

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 10월 3일 (03.10.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/204992 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/42 (2021.01)

H01M 50/423 (2021.01)

H01M 10/0569 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/000984

(22) 국제출원일:

2024년 1월 19일 (19.01.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2023-0038631 2023년 3월 24일 (24.03.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김지연 (KIM, Ji Yeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 성동욱 (SUNG, Dong Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 가경륜 (KA, Kyung Ryun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 성인혁 (SUNG, In Hyouk); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김지현 (KIM, Ji Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (IPCJ PATENT & LAW FIRM); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

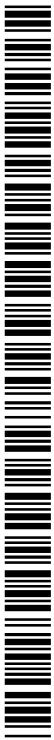
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) Abstract: The present invention relates to a separator for an electrochemical device, comprising a porous polymer substrate and a porous coating layer formed on at least one surface of the porous polymer substrate, wherein the porous coating layer comprises an acrylic binder, an acrylamide-based binder and inorganic particles, the porous coating layer comprises approximately 90-96 wt% of the inorganic particles on the basis of the total weight of the porous coating layer, and the weight ratio of the acrylic binder and the acrylamide-based binder is approximately 3:7 to 7:3.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 약 90 중량% 내지 96 중량%로 포함하며, 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율은 약 3:7 내지 7:3인, 전기화학소자용 분리막에 관한 것이다.



WO 2024/204992 A1

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 출원은 2023년 3월 24일자로 한국 특허청에 출원되었으며 여기에 인용하는 것에 의해 그 내용이 전체적으로 본 출원에 포함되는 한국 특허 출원 제 10-2023-0038631호에 기초하며, 그 우선권을 주장한다.
- [2] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 전기화학소자는 전기화학 반응을 이용하여 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 것으로, 최근에는 에너지 밀도와 전압이 높고, 사이클 수명이 길며 다양한 분야에 사용 가능한 리튬 이차 전지를 포함하는 전기화학소자가 널리 사용되고 있다.
- [4] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막으로 제조되는 전극 조립체를 포함할 수 있고, 상기 전극 조립체가 전해액과 함께 케이스에 수납되어 제조될 수 있다. 분리막은 다공성 기재의 적어도 일면에 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함할 수 있다. 무기물 입자는 고분자 바인더에 의해 다른 무기물 입자와 연결되어 인터스티셜 볼륨을 형성할 수 있으며, 리튬 이온은 상기 인터스티셜 볼륨을 통과하여 이동할 수 있다. 고분자 바인더는 무기물 입자를 고정시키는 것 이외에도 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있으며, 다공성 코팅층은 다공성 기재 및 전극과 각각 접촉될 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 고온 Wet 상태에서 치수 변화율이 저감된 전기화학소자용 분리막, 이의 제조 방법 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은 다공성 코팅층 중의 고분자 바인더의 함량은 상대적으로 적게 유지하면서, 고온 및 Wet 상태 조건에서 치수 안정성을 확보한 분리막을 얻는 것에 관한 것이다.
- [7] 본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 약 90 중량% 내지

96 중량%로 포함하며, 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율은 약 3:7 내지 7:3인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

- [8] 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량은 약 400,000 내지 1,000,000일 수 있다.
- [9] 상기 다공성 코팅층은, 상기 아크릴산계 바인더, 상기 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자, 분산제 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리가 상기 다공성 고분자 기재에 코팅되어 형성되는 것이며, 상기 코팅 슬러리의 pH는 3 내지 9일 수 있다.
- [10] 상기 아크릴산계 바인더는 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함할 수 있다.
- [11] 상기 아크릴아미드계 바인더는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, 에틸메타크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, N-부틸아크릴아미드 및 N-부틸메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함할 수 있다.
- [12] 상기 다공성 코팅층에서 상기 아크릴산계 바인더의 함량은 상기 아크릴아미드계 바인더의 함량 이상일 수 있다.
- [13] 본 발명의 다른 일 측면은 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 상기 일 측면에 다른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자를 제공한다.
- [14] 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [15] 상기 전기화학소자는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)의 중량비가 약 3/7로 혼합된 용매 또는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트(DMC)의 중량비가 약 20/5/75로 혼합된 용매를 포함하는 전해액을 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [16] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 Dry 상태 및 전해액에 함침된 Wet 상태에서 개선된 치수 안정성을 제공할 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막은 200°C 이상의 고온 조건에서 Dry 상태 열 수축율이 약 5% 이하이며, 130°C 이상의 고온 조건에서 Wet 상태 열 수축율이 약 10% 이하로 나타나 분리막의 열 수축에 따른 전극 노출을 방지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [17] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [18] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.

- [19] 본 명세서에 사용된 "약", "대략", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [20] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.
- [21] 본 명세서에 사용된 "Wet 상태"는 분리막이 전해액의 적어도 일부에 함침된 상태, "Dry 상태"는 분리막이 전해액에 의해 함침되지 않은 건조 상태를 의미할 수 있다.
- [22] 본 명세서에 사용된 "내구성"은 바인더가 전해액과 접촉하였을 때 팽윤 (swelling)되거나 변형되지 않고 본래의 물성으로서 접착력이나 기계적 강도를 나타내는 성질을 의미할 수 있다.
- [23] 이차전지를 구성하는 전극조립체에서 분리막은 두 전극(양극/음극)을 격리시켜 물리적인 접촉에 의한 전기적 단락을 차단하며, 미세기공 내에 담지된 전해액을 통해 이온이 두 전극 사이로 이동할 수 있는 통로를 제공함으로써 이온 전도성을 가지도록 하는 기능을 가진 필름소재이다.
- [24] 분리막의 일면에 형성되는 다공성 코팅층은 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하며 다공성 고분자 기재의 열 수축을 방지할 수 있으며, 다공성 코팅층을 포함하는 분리막은 전해액이 없는 Dry 상태에서는 우수한 치수 안정성을 나타내지만, 분리막이 전해액에 함침된 Wet 상태에서는 고분자 바인더가 전해액에 의해 부풀어 올라 스웰링되거나, 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지의 작동조건에 따라 분리막이 약 130°C 이상의 온도에 노출되면서 고분자 바인더의 접착력이 저하될 수 있다. 즉, 이러한 고온 Wet 상태에서는 다공성 코팅층의 접착력이 낮아지면서 분리막이 크게 수축되는 경향이 있다. 예를 들면, 전극 조립체를 권취하여 전극 조립체에 장력이 걸린 상태로 케이스에 삽입하는 원통형 전지는 전극과 분리막의 접착력이 파우치형 전지 대비 상대적으로 적게 요구되기 때문에, 고분자 바인더의 함량이 적어 Wet 상태의 치수 안정성이 더 낮아진다는 문제점이 있다.
- [25] 본 발명에서는 다공성 코팅층 중의 고분자 바인더의 함량은 상대적으로 적게 유지하면서, 고온 및 Wet 상태 조건에서 치수 안정성이 개선된 분리막을 제공한다.
- [26] 본 발명의 일 구체례는 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 대략 90 중량% 내지 96 중량%로 포함하며, 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율은 대략 3:7 내지 7:3인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [27] 상기 다공성 고분자 기재는 복수 개의 기공이 형성된 다공질막으로서, 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하는 것일 수 있다. 예를 들어, 전기화

학소자가 리튬 이차 전지인 경우 상기 다공성 고분자 기재는 양극과 음극의 전기적 접촉은 차단하면서, 리튬 이온은 통과시킬 수 있는 이온 전도성 배리어일 수 있다. 상기 기공의 적어도 일부는 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 내부를 연통하는 3차원 네트워크를 형성할 수 있으며, 유체가 상기 기공을 통해 상기 다공성 고분자 기재를 통과할 수 있다.

- [28] 상기 다공성 고분자 기재는 유기 용매인 전해액에 대해 물리적 및 화학적으로 안정적인 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌 등의 폴리에틸렌계, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체 또는 혼합물 등의 수지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들면 폴리에틸렌계 수지를 사용할 수 있다. 폴리에틸렌계 수지는 상대적으로 얇은 두께로 가공이 가능하고 코팅용 슬러리의 도포가 용이하여 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학소자의 제조에 적합하다.
- [29] 상기 다공성 고분자 기재는 단일층 또는 다층 구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 용점(Tm)이 서로 다른 둘 이상의 고분자 수지층을 포함하여, 전지의 고온 폭주시 섀다운 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 용점이 상대적으로 높은 폴리프로필렌층과 상대적으로 낮은 폴리에틸렌층을 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 순서로 적층된 3층 구조일 수 있다. 상기 폴리에틸렌층은 전지의 온도가 미리 정해진 온도 이상으로 높아짐에 따라 녹으면서 상기 기공을 섀다운하여 전지의 열폭주를 방지할 수 있다.
- [30] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 대략 1 μm 이상 100 μm 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 대략 10 μm 이상 90 μm 이하, 20 μm 이상 80 μm 이하, 30 μm 이상 70 μm 이하 또는 40 μm 이상 60 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 고분자 기재의 두께는 약 1 μm 이상 30 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 고분자 기재의 두께는 약 5 μm 이상 15 μm 이하, 또는 8 μm 이상 13 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 두께를 조절함으로써, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서 전기화학소자의 부피를 최소화하여 전기화학소자에 포함되는 활물질의 양을 증가시킬 수 있다.
- [31] 상기 다공성 고분자 기재는 평균 직경이 대략 0.01 μm 이상 1 μm 이하인 기공을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재에 포함된 기공의 크기는 약 0.01 μm 이상 0.09 μm 이하, 0.02 μm 이상 0.08 μm 이하, 0.03 μm 이상 0.07 μm 이하 또는 0.04 μm 이상 0.06 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 기공의 크기는 약 0.02 μm 이상 0.06 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 기공 크기를 조절함으로써, 제조되는 분리막 전체의 통기도와 이온 전도도를 조절할 수 있다.

- [32] 상기 다공성 고분자 기재는 대략 10 s/100cc 이상 100 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 10 s/100cc 이상 90 s/100cc 이하, 20 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하, 30 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하 또는 40 s/100cc 이상 60 s/100 cc이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 약 50 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 통기도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 통기도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.
- [33] 상기 통기도 (s/100cc)는 일정한 압력 하에서 100cc의 공기가 미리 정해진 면적의 다공성 고분자 기재 또는 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간(초)을 의미한다. 상기 통기도는 ASTM D 726-58, ASTM D726-94 또는 JIS-P8117에 따라 투기도 시험기(Gurley densometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Gurley사의 4110N 장비를 사용하여 0.304kPa의 압력의 공기나 1.215 kN/m²의 물의 압력하에서 공기 100cc가 1 평방 인치(또는 6.54 cm²)의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다. 예를 들어, ASAHI SEIKO 社 EG01-55-1MR 장비를 사용하여 상온에서 물 4.8 인치의 일정한 압력 하에, 공기 100cc가 1 평방 인치의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다.
- [34] 상기 다공성 고분자 기재는 대략 10 vol% 이상 60 vol% 이하의 기공도(porosity)를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 약 15 vol% 이상 55 vol% 이하, 20 vol% 이상 50 vol% 이하, 25 vol% 이상 45 vol% 이하 또는 30 vol% 이상 40 vol% 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 약 30 vol% 이상 50 vol% 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 기공도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 이온 전도도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.
- [35] 상기 기공도는 다공성 고분자 기재의 전체 부피에 대한 기공의 부피 비율을 의미한다. 상기 기공도는 본 기술분야에서 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 질소 가스의 흡착을 이용한 BET(Brunauer Emmett Teller) 측정법, 모세관 유동 기공 측정법(capillary flow porometer), 물 또는 수은 침투법에 의해 측정될 수 있다.
- [36] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 형성되는 것으로, 고분자 바인더와 무기물 입자를 포함하며, 상기 고분자 입자는 아크릴산계 바인더와 아크릴아미드계 바인더를 포함할 수 있다.
- [37] 상기 다공성 코팅층은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자, 분산제와 분산매를 포함하는 코팅 슬러리로 코팅되어 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 상기 코팅 슬러리를 도포한 뒤, 건조하여 상기 분산매를 제거하여 제조될 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 무기물 입자들이 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더에 의해 연결된 인터스티셜

불륨을 포함하여 리튬 이온을 통과시키면서, 상기 다공성 고분자 기재에 접촉되어 상기 다공성 고분자 기재의 열 수축을 방지한다.

- [38] 상기 코팅 슬러리는 분산매를 포함하여 상기 아크릴산계 바인더나 상기 아크릴아미드계 바인더 중 적어도 일부를 용해시키거나 분산시키며, 무기물 입자를 분산시킬 수 있다. 상기 코팅 슬러리는 분산매의 종류와 함량을 조절하여 상기 고분자 바인더와 무기물 입자가 균일하게 분산된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매는 물, 에탄올, 아세톤, 이소프로필알코올(IPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 상술한 종류의 분산매를 사용하여 무기물 입자가 균일하게 분산된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [39] 상기 코팅 슬러리는 분산제를 포함하여 상기 아크릴산계 바인더, 상기 아크릴아미드계 바인더 및 상기 무기물 입자가 균일하게 분산된 상태를 유지할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산제는 유용성 폴리아민, 유용성 아민 화합물, 지방산류, 지방 알코올류, 솔비탄 지방산 에스테르, 탄닌산, 피로갈릭산, 폴리아크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 분산제는 폴리아크릴산계 고분자 분산제일 수 있다. 상술한 종류의 분산제를 사용하여 상기 코팅 슬러리의 안정성을 향상시키고, 상기 코팅 슬러리로 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 확보할 수 있다.
- [40] 상기 코팅 슬러리의 전체 중량을 기준으로 상기 분산제는 대략 0.01 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 분산제의 함량은 0.1 중량% 이상 4 중량% 이하, 0.5 중량% 이상 3 중량% 이하 또는 1 중량% 이상 2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면 상기 분산제의 함량은 약 3 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 분산제의 함량을 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 포함된 고분자 바인더와 무기물 입자의 균일한 분산 및 안정성을 달성할 수 있다.
- [41] 상기 분산제를 포함하는 코팅 슬러리는 pH가 대략 3 내지 9일 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 슬러리의 pH는 약 3.5 이상 8.5 이하, 4.0 이상 8.0 이하, 4.5 이상 7.5 이하, 5.0 이상 7.0 이하 또는 5.5 이상 6.5 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 슬러리의 pH는 약 5.5 내지 8.5 일 수 있으며, 또는 약 6.0 내지 8.0일 수 있다. 코팅 슬러리의 pH는 상기 분산제의 종류 또는 물성을 변경하여 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산제는 폴리아크릴산계 고분자 분산제일 수 있으며, 폴리아크릴산계 고분자 분산제의 치환도를 조절하여 상기 코팅 슬러리의 pH를 조절할 수 있다. 예를 들면, 폴리아크릴산계 고분자 분산제에서 -COOH를 -COONa⁺로 치환하는 정도를 조절하여, 상기 코팅 슬러리의 pH를 조절할 수 있다. 상술한 범위에서 상기 코팅 슬러리의 pH를 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 포함된 고분자 바인더, 특히 아크릴산계 바인더의 균일한 분산을 통해 무기물 입자와의 결합성

을 향상시켜 다공성 코팅층과 이를 구비하는 분리막의 열 수축을 저감할 수 있다.

- [42] 상기 분산제를 포함하는 코팅 슬러리는 대략 10 cps 이상 500 cps 이하의 점도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 슬러리의 점도는 약 50 cps 이상 450 cps 이하, 100 cps 이상 400 cps 이하, 150 cps 이상 350 cps 이하 또는 200 cps 이상 300 cps 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 코팅 슬러리의 점도는 약 10 cps 이상 100 cps 이하, 또는 약 10 cps 이상 50 cps 이하일 수 있다. 코팅 슬러리의 점도가 500 cps를 초과하면, 평균 입도(D99)가 대략 100 μm 덩어리가 형성되어 다공성 고분자 기재에 대한 연속적인 도포를 통한 분리막의 제조가 어려워져 생산성을 확보할 수 없게 된다.
- [43] 상기 코팅 슬러리는 계면활성제, 소포제, 난연제, 습윤제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 코팅 슬러리의 전체 중량을 기준으로 상기 첨가제는 대략 0 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 첨가제의 함량은 대략 0.01 중량% 이상 9 중량% 이하, 0.1 중량% 이상 8 중량% 이하, 1 중량% 이상 7 중량% 이하, 2 중량% 이상 6 중량% 이하 또는 3 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면 상기 첨가제의 함량은 약 1 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 첨가제의 함량을 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 의해 형성되는 다공성 코팅층의 치수 안정성, 난연성을 확보할 수 있다.
- [44] 상기 코팅 슬러리에 포함된 분산매는 다공성 코팅층의 형성 이후에는 건조 또는 가열에 의해 제거되는 것일 수 있다. 예를 들어, 다공성 코팅층은 분산매를 5 ppm 이하로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자 및 분산제로 이루어진 것일 수 있다. 상기 분산매가 제거되는 과정에서 다공성 코팅층의 표면과 내부에 복수 개의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 인접한 무기물 입자들이 상기 아크릴산계 바인더나 상기 아크릴아미드계 바인더 또는 이들 모두에 의해 연결되어 형성되는 인터스티셜 볼륨을 포함할 수 있으며, 3차원 네트워크를 형성하여 유체가 통과할 수 있는 구조를 가질 수 있다.
- [45] 상기 다공성 코팅층의 두께는 대략 1 μm 이상 15 μm 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층의 두께는 대략 2 μm 이상 14 μm 이하, 3 μm 이상 13 μm 이하, 4 μm 이상 12 μm 이하, 5 μm 이상 11 μm 이하, 6 μm 이상 10 μm 이하 또는 7 μm 이상 9 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층의 두께는 약 1 μm 이상 5 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층의 두께는 약 1.5 μm 이상 3.5 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다.
- [46] 상기 아크릴산계 바인더는 다공성 코팅층에 포함된 무기물 입자들을 결합시키고, 상기 다공성 코팅층의 다공성 고분자 기재에 대한 접착력을 부여할 수 있다. 상기 아크릴산계 바인더는 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터

선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 아크릴산계 바인더는 폴리아크릴산(PAA)일 수 있다.

- [47] 상기 아크릴산계 바인더는 코팅 슬러리 중에 포함되었을 때, 상기 코팅 슬러리의 pH 농도에 의해 분산성이 결정될 수 있다. 상기 코팅 슬러리의 pH가 3 내지 9 일 때, 상기 아크릴산계 바인더에 의한 무기물 입자들의 결착과 이에 따른 다공성 코팅층의 치수 안정성이 확보될 수 있다.
- [48] 상기 아크릴산계 바인더의 중량평균분자량(Mw)은 대략 50,000 이상 400,000 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 아크릴산계 바인더의 중량평균분자량은 약 100,000 이상 350,000 이하, 150,000 이상 300,000 이하 또는 200,000 이상 250,000 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 아크릴산계 바인더의 중량평균분자량은 약 100,000 이상 200,000 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 아크릴산계 바인더의 중량평균분자량을 조절하여, 상기 다공성 코팅층 중에서 무기물 입자와의 균일한 혼합을 통해 무기물 입자들의 조밀한 결착을 구현하여 분리막의 열 수축율을 저감시킬 수 있다.
- [49] 본 발명에서 고분자 바인더의 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies)로 측정될 수 있다. 예를 들어, 중량평균분자량은 PL Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼(컬럼온도는 160°C)에 용매로 TCB(Trichlorobenzene)를 사용하고, 시료의 농도 1.0 mg/mL, 유속 1.0 mL/min, 주입량 200 μ l의 조건에서 Agilent High Temperature RI detector를 이용하여 측정할 수 있다(3차 함수로 보정하며, 기준: Polystyrene).
- [50] 상기 아크릴아미드계 바인더는 다공성 코팅층에 포함되어, 상기 다공성 코팅층의 전해액에 대한 내구성을 부여할 수 있다. 상기 아크릴아미드계 바인더는 상기 아크릴아미드계 바인더는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, 에틸메타크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, N-부틸아크릴아미드 및 N-부틸메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것일 수 있다. 상기 부틸아크릴아미드는 sec-부틸아크릴아미드, ter-부틸아크릴아미드를 포괄하여 지칭할 수 있고, 상기 부틸메타크릴아미드는 sec-부틸메타크릴아미드, ter-부틸메타크릴아미드를 포괄하여 지칭할 수 있다. 예를 들면, 상기 아크릴아미드계 바인더는 폴리아크릴아미드(PAM)일 수 있다.
- [51] 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량(Mw)은 대략 400,000 이상 1,000,000 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량은 약 450,000 이상 950,000 이하, 500,000 이상 900,000 이하, 550,000 이상 850,000 이하, 600,000 이상 800,000 이하 또는 650,000 이상 750,000 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량은 약 400,000 이상 900,000 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량을 조절하여, 상기 코팅 슬러리의 점도가 500 cps를 초과하지 않도록 하여 다공성 코팅층을 형성하여 분리막의 열 수축율을 저감시킬 수 있다.

- [52] 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더를 대략 3:7 내지 7:3의 중량 비율로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더를 약 4:6 내지 6:4로 포함할 수 있으며, 예를 들면 약 4.5:5.5 내지 5.5:4.5의 중량 비율로 포함할 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층은 상술한 범위를 만족하면서, 상기 아크릴산계 바인더의 함량이 상기 아크릴아미드계 바인더의 함량 이상인 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더를 약 6:4 내지 5:5의 중량 비율로 포함할 수 있다.
- [53] 상기 아크릴산계 바인더는 상기 아크릴아미드계 바인더 대비 무기물 입자와의 상호작용이 용이하여, 전술한 인터스티셜 볼륨의 형성에 기여할 수 있다. 예를 들어, 상기 아크릴산계 바인더는 카르복시기를 통해 무기물 입자에 대한 정전기적 인력을 나타내거나 수소 결합을 형성할 수 있다. 상기 아크릴아미드계 바인더는 상기 아크릴산계 바인더 대비 더 큰 모듈러스를 나타내어, 분리막이 전해액이 함침된 Wet 상태에서 다공성 코팅층의 구조를 유지하여 내구성을 확보하는 데에 기여할 수 있다. 상술한 범위에서 아크릴산계 바인더와 아크릴아미드계 바인더의 함량을 조절하여, 아크릴산계 바인더에 의한 인터스티셜 볼륨의 형성과 아크릴아미드계 바인더에 의한 공성 코팅층의 구조적 안정성을 동시에 확보할 수 있다. 상술한 범위를 만족하는 다공성 코팅층을 구비하는 분리막은 Wet 상태에서 열 수축율이 저감될 수 있다. 상술한 범위보다 상기 아크릴산계 바인더의 함량이 많아지면 Wet 상태에서 다공성 코팅층의 구조적 안정성이 낮아져 급격한 열 수축이 발생할 수 있으며, 상기 아크릴아미드계 바인더의 함량이 많아지면 Dry 상태에서 무기물 입자의 결합이 충분히 이루어지지 못하여 급격한 열 수축이 발생할 수 있다.
- [54] 상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더와 아크릴아미드계 바인더를 각각 포함하는 것으로, 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 공중합체를 포함하는 것은 아니다. 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 혼합 사용은 상기 공중합체의 사용 대비 개별 바인더의 중량평균분자량과 함량 비율의 조절이 용이하여 전술한 중량평균분자량 범위에 따른 이점과 함량 범위에 따른 이점을 동시에 쉽게 달성할 수 있게 된다.
- [55] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 대략 90 중량% 내지 96 중량%로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대한 상기 무기물 입자의 함량은 약 90.5 중량% 이상 95.5 중량% 이하, 91.0 중량% 이상 95.0 중량% 이하, 91.5 중량% 이상 94.5 중량% 이하, 92.0 중량% 이상 94.0 중량% 이하 또는 92.5 중량% 이상 93.5 중량% 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자의 함량이 약 93 중량% 이상 96 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 원통형 전지에 적합한 기계적 강도가 확보된 분리막으로서, Wet 상태에서 열 수축이 저감된 분리막을 제조할 수 있다. 한편, 다공성 코팅층의 전체 중량에 대한 상기 무기물 입자의 함량은 전술한 범위

를 오차 범위에서 어느 정도 벗어나도, 예를 들면 90 중량% 를 오차 범위에서 조금 밀되거나 96 중량%를 조금 초과하여도 여전히 본 원 발명의 취지를 벗어나지 않는다.

- [56] 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정한 것을 사용할 수 있다. 상기 무기물 입자는 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. 상술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 약 5 이상, 예를 들면 약 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, Al(OH)₃, SiC, AlOOH, TiO₂ 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [57] 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(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass(Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [58] 또한, 무기물 입자로는 난연성을 갖는 무기물 입자로서 분리막에 난연 특성을 부여하거나, 전기화학소자 내부의 온도가 급격히 상승하는 것을 방지할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 난연성을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, Mg(OH)₂, NiO, CaO, ZnO, Zn₂SnO₄, ZnSnO₃, ZnSn(OH)₆, ZrO₂, Y₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, SiC, TiO₂, H₃BO₃, HBO₂ 및 이들의 혼합물 등이 있다.
- [59] 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 대략 50 nm 이상 5,000 nm 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 약 100 nm 이상 4,500 nm 이하, 200 nm 이상 4,000 nm 이하, 300 nm 이상 3,000 nm 이하, 400 nm 이상 2,000 nm 이하 또는 500 nm 이상 1,000 nm 이하인 것일 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 대략 50 nm 미만이면, 비표면적이 증가함에 따라 무기물 입자 간의 결합을 위

한 고분자 바인더가 추가로 필요하게 되어 전기 저항 측면에서 불리하다. 무기물 입자의 평균 입경이 5000 nm를 초과하면, 코팅층 표면의 균일성이 낮아지고 라미네이션시 다공성 고분자 기재 또는 전극의 손상을 유발할 수 있다.

- [60] 상기 무기물 입자의 종횡비(aspect ratio)는 대략 1 이상 2 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 무기물 입자의 종횡비는 약 1.1 이상 1.9 이하, 1.2 이상 1.8 이하, 1.3 이상 1.7 이하 또는 1.4 이상 1.6 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 무기물 입자의 종횡비를 조절함으로써, 무기물 입자 사이 공극을 통한 고분자 바인더의 이동이 용이하고, 최종적으로 리튬 이온 이동이 가능한 인터스티셜 볼륨을 포함하는 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [61] 상기 무기물 입자의 BET 비표면적은 대략 5 m²/g 이상 25 m²/g 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 무기물 입자의 BET 비표면적은 약 6 m²/g 이상 24 m²/g 이하, 7 m²/g 이상 23 m²/g 이하, 8 m²/g 이상 22 m²/g 이하, 9 m²/g 이상 21 m²/g 이하, 10 m²/g 이상 20 m²/g 이하, 11 m²/g 이상 19 m²/g 이하, 12 m²/g 이상 18 m²/g 이하, 13 m²/g 이상 17 m²/g 이하 또는 14 m²/g 이상 26 m²/g 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 무기물 입자의 BET 비표면적을 조절함으로써 무기물 입자 사이 공극을 통한 고분자 바인더의 이동을 조절할 수 있다.
- [62] 상기 전기화학소자용 분리막은 대략 50 s/100cc 이상 150 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 통기도는 약 60 s/100cc 이상 140 s/100cc 이하, 70 s/100cc 이상 130 s/100cc 이하, 80 s/100cc 이상 120 s/100cc 이하 또는 90 s/100cc 이상 110 s/100cc 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 분리막의 통기도는 약 100 s/100cc 이상 120 s/100cc 이하일 수 있다. 분리막의 통기도가 상술한 범위일 때, 전기화학소자의 출력, 안정성 및 사이클 특성을 확보할 수 있다.
- [63] 상기 전기화학소자용 분리막의 열 수축율은 대략 10% 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 Dry 상태 열 수축율은 5% 이하, Wet 상태 열 수축율은 10% 이하일 수 있다. 예를 들면, Dry 상태 열 수축율은 200°C에 30분 동안 노출되었을 때, Wet 상태 열 수축율은 상기 분리막이 전해액에 함침된 상태에서 135°C에 30분 동안 노출되었을 때를 기준으로 한 치수 변화율일 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 Dry 상태 열 수축율은 MD 방향 및 TD 방향 모두 약 5% 이하, Wet 상태 열 수축율은 MD 방향 및 TD 방향 모두 약 10% 이하일 수 있다.
- [64] 상기 전기화학소자용 분리막을 이용하여 셀을 제조하였을 때, 셀은 대략 0.5 Ohm 이상 1.5 Ohm 이하의 전기 저항을 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 셀의 전기 저항은 약 0.6 Ohm 이상 1.4 Ohm 이하, 0.7 Ohm 이상 1.3 Ohm 이하, 0.8 Ohm 이상 1.2 Ohm 이하 또는 0.9 Ohm 이상 1.1 Ohm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 셀의 전기 저항은 약 0.6 Ohm 이상 0.8 Ohm 이하일 수 있다.
- [65]
- [66] 본 발명의 다른 일 구체례는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 전술한 구체례의 전기

화학소자용 분리막인 것을 제공한다. 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 케이스나 파우치에 삽입하고 밀봉하여 제조할 수 있다. 상기 케이스나 파우치를 밀봉하기 전 전해액을 주액하여 상기 전극 조립체를 상기 전해액으로 함침시킬 수 있다. 상기 케이스나 파우치의 형상은 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다.

- [67] 상기 양극 및 상기 음극은 각각의 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질이 도포 및 건조되어 코팅된 것일 수 있다. 상기 집전체는 전기화학소자에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극용 집전체는 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 음극용 집전체는 구리, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체는 금속 박판, 필름, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 등 다양한 형태일 수 있다.
- [68] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 양극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물(LiMn_2O_4 , LiMnO_2 등), 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [69] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), Si , SiO_x ($0 < x < 2$), SiC , Si 합금 등의 실리콘계 재료; $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [70] 상기 도전재는, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 탄소나노튜브, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는 것으로, 상기 흑연면이 열리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 이들 탄소 나노튜브는 분산액의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.
- [71] 상기 바인더 수지로는 전기화학소자의 전극에 통상적으로 사용되는 바인더 수지를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 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 acetatepropionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [72] 상기 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 해리될 것일 수 있다.

[73] 예를 들면, 상기 전해액은 EC/EMC의 중량 비율이 대략 3/7인 용매 또는 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트(DMC)의 중량 비율이 대략 20/5/75인 용매를 포함할 수 있으며, 상기 구체례에 따른 분리막의 치수 안정성이 극대화될 수 있다.

[74] 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다. 상기 전지는 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 단위셀을 포함하는 전지 모듈, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지 팩, 상기 전지 팩을 전원으로 포함하는 디바이스로 사용될 수 있다. 상기 디바이스로는 컴퓨터, 휴대폰, 파워 툴(power tool) 등의 소형 디바이스와, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등의 중대형 디바이스를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[75]

[76] 본 발명의 다른 일 구체례는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 상기 전기화학소자용 분리막에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[77] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 고분자 바인더로서 아크릴산계 바인더와 아크릴아미드계 바인더를 포함하고, 무기물 입자, 분산제 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리를 제조하고, 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포하고 건조하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 슬러리는 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자, 분산제 및 분산매를 먼저 혼합한 뒤, 아크릴산계 바인더를 첨가하여 아크릴아미드계 바인더와 아크릴산계 바인더의 응집 및 침전을 방지할 수 있다.

[78] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포하기 전에, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계는 고온에서 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결합력 저하를 방지하며, 전해질에 의하여 상기 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결합력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[79] 상기 코로나 방전 처리는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일 표면을 공기 중에서 0.1 kV 이상 10 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 예를 들면, 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 0.2 kV 이상 9 kV 이하, 0.3 kV 이상 8 kV 이하,

0.4 kV 이상 7 kV 이하, 0.5 kV 이상 6 kV 이하, 0.6 kV 이상 5 kV 이하, 0.7 kV 이상 4 kV 이하, 0.8 kV 이상 3 kV 이하, 0.9 kV 이상 2 kV 이하 또는 1.0 kV 이상 2 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 예를 들면 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 1.8 kV의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 코로나 방전 처리의 인가 전압을 조절함으로써, 상기 고분자 기재 표면에 적절한 수로 작용기를 형성하며, 상기 고분자 기재의 표면의 파손을 방지할 수 있다.

- [80] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포하여 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅은 바 코터, 와이어바 코터, 롤 코터, 스프레이 코터, 스펀 코터, 잉크젯 코터, 스크린 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터, 나이프 코터, 슬롯다이 코터, 핫멜트 코터, 콤파 코터, 다이렉트 미터링 코터 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들면 상기 코팅층을 형성하는 단계는 코팅 슬러리를 바 코터 또는 슬롯다이 코터를 이용하여 다공성 고분자 기재의 양면에 동시 코팅하는 것일 수 있다.
- [81] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포한 뒤 상기 코팅층을 건조 또는 가열하여 상기 코팅층 중에 포함된 분산매를 증발시키는 것일 수 있다. 상기 분산매 제거는 상기 코팅층 중에 포함된 고분자 바인더는 변형시키지 않으면서, 상기 코팅층 중에 포함된 분산매만을 증발시킬 수 있는 온도로 수행하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매 제거는 상기 코팅층을 미리 정해진 온도로 가열하되, 상기 코팅층 표면의 온도는 60°C를 초과하지 않도록 하는 것일 수 있다. 상기 조건으로 코팅층을 가열하는 경우, 열 에너지는 분산매를 가열하여 상변화시키는 데에 먼저 사용되고, 고분자 바인더를 변형시키는 데에는 사용되지 않을 수 있다.
- [82]
- [83] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [84] **실시예 1**
- [85] 코팅 슬러리의 준비
- [86] 상온(25°C)에서 250 mL의 Wide mouth round bottle에 물 67 mL에 아크릴아미드계 바인더(폴리아크릴아미드, Mw: 900,000) 5.4 g(고형분 함량 10%), 무기물 입자로 Al₂O₃ (입경: 500 nm) 30 g을 투입하고, 비드를 더 투입하고 상기 bottle을 흔들어 섞어주었다.
- [87] 상기 bottle에 아크릴산계 바인더(폴리아크릴산, Mw: 350,000) 2.1 g(고형분 함량 25%), 폴리아크릴산계 고분자 분산제 1.1 g(고형분 함량 42%)을 투입하고 웨이커로 2회 교반(총 2 시간)한 뒤, wetting agent 0.2 g(고형분 함량 100%)을 투입하고 웨이커로 15분 더 교반하여 슬러리를 제조하였다.

- [88] 상기 슬러리를 필터에 걸러 덩어리는 제거하고, 고형분 함량이 30%, pH 7.0인 코팅 슬러리를 제조하였다.
- [89] 다공성 고분자 기재의 준비
- [90] 다공성 고분자 기재로는 크기 20 cm × 30 cm, 두께 10 μm 인 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.
- [91] 분리막의 제조
- [92] 폴리에틸렌 필름에 바 코터를 이용하여 상기 코팅 슬러리를 양면 코팅하여, 각 코팅의 두께가 1.5 μm 인 코팅층을 형성하였다.
- [93] 코팅층이 형성된 폴리에틸렌 필름에 풍량을 인가하여, 분산매를 제거하는 과정을 5회 반복하여 전체 두께 13 μm 인 분리막을 제조하였다.
- [94] **비교예 1**
- [95] 코팅 슬러리 제조시 상기 실시예 1의 분산제와는 치환도가 상이한 폴리아크릴산계 고분자 분산제(고형분 함량 25%)를 사용하여 상기 코팅 슬러리의 pH를 2.5로 조절한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [96] **실시예 2**
- [97] 코팅 슬러리 제조시 아크릴아미드계 바인더로 폴리아크릴아미드(Mw: 400,000, 고형분 함량 15%)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [98] **비교예 2**
- [99] 코팅 슬러리 제조시 아크릴아미드계 바인더로 폴리아크릴아미드(Mw: 1,200,000, 고형분 함량 5%)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [100] **실시예 3**
- [101] 코팅 슬러리 제조시 폴리아크릴산 3 g(고형분 함량 25%) 및 폴리아크릴아미드 0.32 g(고형분 함량 10%)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [102] **실시예 4**
- [103] 코팅 슬러리 제조시 폴리아크릴산 1.3 g(고형분 함량 25%) 및 폴리아크릴아미드 7.6 g(고형분 함량 10%)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [104] **비교예 3**
- [105] 코팅 슬러리 제조시 폴리아크릴산 4.3 g(고형분 함량 25%)을 사용하고, 아크릴아미드계 바인더는 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [106] **비교예 4**

- [107] 코팅 슬러리 제조시 폴리아크릴아미드 11 g(고형분 함량 10%)을 사용하고, 아크릴산계 바인더는 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [108]
- [109] **실험예 1. 코팅 슬러리 물성에 따른 분리막의 물성 확인**
- [110] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제조한 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [111] Dry 상태 열 수축율 개선 확인
- [112] 실시예 및 비교예의 분리막을 각각 5 cm × 5 cm 크기의 시편으로 준비하였다. 200°C의 컨벡션 오븐에 30분 동안 보관한 후, [(최초 시편의 길이 - @200°C/0.5h 동안 보관 후 길이)/(최초 시편의 길이)] × 100 (%)에 따라 MD 방향 및 TD 방향의 열 수축율을 각각 계산하였다.
- [113] Wet 상태 열 수축율 개선 확인
- [114] 실시예 및 비교예의 분리막을 5 cm × 5 cm 크기의 시편으로 준비하고, 7 cm × 10 cm 크기의 알루미늄 파우치에 각각 삽입하였다. 상기 파우치에 하기 전해액을 1 g 주입하고, 파우치를 밀봉하였다.
- [115] 상기 전해액 1로는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)가 3/7의 중량 비율로 혼합된 용매에 대해, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 2 중량%, 및 리튬염 LiPF₆ 1 M을 포함하는 것을 사용하였다.
- [116] 상기 전해액 2로는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트(DMC)가 대략 20/5/75의 중량 비율로 혼합된 용매를 포함하는 것을 사용하였다. 상기 밀봉한 파우치를 135°C 컨벡션 오븐에 30분 동안 보관한 후 분리막을 꺼내어, [(최초 시편의 길이 - @135°C/0.5h 동안 보관 후 길이)/(최초 시편의 길이)] × 100 (%)에 따라 Machine Direction (MD) 및 Transverse Direction (TD) 열 수축율을 각각 계산하였다.
- [117] [표1]

	비교예 1	실시예 1
코팅 슬러리의 pH	2.5	7.0
PAA:PAM 중량비	5:5	5:5
분리막의 두께(μm)	13.0	13.0
Dry 상태 열 수축율@200°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	59/57	3/3
전해액 1에서Wet 상태 열 수축율@135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	18/18	6/5
전해액 2에서Wet 상태 열 수축율@135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	19/18	6/5

[118]

[119] 실험예 2. 아크릴아미드계 바인더의 분자량에 따른 분리막의 물성 확인

[120] 실시예 1 내지 2 및 비교예 2에 따라 제조한 분리막의 상태를 확인하고, 각 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 2에 나타내었다. 각 물성의 확인 방법은 앞선 실험예와 동일하다.

[121] [표2]

	비교예 2	실시예 1	실시예 2
PAM의 중량평균분자량	1,200,000	900,000	400,000
PAA:PAM 중량비	5:5	5:5	5:5
분리막의 두께(μm)	13.0	13.0	13.0
Dry 상태 열 수축율 @200°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	코팅 슬러리의 점도 증가(> 500 cps)로 인 해 코팅 불가	3/3	3/2
전해액 1에서 Wet 상태 열 수축율 @135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))		6/5	5/5
전해액 2에서 Wet 상태 열 수축율 @135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))		6/5	5/5

[122]

[123] 실험예 3. 아크릴산계 바인더와 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율에 따른 분리막의 물성 확인

[124] 실시예 1, 3, 4 및 비교예 3 내지 4에 따라 제조한 분리막의 상태를 확인하고, 각 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 3에 나타내었다. 각 물성의 확인 방법은 앞선 실험예와 동일하다.

[125] [표3]

	비교예 3	실시예 3	실시예 1	실시예 4	비교예 4
PAA:PAM 중량비	10:0	7:3	5:5	3:7	0:10
분리막의 두께(μm)	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
Dry 상태 열 수축율 @200°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	1/1	3/2	3/3	5/5	55/50
전해액 1에서 Wet 상 태 열 수축율 @135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	27/25	6/5	6/5	6/5	15/13

전해액 2에서Wet 상 태 열 수축율 @135°C/0.5h (MD(%)/TD(%))	18/20	6/5	6/5	5/5	14/12
---	-------	-----	-----	-----	-------

[126]

[127]

이상에서는 본 발명 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고,
상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하며,
상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 90 중량% 내지 96 중량%로 포함하며,
상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율은 3:7 내지 7:3인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량은 400,000 내지 1,000,000인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층은,
상기 아크릴산계 바인더, 상기 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자, 분산제 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리가 상기 다공성 고분자 기재에 코팅되어 형성되는 것이며,
상기 코팅 슬러리의 pH는 3 내지 9인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 아크릴산계 바인더는 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 아크릴아미드계 바인더는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, 에틸메타크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, N-부틸아크릴아미드 및 N-부틸메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 다공성 코팅층에서 상기 아크릴산계 바인더의 함량은 상기 아크릴아미드계 바인더의 함량 이상인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 7] 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서,
상기 분리막은
다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고,

상기 다공성 코팅층은 아크릴산계 바인더, 아크릴아미드계 바인더 및 무기물 입자를 포함하며,
 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 코팅층의 전체 중량에 대해 상기 무기물 입자를 90 중량% 내지 96 중량%로 포함하며,
 상기 아크릴산계 바인더와 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량 비율은 3:7 내지 7:3인, 전기화학소자.

- [청구항 8] 제7항에 있어서,
 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)의 중량비가 3/7로 혼합된 용매 또는 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)/디메틸카보네이트(DMC)의 중량비가 20/5/75로 혼합된 용매를 포함하는 전해액을 더 포함하는 전기화학소자.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
 상기 아크릴아미드계 바인더의 중량평균분자량은 400,000 내지 1,000,000인, 전기화학소자.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은,
 상기 아크릴산계 바인더, 상기 아크릴아미드계 바인더, 무기물 입자, 분산제 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리가 상기 다공성 고분자 기체에 코팅되어 형성되는 것이며,
 상기 코팅 슬러리의 pH는 3 내지 9인, 전기화학소자.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
 상기 아크릴산계 바인더는 아크릴산 및 메타크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 12] 제7항에 있어서,
 상기 아크릴아미드계 바인더는 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-에틸아크릴아미드, 에틸메타크릴아미드, N-프로필아크릴아미드, N-이소프로필아크릴아미드, N-이소프로필메타크릴아미드, N-부틸아크릴아미드 및 N-부틸메타크릴아미드로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함하는 것인, 전기화학소자.
- [청구항 13] 제7항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층에서 상기 아크릴산계 바인더의 함량은 상기 아크릴아미드계 바인더의 함량 이상인, 전기화학소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/000984

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 50/446 (2021.01)i; H01M 50/449 (2021.01)i; H01M 50/42 (2021.01)i; H01M 50/423 (2021.01)i; H01M 10/0569 (2010.01)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 50/446(2021.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/409(2021.01)		
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: 분리막(separator), 코팅(coating), 바인더(binder), 무기물 입자(inorganic particle), 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2368234 B1 (KMG INC.) 03 March 2022 (2022-03-03) See paragraph [0003] and claims 1, 6 and 10.	1-13
Y	KR 10-2019-0062924 A (SK IE TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 07 June 2019 (2019-06-07) See paragraphs [0039]-[0096] and claims 1 and 2.	1-13
Y	KR 10-2020-0111239 A (BYD COMPANY LIMITED) 28 September 2020 (2020-09-28) See paragraphs [0101]-[0103].	3,10
A	KR 10-2022-0026099 A (SK ON CO., LTD.) 04 March 2022 (2022-03-04) See entire document.	1-13
A	KR 10-2021-0114285 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 September 2021 (2021-09-23) See entire document.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 09 May 2024		Date of mailing of the international search report 09 May 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/000984

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2368234	B1	03 March 2022	None			
KR	10-2019-0062924	A	07 June 2019	CN	109841784	A	04 June 2019
				CN	109841784	B	10 March 2023
				DE	102018130080	A1	29 May 2019
				JP	2019-102453	A	24 June 2019
				JP	7285634	B2	02 June 2023
				KR	10-2414896	B1	01 July 2022
				US	10756322	B2	25 August 2020
				US	2019-0165349	A1	30 May 2019
KR	10-2020-0111239	A	28 September 2020	CN	110120485	A	13 August 2019
				CN	110120485	B	18 June 2021
				EP	3751639	A1	16 December 2020
				JP	2021-513206	A	20 May 2021
				JP	7085026	B2	15 June 2022
				US	11824225	B2	21 November 2023
				US	2021-0218113	A1	15 July 2021
				WO	2019-154275	A1	15 August 2019
KR	10-2022-0026099	A	04 March 2022	None			
KR	10-2021-0114285	A	23 September 2021	CN	113372772	A	10 September 2021
				KR	10-2580238	B1	19 September 2023
				US	2021-0288383	A1	16 September 2021

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/42(2021.01)i; H01M 50/423(2021.01)i; H01M 10/0569(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/446(2021.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/409(2021.01)		
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: 분리막(separator), 코팅(coating), 바인더(binder), 무기물 입자(inorganic particle), 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2368234 B1 (주식회사 케이엠지) 2022.03.03 단락 [3] 및 청구항 1,6,10 참조.	1-13
Y	KR 10-2019-0062924 A (에스케이아이이테크놀로지주식회사 등) 2019.06.07 단락 [39]-[96] 및 청구항 1,2 참조.	1-13
Y	KR 10-2020-0111239 A (비와이디 컴퍼니 리미티드) 2020.09.28 단락 [101]-[103] 참조.	3,10
A	KR 10-2022-0026099 A (에스케이온 주식회사) 2022.03.04 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2021-0114285 A (삼성에스디아이 주식회사) 2021.09.23 전체 문헌 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년05월09일(09.05.2024)	국제조사보고서 발송일 2024년05월09일(09.05.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김연경 전화번호 +82-42-481-3325	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2368234 B1	2022/03/03	없음	
KR 10-2019-0062924 A	2019/06/07	CN 109841784 A	2019/06/04
		CN 109841784 B	2023/03/10
		DE 102018130080 A1	2019/05/29
		JP 2019-102453 A	2019/06/24
		JP 7285634 B2	2023/06/02
		KR 10-2414896 B1	2022/07/01
		US 10756322 B2	2020/08/25
		US 2019-0165349 A1	2019/05/30
KR 10-2020-0111239 A	2020/09/28	CN 110120485 A	2019/08/13
		CN 110120485 B	2021/06/18
		EP 3751639 A1	2020/12/16
		JP 2021-513206 A	2021/05/20
		JP 7085026 B2	2022/06/15
		US 11824225 B2	2023/11/21
		US 2021-0218113 A1	2021/07/15
		WO 2019-154275 A1	2019/08/15
KR 10-2022-0026099 A	2022/03/04	없음	
KR 10-2021-0114285 A	2021/09/23	CN 113372772 A	2021/09/10
		KR 10-2580238 B1	2023/09/19
		US 2021-0288383 A1	2021/09/16