 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.
- [5] 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.
- [6] 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 안 된다는 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 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100°C 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으켰다.

- [7] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 유기-무기 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.
- [8] 이와 같은 이차전지의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 세퍼레이터, 특히 세퍼레이터의 다공성 코팅층과 전극의 결합력을 상승시켜 세퍼레이터와 전극의 강한 일체화로 인해 안전성을 강화하고, 사이클시 발생하는 전극 부반응에 의한 세퍼레이터와 전극의 계면저항 증가를 억제시키고 통기도가 개선된 세퍼레이터에 대한 요구가 존재하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전극과의 결합력을 상승시켜 전극과의 강한 일체화로 인해 안전성이 강화된 세퍼레이터를 제공하는 것이다.
- [10] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 세퍼레이터를 구비하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 세퍼레이터가 제공된다.
- [12] 제1 구현예는, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및
- [13] 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고,
- [14] 상기 바인더 고분자가 비닐리덴폴루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체를 포함하는 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [15] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서, 상기 비닐리덴폴루오라이드 유래 반복단위 100 중량부 기준으로, 상기 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위의 함량이 3 내지 25 중량부이고, 상기 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위의 함량이 0.1 내지 5 중량부인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [16] 제3 구현예는, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서, 상기 공중합체가 10만 내지 150만의 중량 평균 분자량을 갖는 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [17] 제4 구현예는, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 공중합체의 전체 함량의 30 내지 70 중량%가 상기 다공성 코팅층의 표면으로부터 다공성 코팅층의 전체 두께의 10% 두께까지 존재하는 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [18] 제5 구현예는, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기

다공성 기체가 다공성 고분자 기재인 세퍼레이터에 관한 것이다.

- [19] 제6 구현예는, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 다공성 고분자 기체가 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 고분자 부직포 기재 중 1종 이상인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [20] 제7 구현예는, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 다공성 기체의 두께가 5 내지 50 μm 이고, 상기 다공성 기체의 기공 크기 및 기공도가 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [21] 제8 구현예는, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [22] 제9 구현예는, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [23] 제10 구현예는, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가 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(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [24] 제11 구현예는, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 리튬포스페이트(Li_3PO_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($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 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(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 글래스 및 P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터에 관한 것이다.
- [25] 제12 구현예는, 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 바인더 고분자가 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), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 세퍼레이터에 관한 것이다.

[26] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 구현예의 전기화학소자가 제공된다.

[27] 제13 구현예는, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예의 세퍼레이터인 전기화학소자에 관한 것이다.

[28] 제14 구현예는, 제13 구현예에 있어서, 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 전기화학소자에 관한 것이다.

발명의 효과

[29] 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 분리막은, 제조공정에서 바인더층의 형성 단계를 별도로 마련하지 않고서도 바인더를 포함하는 다공성 코팅층의 건조에 의해 높은 접착력의 바인더로 이루어진 바인더층이 부수적으로 형성되고, 이렇게 형성된 바인더층은 전극과의 결합시 그의 접착력이 우수하고, 전극과의 계면에서 저항증가를 억제하는 효과를 나타내어 사이클 특성을 향상시킨다.

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[31] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체를 포함 포함한다.

[32] 본 발명의 바인더 고분자는 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래

반복단위를 구비하는 공중합체를 채용하므로, 분리막과 전극과의 접착력을 확보할 수 있을 뿐만 아니라, 무기물 입자가 포함된 슬러리 내에서 말레산 관능기가 무기물 입자의 분산에 도움이 되어 슬러리의 분산성을 향상시키고 침강을 억제할 수 있으며, 이를 통해 기존에 사용하던 고가의 분산성 바인더의 함량을 줄임으로써 가격적으로도 큰 효과를 가져올 수 있다.

- [33] 상기 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 100 중량부 기준으로, 상기 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위의 함량은 3 내지 25 중량부, 바람직하게는 5 내지 20 중량부, 더 바람직하게는 6 내지 15 중량부일 수 있고, 또한, 상기 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위의 함량은 0.1 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 4 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [34] 상기 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 분리막과 전극 간의 접착력을 확보할 수 있고, 슬러리 내 무기물 입자의 분산성을 잘 유지할 수 있다.
- [35] 상기 공중합체는 10만 내지 150만, 바람직하게는 30만 내지 130만, 더 바람직하게는 60만 내지 100만의 중량 평균 분자량을 가질 수 있다. 상기 공중합체의 중량 평균 분자량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 세퍼레이터와 전극과의 접착력이 개선되어, 사이클 특성 및 전지 용량이 개선되고, 고점성으로 취급이 곤란한 문제가 없으며, 슬러리 내 무기입자의 침강을 억제할 수 있다. 이때 공중합체의 중량 평균 분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 통해 표준 PS(Standard Polystyrene)시료에 대한 상대값으로 측정할 수 있다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터는, 제조공정에서 접착층의 형성 단계를 별도로 마련하지 않고서도 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층의 건조에 의해 높은 접착력의 바인더 고분자로 이루어진 접착층이 다공성 코팅층의 표면부분에 부수적으로 형성되고, 이렇게 형성된 접착층은 전극과의 결합시 그의 접착력이 우수하고, 전극과의 계면에서 저항증가를 억제하는 효과를 나타내어 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [37] 따라서, 상기 바인더 고분자는 다공성 코팅층의 전체 부분에 균일하게 분포하기 보다는, 전극과 접착하는 다공성 코팅층의 표면 부위에 더 많은 함량이 분포할 수 있으며, 그 결과, 전극과의 접착력을 개선시킬 수 있다.
- [38] 구체적으로, 상기 다공성 코팅층의 표면으로부터 다공성 코팅층의 전체 두께의 10% 두께까지에, 상기 바인더 고분자의 전체 함량의 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 35 내지 65 중량%, 더 바람직하게는 40 내지 60 중량%가 존재할 수 있다.
- [39] 상기 다공성 기제는 다공성 고분자 기제일 수 있고, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기제 및 다공성 고분자 부직포 기제 중 1종 이상으로 형성될 수 있다.
- [40] 상기 다공성 고분자 필름 기제로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한

폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 내지 130 °C의 온도에서 섰다운 기능을 발현한다.

- [41] 이때, 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 기재는 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.
- [42] 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.
- [43] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 고분자 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.
- [44] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 1 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 5 내지 50 μm 이고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%인 것이 바람직하다.
- [45] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층 형성에 사용되는 바인더 고분자로 는 상기 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체 이외에 당업계에서 다공성 코팅층 형성에 통상적으로 사용되는 고분자를 더 사용할 수 있다.
- [46] 이와 같이, 다른 고분자를 바인더 고분자로 더 사용하는 경우, 전체 바인더 고분자의 함량 중 상기 공중합체의 함량은 5 내지 70 중량%, 바람직하게는 10 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 내지 50 중량%일 수 있다.
- [47] 더 사용되는 바인더 고분자로 는 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, T_g)가 -200 내지 200°C인 고분자를 사용할 수 있는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 다공성 코팅층이 도입된 세퍼레이터의 기계적 물성 저하 방지에 기여할 수 있다.

- [48] 또한, 상기 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 상기 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것을 사용할 수 있다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상일 수 있다.
- [49] 전술한 기능 이외에, 상기 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겔화됨으로써 높은 전해액 팽윤도(degree of swelling)를 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 바인더 고분자의 용해도 지수, 즉 힐더브랜드 용해도 지수(Hildebrand solubility parameter)는 15 내지 45 MPa^{1/2} 또는 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들이 더 사용될 수 있다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 팽윤(swelling)되기 어려울 수 있기 때문이다.
- [50] 이러한 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) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [51] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 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, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다.
- [52] 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

- [53] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [54] 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, 여기서 $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, 여기서 $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [55] 특히, 전술한 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, 여기서 $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, 여기서 $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [56] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 글래스($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 글래스($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [57] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위일 수 있으며, 또한 70:30 내지 95:5일 수 있다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 상기 범위를 만족하는 경우, 바인더 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

- [58] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터는, 무기물 입자 및 바인더 고분자를 구비하는, 다공성 코팅층 형성용 조성물을 준비하고, 이러한 조성물을 다공성 기재의 적어도 일면 상에 도포하고, 이를 건조함으로써 제조될 수 있다.
- [60] 먼저, 다공성 코팅층 형성용 조성물은, 바인더 고분자를 용매에 용해시킨 다음 무기물 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 제조할 수 있다. 무기물 입자들은 미리 소정의 평균입경을 갖도록 파쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 또는 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가한 후 무기물 입자를 볼밀법 등을 이용하여 소정의 평균입경을 갖도록 제어하면서 파쇄하여 분산시킬 수도 있다.
- [61] 상기 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 다공성 기재에 코팅하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 슬롯(slot) 코팅, 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 특히, 슬롯 코팅이나 딥 코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 슬롯 코팅은 슬롯 다이를 통해 공급된 조성물이 기재의 전면에 도포되는 방식으로 정량 펌프에서 공급되는 유량에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하다. 또한 딥 코팅은 조성물이 들어있는 탱크에 기재를 담그어 코팅하는 방법으로, 조성물의 농도 및 조성물 탱크에서 기재를 꺼내는 속도에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하며 보다 정확한 코팅 두께 제어를 위해 침지 후 메이어바 등을 통해 후계량할 수 있다.
- [62] 이러한 코팅 단계는 일정 범위의 습도에서 실시하는 것이 바람직하며, 그 습도 범위는 약 10% 이상, 바람직하게는 15% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상일 수 있다. 상기 코팅 단계 중의 습도가 이러한 범위를 만족하는 경우, 다공성 코팅층 형성용 조성물의 코팅이 원활하며, 이후 다공성 코팅층의 형성을 위해 조성물을 건조시킴에 따라 바인더 고분자인 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체의 다공성 코팅층 내 분포를 변화시킬 수 있다, 그 결과, 상기 공중합체의 전체 함량의 30 내지 70 중량%가 상기 다공성 코팅층의 표면으로부터 다공성 코팅층의 전체 두께의 10% 두께까지에 존재할 수 있게 된다.
- [63] 이러한 공중합체의 다공성 코팅층 내의 분포 변화는, 수분-유도 상분리 현상에 의한 상이한 상전이 특성에 기인하는 것으로서, 소정의 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위의 함량을 갖는 공중합체는 상분리에 필요한 비용매 즉 물의 양이 많아야 하고, 상대적으로 상전이 속도도 느리기 때문에 다공성 코팅층의 최외곽에 더 많이 존재하게 된다.
- [64] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 기재의 적어도 일면 상에 다공성 코팅층 형성용 조성물을 습도 35% 이상의 조건에서 딥 코팅 방식으로 코팅 후, 40 내지 70°C에서 건조하여 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅층을 형성할 수 있다.

- [65] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층에서는 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합될 수 있고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다.
- [66] 즉, 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착할 수 있으며, 예를 들어, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시킬 수 있다. 또한, 상기 다공성 코팅층의 기공은 무기물 입자들 간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 빈 공간이 되어 형성된 기공이고, 이는 무기물 입자들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간일 수 있다.
- [67] 이러한 다공성 코팅층의 기공을 통하여 전지를 작동시키기 위하여 필수적인 리튬이온이 원활하게 이동하는 경로를 제공할 수 있다.
- [68] 또한, 상술한 인터스티셜 볼륨에 의한 기공 구조를 형성하는 무기물 입자들의 충전 구조를 형성하기 위해서는, 다공성 코팅층에 포함된 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 예를 들면, 50:50 내지 99:1, 또는 70:30 내지 95:5일 수 있다. 바인더 고분자에 대한 무기물 함량비가 이러한 범위를 만족하는 경우, 세퍼레이터의 열적 안정성이 개선되고, 무기물 입자들 간의 인터스티셜 볼륨의 형성에 의해 다공성 코팅층의 기공도와 기공 크기의 확보에 기여할 수 있으며, 다공성 코팅층의 내필링성이 향상될 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터가 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터이다.
- [70] 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 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.
- [71] 본 발명의 세퍼레이터와 함께 적용될 캐소드와 애노드의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 캐소드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 애노드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드활물질이 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. 캐소드 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[72] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₃SO₂)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 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[73] 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.

[74] 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.

[75]

[76] **실시예 1**

[77] 바인더 고분자로 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 100 중량부, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 10 중량부 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위 1.5 중량부를 구비하는 공중합체 (중량 평균 분자량: 1000,000) 5 중량부를 아세톤 95 중량부에 첨가하여 50°C에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 고분자 용액 5 중량부를 준비하였다. 제조된 바인더 고분자 용액에 평균입경 0.5 μm의 알루미늄(Al₂O₃)입자를 바인더 고분자/무기물 입자 총합 = 20/80의 중량비가 되도록 첨가하고, 분산하여 다공성 코팅층 형성용 조성물을 제조하였다.

[78] 이와 같이 제조된 조성물을 습도 35%인 조건에서 딥코팅 방식으로 두께 12μm인 폴리에틸렌 다공성 필름(기공도 40%)의 양면에 코팅하여, 다공성 코팅층의 두께가 각각 약 4μm 정도인 세퍼레이터를 제조하였다 (총 다공성 코팅층의 두께: 8μm). 이때, 상기 다공성 코팅층의 표면으로부터 다공성 코팅층의 전체 두께의 10% 두께까지에 상기 공중합체의 전체 함량의 50 중량%가 존재하는 것을 확인하였다.

[79]

[80] 비교예 1

[81] 바인더 고분자로 비닐리덴폴루오라이드 유래 반복단위 100 중량부 및 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 10 중량부를 구비하는 공중합체(중량 평균 분자량: 800,000)를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[82]

[83] 물성 평가

[84] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터에 대해서 슬러리 침강 속도, 전극 접착력, 및 150°C 열수축율을 이하의 방법으로 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[85]

[86] 슬러리 침강 속도

[87] 슬러리의 침강속도는 Turbiscan 장비 (Formulaction社 Turbiscan Lab Expert model)의 multiple light scattering 원리를 이용하여 측정하였다. 슬러리 제조 후, turbiscan 장비 내 시료 투입구에 슬러리를 약 10mL 가량 담은 후, 3 시간 동안 측정하였다.

[88]

[89] 전극 접착력

[90] 활물질[천연흑연 및 인조흑연(중량비 5:5)], 도전제[super P], 바인더[폴리비닐리덴폴루오라이드(PVdF)]를 92:2:6의 중량비로 혼합하고 물에 분산시킨 후 구리 호일에 코팅하여 애노드를 제조하고, 25mm * 100mm 크기로 재단하여 준비하였다.

[91] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 25mm * 100mm 크기로 재단하여 준비하였다.

[92] 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 70°C의 롤 라미네이터를 통과시켜 접착시켰다. 이때, 롤 라미네이터의 속도는 1.5m/min로 20초 동안 가열하였으며, 이 때의 압력은 70kgf/cm² 이었다.

[93] 접착된 세퍼레이터와 애노드의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로, 양 방향으로 힘을 가해 접착된 세퍼레이터가 분리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[94]

[95] 150 °C 열수축율

[96] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 50mm * 50mm 크기로 재단하여 A4 용지 사이에 놓고 150°C의 컨벡션 오븐(convection oven)에 30분 동안 넣은 후 기계방향(MD)과 횡방향(TD)의 수축율을 측정하였다. 이때, 수축율은 [(최초 길이 - 열처리 후 길이)/(최초 길이)*100]으로 계산하였다.

[97]

[98] [표1]

	코팅 두께(μm)	슬러리 침강 속도(%/hr)	전극 접착력(gf/25m m)	150°C 열수축율(% MD/TD)
실시예 1	8	10.7	25	15/10
비교예 1	8	56.4	10	27/20

[99]

[100] 표 1을 참조하면, 비교예 1과 비교하여, 실시예 1의 경우, 세퍼레이터의 다공성 코팅층을 형성하는 슬러리의 침강속도가 상당히 작아 슬러리의 분산 안정성이 크게 향상되고, 또한, 전극 접착력 및 열수축율도 탁월하게 개선되었음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및
상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 바인더 고분자가 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위, 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위 및 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위를 구비하는 공중합체를 포함하는 세퍼레이터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 비닐리덴플루오라이드 유래 반복단위 100 중량부 기준으로, 상기 헥사플루오로프로필렌 유래 반복단위의 함량이 3 내지 25 중량부이고, 상기 말레산 모노메틸 에스테르 유래 반복단위의 함량이 0.1 내지 5 중량부인 세퍼레이터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 공중합체가 10만 내지 150만의 중량 평균 분자량을 갖는 세퍼레이터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 공중합체의 전체 함량의 30 내지 70 중량%가 상기 다공성 코팅층의 표면으로부터 다공성 코팅층의 전체 두께의 10% 두께까지 존재하는 세퍼레이터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재가 다공성 고분자 기재인 세퍼레이터.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 다공성 고분자 기재가 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 고분자 부직포 기재 중 1종 이상으로 형성된 세퍼레이터.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 다공성 기재의 두께가 5 내지 50 μm 이고, 상기 다공성 기재의 기공 크기 및 기공도가 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1 인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 세퍼레이터.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가 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(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 리튬포스페이트(Li_3PO_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($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 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(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 ($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 글래스 및 P_2S_5 ($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
 상기 바인더 고분자가 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 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 세퍼레이터.

- [청구항 13] 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 전기화학소자.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 전기화학소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/007531**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; H01M 10/0565; H01M 10/058; H01M 4/62; C08J 7/04; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: separator, binder, vinylidene fluoride, hexafluoro propylene, maleic acid monomethyl ester, inorganic particle

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0050060 A (LG CHEM. LTD.) 08 May 2015 See abstract; paragraphs [0024]-[0055]; and claims 1-16.	1-14
Y	KR 10-2002-0096691 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 December 2002 See abstract; pages 3 and 4; manufacturing example 6; claims 1-5 and 14-20; and figure 1.	1-14
A	KR 10-2014-0050877 A (LG CHEM. LTD.) 30 April 2014 See abstract; paragraphs [0019]-[0050]; and claims 1-11.	1-14
A	US 5415958 A (TAKAHASHI, Yosuke et al.) 16 May 1995 See abstract; column 3, line 40-column 8, line 15; example 1; and claims 1-10.	1-14
A	KR 10-2015-0059621 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 June 2015 See abstract; paragraphs [0014]-[0028]; and claims 1-5.	1-14



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Date of mailing of the international search report

20 OCTOBER 2016 (20.10.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/007531

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0050060 A	08/05/2015	NONE	
KR 10-2002-0096691 A	31/12/2002	CN 1393954 A JP 2003-059535 A JP 4370079 B2 KR 10-0759541 B1 US 2002-0197536 A1 US 6884547 B2	29/01/2003 28/02/2003 25/11/2009 18/09/2007 26/12/2002 26/04/2005
KR 10-2014-0050877 A	30/04/2014	NONE	
US 5415958 A	16/05/1995	EP 0601754 A1 EP 0601754 B1 JP 06-172452 A JP 3121943 B2	15/06/1994 21/01/1998 21/06/1994 09/01/2001
KR 10-2015-0059621 A	01/06/2015	KR 10-2015-0059622 A KR 10-2015-0106808 A KR 10-2015-0106809 A KR 10-2015-0106810 A KR 10-2015-0106811 A WO 2015-076571 A1 WO 2015-076573 A1 WO 2015-076574 A1 WO 2015-076575 A1 WO 2015-076602 A1 WO 2015-076611 A1	01/06/2015 22/09/2015 22/09/2015 22/09/2015 22/09/2015 28/05/2015 28/05/2015 28/05/2015 28/05/2015 28/05/2015 28/05/2015

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 10/0565; H01M 10/058; H01M 4/62; C08J 7/04; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 세피레이터, 바인더, 비닐리텐플루오라이드, 헥사플루오로프로필렌, 말레산 모노메틸 에스테르, 무기물 입자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0050060 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 요약; 단락 [0024]-[0055]; 및 청구항 1-16 참조.	1-14
Y	KR 10-2002-0096691 A (삼성에스디아이 주식회사) 2002.12.31 요약; 페이지 3 및 4; 제조예 6; 청구항 1-5 및 14-20; 및 도면 1 참조.	1-14
A	KR 10-2014-0050877 A (주식회사 엘지화학) 2014.04.30 요약; 단락 [0019]-[0050]; 및 청구항 1-11 참조.	1-14
A	US 5415958 A (TAKAHASHI, YOSUKE 등) 1995.05.16 요약; 컬럼 3, 라인 40 - 컬럼 8, 라인 15; 실시예 1; 및 청구항 1-10 참조.	1-14
A	KR 10-2015-0059621 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.06.01 요약; 단락 [0014]-[0028]; 및 청구항 1-5 참조.	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 10월 20일 (20.10.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 10월 20일 (20.10.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

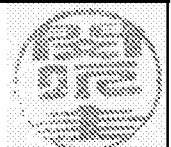
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0050060 A	2015/05/08	없음	
KR 10-2002-0096691 A	2002/12/31	CN 1393954 A JP 2003-059535 A JP 4370079 B2 KR 10-0759541 B1 US 2002-0197536 A1 US 6884547 B2	2003/01/29 2003/02/28 2009/11/25 2007/09/18 2002/12/26 2005/04/26
KR 10-2014-0050877 A	2014/04/30	없음	
US 5415958 A	1995/05/16	EP 0601754 A1 EP 0601754 B1 JP 06-172452 A JP 3121943 B2	1994/06/15 1998/01/21 1994/06/21 2001/01/09
KR 10-2015-0059621 A	2015/06/01	KR 10-2015-0059622 A KR 10-2015-0106808 A KR 10-2015-0106809 A KR 10-2015-0106810 A KR 10-2015-0106811 A WO 2015-076571 A1 WO 2015-076573 A1 WO 2015-076574 A1 WO 2015-076575 A1 WO 2015-076602 A1 WO 2015-076611 A1	2015/06/01 2015/09/22 2015/09/22 2015/09/22 2015/09/22 2015/05/28 2015/05/28 2015/05/28 2015/05/28 2015/05/28 2015/05/28