

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 5월 7일 (07.05.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/091537 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01G 11/52 (2013.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/014763
- (22) 국제출원일: 2019년 11월 1일 (01.11.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0133176 2018년 11월 1일 (01.11.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 권혜진 (KWON, Hye-Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성인혁 (SUNG, In-Hyouk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, 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 국내 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 제21조(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 same, the separator comprising: a porous polymer substrate having a plurality of pores; and a porous coating layer located on at least one surface of the porous polymer substrate, and comprising a plurality of inorganic particles, core-shell type polymer particles having a core part and a shell part encompassing the core part, and a binder polymer which is located on a part of the surfaces of the inorganic particles and the core-shell type polymer particles, or on the entire surfaces thereof, and which connects and fixes the inorganic particles and the core-shell type polymer particles, wherein the T_g of the core part is greater than the T_g of the shell part in the core-shell type polymer particles, the average T_g of the core-shell type polymer particles is $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, the ratio of the average diameter of the core-shell type polymer particles to the average diameter of the inorganic particles is 80-200%, and the ratio of the average diameter of the core part to the average diameter of the core-shell type polymer particles is 30-60%.

(57) 요약서: 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 위치하며, 다수의 무기물 입자, 코어부 및 상기 코어부를 감싸는 셸부를 갖는 코어-셸형 고분자 입자, 및 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 이고, 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이며, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 60%인 세퍼레이터, 및 이를 포함하는 전기화학 소자가 제시된다.

WO 2020/091537 A1

명세서

발명의 명칭: 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자 기술분야

- [1] 본 발명은 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 전극과의 접착력이 개선되고, 저항의 감소 효과가 우수한 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2018년 11월 1일에 출원된 한국출원 제10-2018-0133176호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 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 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 고분자 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 고분자 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 유기-무기 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.
- [8] 다만, 다공성 유기-무기 코팅층의 도입에 따라 세퍼레이터의 저항의 증가, 전극간의 접촉성의 저하 등의 문제가 생기는 바, 이에 대한 해결이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전극과의 접촉력이 개선되고, 저항의 감소 효과가 우수한 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 고분자 기재, 및
- [13] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 위치하며, 다수의 무기물 입자, 코어부 및 상기 코어부를 감싸는 셸부를 갖는 코어-셸형 고분자 입자, 및 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고,
- [14] 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고,
- [15] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 -5°C 내지 80°C 이고,
- [16] 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이며,
- [17] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 60%인 세퍼레이터이다.
- [18] 제2 구현예는, 제1 구현예에 있어서,
- [19] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부의 T_g 및 셸부의 T_g 차이가 10 내지 200°C 인 세퍼레이터이다.
- [20] 제3 구현예는, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [21] 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 190%인 세퍼레이터이다.
- [22] 제4 구현예는, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [23] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이

30% 내지 50%인 세퍼레이터이다.

- [24] 제5 구현예는, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [25] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부가 각각 독립적으로 스티렌계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 에스테르계 중합체, 올레핀계 중합체, 우레탄계 중합체; 스티렌계 유래 반복단위, 디엔계 유래 반복단위, 아크릴레이트계 유래 반복단위, 에스테르계 유래 반복단위, 올레핀계 유래 반복단위, 우레탄계 유래 반복단위, 또는 이들 중 2종 이상의 반복단위를 포함하는 고분자; 또는 이들 고분자 중 2 이상의 혼합물;을 포함하는 세퍼레이터이다.
- [26] 제6 구현예는, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [27] 상기 코어부 및 셸부가 각각 독립적으로 폴리스티렌, 스티렌부타디엔 공중합체, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리알킬(메타)아크릴레이트, 알킬아크릴레이트-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리플루오로알킬(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 클로로설포닐폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리포스파젠, 에폭시 수지, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무, 이소프렌 고무, 이소부틸렌-이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무, 폴리오가노실록산-폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무, 불소 고무, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 세퍼레이터이다.
- [28] 제7 구현예는, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [29] 상기 다공성 고분자 기체가 폴리올레핀계 다공성 고분자 기체인 세퍼레이터이다.
- [30] 제8 구현예는, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [31] 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리부닐메타아크릴레이트 (polybutylmethacrylate), 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), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 세퍼레이터이다.

- [32] 제9 구현에는, 제1 구현에 내지 제8 구현에 중 어느 한 구현에 있어서,
 [33] 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물인 세퍼레이터이다.

[34] 본 발명의 일 측면에 따르면 하기 구현예의 전기화학소자가 제공된다.

- [35] 제10 구현에는, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1 구현에 내지 제9 구현에 중 어느 한 구현예의 세퍼레이터인 전기화학소자이다.

- [36] 제11 구현에는, 제10 구현예에 있어서, 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 전기화학소자이다.

발명의 효과

- [37] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 무기물 입자와 함께 코어-셸형 고분자 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 도입하되, 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 -5°C 내지 80°C 이고, 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이며, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 60%이 되도록 제어함으로써, 우수한 전극과의 접착력을 보유하면서도, 분리막 저항의 문제가 감소되며, 코팅의 균일성도 확보할 수 있는 세퍼레이터를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 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.

- [39] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는, 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 위치하며, 다수의 무기물 입자, 코어부 및 상기 코어부를 감싸는 셸부를 갖는 코어-셸형 고분자 입자, 및 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 -5°C 내지 80°C 이고, 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이며, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30%

내지 60%이다.

[40] 종래의 수계 코팅 세퍼레이터에 있어서, 서퍼레이터와 전극간의 접착력 특성을 부여하기 위해 세퍼레이터의 코팅층에 수분산된 입자형 바인더를 적용하였고, 이때, 입자형 바인더의 T_g 가 세퍼레이터와 전극간의 라미네이션 처리 온도 보다 낮을수록 입자형 바인더의 변형이 커져서 전극접착력이 향상될 수 있었다. 하지만, 이러한 입자형 고분자 수지가 낮은 T_g 를 가지게 되면, 입자형 바인더의 변형이 지나치게 커져서 입자형 바인더의 표면적이 작아지고, 그 결과 세퍼레이터와 전극간의 접착력이 저하되고, 표면 필름화 현상으로 저항이 상승하는 문제가 여전히 있었다.

[41] 이러한 문제점을 해결하고자, 본 발명의 발명자들은, 상기 세퍼레이터의 코팅층에 도입되는 입자형 바인더는 세퍼레이터와 전극간의 접착력 향상을 위해, 세퍼레이터와 전극간의 라미네이션 처리 온도에서는 변형이 용이하게 되어야 하나, 동시에 세퍼레이터의 저항을 최소화하기 위해서는 상기 입자형 바인더의 변형 정도가 최소화되도록 제어될 것이 필요하다는 점을 착안하였다. 그 결과, 세퍼레이터와 전극간의 접착력을 향상시키고, 저항을 최소화하기 위해서 입자형 바인더는 코어-셸(core-shell)형 고분자 입자로서 코어와 셸의 열적 성질, 특히 유리전이온도, T_g 를 조절하는 것을 안출하게 되었다.

[42] 에컨대 폴리스티렌 분자와 같은 고분자는 상온에서는 고체상이고, 그 결과, 이러한 고분자는 상온에서는 유리상으로 약하다. 고분자 온도를 높여가면서 폴리스티렌 고분자를 관찰할 경우, 어느 특정한 온도에서 동결되어 있는 분자 주쇄가 브라운 운동(분자내의 결합의 회전에 의한 분자내 운동, 분자전체가 그 위치를 바꿀만큼 크게 움직이지는 않는다.)을 시작하고, 그 결과 비유적 급증하는 동시에 성상이 고무상으로 변한다. 이러한 상태의 변화, 즉 유리상에서 고무상으로의 변화를 유리전이라고 하며, 이러한 상태의 변화가 일어나는 온도를 유리전이온도, T_g (T 는 Temperature, g 는 glass의 머릿글자)라고 한다. 이 온도를 전후로 하여서 고분자의 재료는 굳고 약하고, 또는 연하여지기 때문에 T_g 는 고분자 물성 중에서 중요하게 여겨지고 있다. 또한 브라운 운동이 시작한 온도, 즉 T_g 에서 기계적 강도, 치수 정도 등이 변화하기 때문에 기계부품에 수지를 쓸 경우에는 그 사용 조건과 T_g 에 주의하지 않으면 안 된다. 고분자의 종류에 따른 T_g 의 차이는 고분자의 구조나 조성의 차이에 기인한다.

[43] 2 이상의 반복단위를 갖는 공중합체의 T_g 는 공중합체를 구성하는 반복단위들의 조성에 의해서 변화한다. 각 반복단위의 단독 중합체의 T_g 값을 각 반복단위의 조성비, 즉 몰비를 조절함으로써, 공중합체의 T_g 를 결정할 수 있다.

[44] 즉, A 단량체 단독 중합체의 T_g 가 $a^{\circ}\text{C}$ 이고, B 단량체 단독 중합체의 T_g 가 $b^{\circ}\text{C}$ 인 경우, A 단량체 유래 반복단위 및 B 단량체 유래 반복단위의 몰비가 $x:y$ 인 공중합체의 T_g 는 다음 식에 의해 결정될 수 있다.

[45] 몰비가 $x:y$ 인 공중합체의 $T_g = [ax + by]/[x + y]$

[46] 예를 들어, A 단량체의 단독 중합체의 T_g 가 -50°C 이고, B 단량체의 단독

중합체의 T_g 가 110°C 인 경우, A 단량체 유래 반복단위 및 B 단량체 유래 반복단위의 몰비가 1:1인 공중합체의 T_g 는 30°C 가 될 수 있고, 한편 A 단량체 유래 반복단위 및 B 단량체 유래 반복단위의 몰비가 2:1인 공중합체의 T_g 는 약 3.3°C 가 될 수 있다.

- [47] 본 발명에서는 다공성 고분자 기재 상에, 코어부 및 상기 코어부를 감싸는 셸부를 갖는 코어-셸형 고분자 입자, 및 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비한다.
- [48] 이때, 상기 코어-셸형 고분자 입자에서 상기 코어부의 T_g 가 상기 셸부의 T_g 보다 크다. 상기 코어-셸형 고분자 입자에서 상기 코어부의 T_g 가 상기 셸부의 T_g 보다 크게 되면, 즉, 세퍼레이터와 전극간의 접착력 향상을 위해 상기 코어-셸형 고분자 입자의 표면부에 위치한 셸부의 T_g 를 낮추더라도, 코어부의 T_g 가 높기 때문에 입자의 형태를 유지할 수 있어 분리막의 저항이 상승하지 않게 된다. 따라서, 저항 상승을 최소화하고, 나아가 전극 접착력을 증가시킬 수 있다.
- [49] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부의 T_g 및 셸부의 T_g 차이가 10 내지 200°C , 또는 15 내지 180°C , 또는 20 내지 160°C , 또는 20 내지 80°C 일 수 있다.
- [50] 또한, 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 80% 내지 190%, 또는 84% 내지 188% 일 수 있다. 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%인 경우에, 분리막 표면에 입자형 바인더가 분포할 수 있어, 전극과 분리막이 접촉되는 유리한 효과를 발휘할 수 있다.
- [51] 상기 평균 직경(D50)은 직경 분포의 50% 기준에서의 직경으로 정의할 수 있다. 본 발명에 있어서 코어-셸형 고분자 입자 및 무기물 입자의 평균 직경(D50)은 예를 들어, 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, SEM) 또는 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 등을 이용한 전자 현미경 관찰이나, 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정시, 보다 구체적으로는, 코어-셸형 고분자 입자 또는 무기물 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 직경 분포의 50% 기준에서의 평균 입자 직경(D50)을 산출할 수 있다.
- [52] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 -5°C 내지 80°C 이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, -2 내지 78.8°C , 또는 0 내지 70°C 일 수 있다. 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 는 상기 코어-셸형 고분자 입자를 구성하는 코어부의 T_g 와 셸부의 T_g 의 평균값을 의미한다.

- [53] 구체적으로, 코어부와 셸부의 평균 T_g 는 하기 식으로 계산할 수 있다.
- [54] 코어부와 셸부의 평균 $T_g = (\text{코어부 } T_g) X (\text{코어부 평균 직경 비율}(\%)) + (\text{셸부 } T_g) X (100 - \text{코어부 평균 직경 비율}(\%))$
- [55] 여기서, 코어부 평균 직경 비율(%)은 코어-셸형 고분자 입자의 전체 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율(%)를 의미한다.
- [56] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 이러한 범위를 만족하는 경우에 전극과 세퍼레이터의 라미네이션시 코어-셸형 고분자 입자의 형태가 유지되면서 접착력을 확보할 수 있다.
- [57] 본 명세서에서 T_g 는 시차주사열량 측정기(DSC)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [58] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부에 포함되는 고분자는 동일하거나 상이할 수 있고, 전술한 T_g 조건을 만족하는 것이라면 종류에 제한되지 않을 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부에 포함되는 고분자는 동일하거나 상이할 수 있고, 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크다는 조건을 만족하는 것이라면 종류에 제한되지 않는다. 예를 들면, 상기 코어부 및 셸부에 포함되는 고분자는 각각 독립적으로 스티렌계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 에스테르계 중합체, 올레핀계 중합체, 우레탄계 중합체; 스티렌계 유래 반복단위, 디엔계 유래 반복단위, 아크릴레이트계 유래 반복단위, 에스테르계 유래 반복단위, 올레핀계 유래 반복단위, 우레탄계 유래 반복단위, 또는 이들 중 2종 이상의 반복단위를 포함하는 고분자; 또는 이들 고분자 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 폴리스티렌, 스티렌부타디엔 공중합체, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리알킬(메타)아크릴레이트, 알킬아크릴레이트-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리플루오로알킬(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 클로로설폰화폴리에틸렌, 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리포스파젠, 에폭시 수지, 이들의 공중합체, 이들의 유도체, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서 알킬은 예를 들어 C1 내지 C30 알킬, C1 내지 C15 알킬, C1 내지 C10 알킬, 또는 C1 내지 C5 알킬일 수 있다. 이때, 상기 알킬아크릴레이트-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체의 예로는 2-에틸헥실아크릴레이트-메틸메타아크릴레이트 공중합체 등이 있을 수 있으며, 여기에 제한되지 않는다.
- [60] 상기 코어부에 포함되는 고분자와 셸부에 포함되는 고분자는 일 예로 고무질 중합체일 수 있으며, 예를 들어 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무, 이소프렌 고무, 이소부틸렌-이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무, 에틸렌-프로필렌-디엔 고무,

폴리오가노실록산-폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무, 불소 고무, 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [61] 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 60%이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 30 내지 50%, 또는 40% 내지 48%일 수 있다. 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 세퍼레이터와 전극간의 라미네이션 공정 후 저항 증가율이 작은 유리한 효과를 발휘할 수 있다.
- [62] 본 발명에서, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경, 무기물 입자의 평균 직경, 및 코어부의 평균 직경은 입자 사이즈 측정기기(말변社 레이저 입도분석기)를 사용하여 측정하고, 예를 들어, 코어 합성 후 코어부의 평균 직경을 측정하고, 셸까지 합성 후 전체 입자의 평균 직경을 측정할 수 있다.
- [63] 상기 다공성 고분자 기재는, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.
- [64] 상기 다공성 고분자 필름 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀으로 이루어진 다공성 고분자 필름일 수 있으며, 이러한 폴리올레핀 다공성 고분자 필름 기재는 예를 들어 80 내지 130 °C의 온도에서 섯다운 기능을 발현한다.
- [65] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들의 2종 이상 혼합하여 고분자로 형성할 수 있다.
- [66] 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.
- [67] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 기재 및 다공성 부직포 기재는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.
- [68] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 100 μm , 더욱 상세하게는 5 내지 50 μm 이고, 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지

95%인 것이 바람직하다.

- [69] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층 형성에 사용되는 바인더 고분자로는 당 업계에서 다공성 코팅층 형성에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 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 기여한다.
- [70] 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.
- [71] 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 힐더브렌드 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. 상기 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.
- [72] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리부닐메타아크릴레이트 (polybutylmethacrylate), 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.
- [73] 상기 코어-셸형 고분자 입자 및 무기물 입자의 중량비가 50:50 내지 85:15, 또는 60:40 내지 80:20일 수 있다. 상기 중량비가 이러한 범위를 만족하는 경우에, 전극 접착력을 확보하면서 저항을 낮출 수 있다.
- [74] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 예를 들어 50:50 내지 99:1, 상세하게는 70:30 내지 95:5이다. 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.
- [75] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [76] 본 발명에서는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 유전율 상수가 5 이상 상세하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [77] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 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), $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , $\text{AlO}(\text{OH})$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [78] 본원 명세서에서 '리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자'는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 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 (LiAlTiP) $_x\text{O}_y$ 계열 글래스(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 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [79] 상기 다공성 코팅층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상세하게는 1 내지 10 μm , 더욱 상세하게는 1.5 내지 6 μm 이고, 상기 다공성 코팅층의 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 35 내지 65%인 것이 바람직하다.
- [80] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 유기계 슬러리를 이용한 유기계 코팅층 또는 수계 슬러리를 이용한 수계 코팅층일 수 있고, 이 중 수계 코팅층의 경우 박막 코팅에 유리하고 분리막의 저항이 감소된다는 면에서 더

유리할 수 있다.

- [81] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터의 제조방법은 다음과 같다.
- [82] 먼저, 다공성 코팅층을 형성하기 위하여, 바인더 고분자를 용매에 용해시킨 다음 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자를 첨가하고 이를 분산시켜 다공성 코팅층 형성용 조성물을 제조할 수 있다. 무기물 입자들은 미리 소정의 평균입경을 갖도록 과쇄된 상태에서 첨가할 수 있으며, 또는 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자를 첨가한 후 무기물 입자를 불밀법 등을 이용하여 소정의 평균입경을 갖도록 제어하면서 과쇄하여 분산시킬 수도 있다.
- [83] 상기 코어-셸형 고분자 입자는 유화중합 (emulsion polymerization), 현탁중합 (suspension polymerization), 괴상중합 (massive polymerization), 용액중합 (solution polymerization), 또는 벌크중합 (bulk polymerization) 등 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있으며, 일 예로 유화중합 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [84] 상기 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 다공성 고분자 기체에 코팅하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 슬랏 코팅이나 딥 코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 슬랏 코팅은 슬랏 다이를 통해 공급된 조성물이 기체의 전면에 도포되는 방식으로 정량 펌프에서 공급되는 유량에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하다. 또한 딥 코팅은 조성물이 들어있는 탱크에 기체를 담그어 코팅하는 방법으로, 조성물의 농도 및 조성물 탱크에서 기체를 꺼내는 속도에 따라 코팅층 두께의 조절이 가능하며 보다 정확한 코팅 두께 제어를 위해 침지 후 메이어바 등을 통해 후계량할 수 있다.
- [85] 이렇게 다공성 코팅층 형성용 조성물이 코팅된 다공성 고분자 기체를 오븐과 같은 건조기를 이용하여 건조함으로써 다공성 고분자 기체의 적어도 일면 상에 형성된 다공성 코팅층을 형성하게 된다.
- [86] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서 상기 다공성 코팅층의 바인더는 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더가 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정)시킬 수 있으며, 또한 상기 바인더에 의해 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자와 다공성 고분자 기체가 결합된 상태를 유지할 수 있다. 상기 다공성 코팅층의 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태에서 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)을 형성할 수 있고, 이때 인터스티셜 볼륨은 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자들에 의한 충전 구조(closed packed or densely packed)에서 실질적으로 접촉하는 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자들에 의해 한정되는 공간을 의미한다. 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈 공간이 되어 다공성 코팅층의 기공을 형성할 수 있다.
- [87] 이때 사용되는 용매의 비제한적인 예로는 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈,

메틸에틸케톤, 시클로헥산, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 프로판올 및 물 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물이 있을 수 있다.

[88] 상기 다공성 코팅층 형성용 조성물을 상기 다공성 고분자 기재에 코팅한 후에, 90 내지 180°C, 더 상세하게는 100 내지 150°C에서 건조하여 용매를 제거할 수 있다.

[89] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터가 전술한 본 발명의 일 구현예에 따른 세퍼레이터이다.

[90] 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.

[91] 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.

[92] 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 B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)₃⁻와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (γ-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

- [93] 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.
- [94] 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.
- [95]
- [96] 실시예 1
- [97] 바인더 고분자로서 카르복실 메틸 셀룰로오스(CMC)를 용매인 물에 첨가하여 40°C에서 약 3 시간 교반하여 바인더 고분자 용액을 준비하였다. 제조된 바인더 고분자 용액에 무기물 입자인 평균입경 500 nm 알루미늄(Al_2O_3)입자 및 코어-셸형 고분자 입자를 첨가하고, 분산하여 다공성 코팅층용 슬러리를 제조하였다.
- [98] 이때, 코어-셸형 고분자 입자, 무기물 입자, 및 바인더 고분자의 중량비는 70:29:1 (코어-셸형 고분자 입자: 무기물 입자: 바인더 고분자)이었다. 또한 코어-셸형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셸부를 포함하였다. 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부의 T_g 및 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 및 직경은 하기 표 1에 나타내었다.
- [99] 전술한 바와 같이, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부의 T_g 는 각 코어부 및 셸부를 구성하는 고분자의 T_g 에 해당되고, 코어부 및 셸부를 구성하는 고분자가 2 이상의 반복단위를 갖는 공중합체인 경우에는 각 반복단위의 단독 중합체의 T_g 값을 각 반복단위의 조성비, 즉 몰비를 조절함으로써, 공중합체의 T_g 를 결정하였다.
- [100] 즉, A 단량체 단독 중합체의 T_g 가 $a^\circ C$ 이고, B 단량체 단독 중합체의 T_g 가 $b^\circ C$ 인 경우, A 단량체 유래 반복단위 및 B 단량체 유래 반복단위의 몰비가 $x:y$ 인 공중합체의 T_g 는 다음 식에 의해 결정될 수 있다.
- [101] 몰비가 $x:y$ 인 공중합체의 $T_g = [ax + by]/[x + y]$
- [102] 사용된 2-에틸헥실아크릴레이트 단독 중합체의 T_g 가 $-52.5^\circ C$ 이고, 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체의 T_g 는 $115^\circ C$ 이었다.
- [103] 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법으로, 두께 $9\mu m$ 인 폴리에틸렌 다공성 막(저항 $0.66\ ohm$, 통기도 $142\ sec/100cc$)의 양면에 코팅하고, $100^\circ C$ 의 조건으로 오븐에서 건조하여서, 양면에 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터를 제조하였다. 이때, 다공성 코팅층의 전체 두께는 $6\ \mu m$ 이었다.
- [104]

[105] 실시예 2

[106] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 코어부 및 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[107]

[108] 실시예 3

[109] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[110]

[111] 실시예 4

[112] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[113]

[114] 실시예 5

[115] 코어-셀형 고분자 입자는 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[116]

[117] 실시예 6

[118] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[119]

[120] 실시예 7

[121] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[122]

[123] 실시예 8

[124] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[125]

[126] 실시예 9

[127] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[128]

[129] 비교예 1

[130] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[131]

[132] 비교예 2

[133] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 코어부 및 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[134]

[135] 비교예 3

[136] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[137]

[138] 비교예 4

[139] 코어-셀형 고분자 입자는 메틸메타아크릴레이트 단독 중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[140]

[141] 비교예 5

[142] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[143]

[144] 비교예 6

[145] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 1에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[146]

[147] 비교예 7

[148] 코어-셀형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셀부를 포함하고, 상기 코어-셀형 고분자 입자의 코어부 및 셀부의 T_g , 상기 코어-셀형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[149]

[150] 비교예 8

[151] 코어-셸형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셸부를 포함하고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부의 T_g , 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[152]

[153] 비교예 9

[154] 코어-셸형 고분자 입자는 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 코어부 및 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 셸부를 포함하고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부의 T_g , 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g , 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[155]

[156] 비교예 10

[157] 코어-셸형 고분자 입자 대신에 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 단일 입자를 사용하고, 상기 단일 입자의 평균 T_g 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[158]

[159] 비교예 11

[160] 코어-셸형 고분자 입자 대신에 2-에틸헥실아크릴레이트와 메틸메타아크릴레이트의 공중합체로 이루어진 단일 입자를 사용하고, 상기 단일 입자의 평균 T_g 및 입경은 하기 표 2에 기재되어 있는 값인 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[161]

[162] 평가 결과

[163] 전술한 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 6의 세퍼레이터에 대해서, 코어-셸형 고분자 입자의 유리전이온도(T_g), 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경, 세퍼레이터-애노드 접착력 (gf/25mm), 저항을 각각 평가하여 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 전술한 실시예 8 내지 9, 및 비교예 7 내지 11의 세퍼레이터에 대해서, 유리전이온도(T_g)세퍼레이터-애노드 접착력 (gf/25mm), 전극(애노드)과 세퍼레이터 라미네이션 후 저항 증가율(%)을 각각 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

[164]

[165] 이들의 구체적인 평가방법은 하기와 같다.

- [166] (1) 코어-셸형 고분자 입자의 유리전이온도(T_g) 및 평균 직경의 측정
 [167] DSC(TA Instrument) 장비를 이용하여 유리전이온도(T_g)를 측정하였다.
 [168] 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)으로 관찰하여 측정하였다.
 [169] 코어부와 셸부의 평균 T_g 는 하기 식으로 계산하였다.
 [170] 코어부와 셸부의 평균 $T_g = (\text{코어부 } T_g) \times (\text{코어부 직경 비율}(\%)) + (\text{셸부 } T_g) \times (100 - \text{코어부 직경 비율}(\%))$
 [171] 하기 표 1 및 2에서 셸부 평균 직경은 전체 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경에서 코어부 평균 직경을 제외한 값으로 정의하였다.
 [172] 코어부 직경 비율(%)은 전체 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부 평균 직경의 비율(%)로 계산하였다.
 [173] 또한, 상기 무기물 입자의 평균 직경(b) 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경(a)의 비율(%)은 하가 표 1 및 2에서 a/b로 나타내었다.
 [174]
 [175] (2)세퍼레이터-애노드 접착력 (gf/25mm) 평가
 [176] 활물질[천연흑연 및 인조흑연(중량비 5:5)], 도전재[super P], 바인더[폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)]를 92:2:6의 중량비로 혼합하고 물에 분산시킨 후 구리 호일에 코팅하여 애노드를 제조하고, 25mm X 70mm 크기로 재단하여 준비하였다.
 [177] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 11에서 제조된 세퍼레이터를 25mm X 70mm 크기로 재단하여 준비하였다.
 [178] 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 90°C의 8MPa의 압력으로 1초 동안 가열하였다.
 [179] 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.
 [180]
 [181] (3) 세퍼레이터의 저항
 [182] 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 11에서 제조된 세퍼레이터를 전해액에 함침시켰을 때의 저항값으로, 1M LiPF₆-에틸렌 카보네이트/에틸메틸 카보네이트(중량비 3:7) 전해액을 이용하여 25°C에서 교류법으로 측정하였다.
 [183]
 [184] (4) 전극(애노드)과 세퍼레이터의 라미네이션 후의 저항 증가율
 [185] 활물질[천연흑연 및 인조흑연(중량비 5:5)], 도전재[super P], 바인더[폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)]를 92:2:6의 중량비로 혼합하고 물에 분산시킨 후 구리 호일에 코팅하여 애노드를 제조하고, 25mm X 70mm 크기로 재단하여 준비하였다.

[186] 실시예 8 내지 9 및 비교예 7 내지 11에서 제조된 세퍼레이터와 상기 제조된 전극(애노드)를 평판 프레스기의 조건 90°C의 8.5MPa의 압력으로 1초 동안 가열한 후 라미네이션된 세퍼레이터와 애노드의 저항을 측정하였으며, 상기 (2) 항목에서 측정된 세퍼레이터 단독 저항과 비교하여 증가율을 계산하였다.

[187] 저항 증가율(%) = [(라미네이션된 세퍼레이터와 애노드의 저항) - (세퍼레이터의 저항)] / (세퍼레이터의 저항) X 100

[188]

[189]

[표1]

	코어-셸형 고분자 입자의 T _g (°C)				코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경(nm)				무기 물 입자 의 평균 직경(b)(nm)	a/b(%)	세퍼레 이터-애 노드 접착력 (gf/25m m)	저항 (Ω)
	코어 부T _g	셸 부 T _g	평 균T _g	코어 부-셸 부 T _g 차이	코어 부평 균직 경	셸 부 평 균 직 경	코 어- 셸 형 고 분 자 입 자 의 평 균 직 경(a)	코어 부 직 경 비율(%)				
실시예 1	50	-50	-2	100	235	250	485	48	500	97	145	1.24
실시예 2	110	-50	26. 8	160	235	250	485	48	500	97	152	0.97
실시예 3	50	10	29. 2	40	235	250	485	48	500	97	113	1.17
실시예 4	70	30	49. 2	40	235	250	485	48	500	97	86	1.06
실시예 5	110	50	78. 8	60	235	250	485	48	500	97	55	0.88
실시예 6	50	-50	-2	100	220	220	420	48	500	84	97	1.03
실시예 7	50	-50	-2	100	225	245	470	48	250	188	192	1.28
비교예 1	-40	-50	-45. 2	10	235	250	485	48	500	97	187	4.37
비교예	-50	110	33.	-160	235	250	485	48	500	97	15	2.03

2			2									
비교예 3	50	110	81. 2	-60	235	250	485	48	500	97	8	0.65
비교예 4	110	70	89. 2	60	235	250	485	48	500	97	25	0.76
비교예 5	50	-50	-2	100	170	180	350	48	500	70	46	0.76
비교예 6	50	-50	-2	100	265	285	550	48	250	220	199	1.69

[190]

[표2]

	코어-셀형 고분자 입자의 Tg(°C)				코어-셀형 고분자 입자의 평균 직경(nm)				무기물 입자의 평균 직경 (b)(nm)	a/b(%)	세퍼레이터-애노드 접착력 (gf/25mm)	저항 (Ω)	애노드와 세퍼레이터 라미네이션 후 저항 증가율(%)
	코어부 T _g	셀부 T _g	평균 T _g	코어부-셀부 T _g 차이	코어부 평균 직경	셀부 평균 직경	코어-셀형 고분자 입자의 평균 직경 (a)	코어부 직경 비율 (%)					
실시예 8	50	30	38	20	200	300	500	40	500	100	86	0.99	75
실시예 9	50	30	39.4	20	250	278	528	47	500	105.6	92	1.00	50
비교예 7	50	30	34	20	100	400	500	20	500	100	84	1.00	180
비교예 8	50	30	42.2	20	300	194	494	61	500	98.8	89	1.00	105
비교예 9	50	30	42.8	20	350	193	543	64	500	108.6	86	1.01	125
비교예 10	30 (단일 입자)				-	-	485	0	500	97	82	1.12	232
비교예 11	50 (단일 입자)				-	-	458	0	500	91.6	61	0.87	86

- [191] 상기 표 1 및 2를 참조하면, 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 0°C 내지 80°C 인 조건을 동시에 만족하는 코어-셸형 고분자 입자를 채용한 실시예 1 내지 9의 세퍼레이터가, 단일 입자를 채용하거나, 코어-셸형 고분자 입자라고 하더라도 이들 중 적어도 하나의 조건을 만족하지 않는 비교예 1 내지 11의 세퍼레이터와 비교하여, 전극과의 접착력이 개선되고, 세퍼레이터 자체의 저항과, 애노드와 세퍼레이터의 라미네이션 이후의 저항도 감소되는 탁월한 효과를 발휘하는 것을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및
 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 위치하며, 다수의 무기물 입자, 코어부 및 상기 코어부를 감싸는 셸부를 갖는 코어-셸형 고분자 입자, 및 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 및 코어-셸형 고분자 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 코어-셸형 고분자 입자가 코어부의 T_g 가 셸부의 T_g 보다 크고, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 T_g 가 -5°C 내지 80°C 이고, 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 200%이며, 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 60%인 세퍼레이터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부의 T_g 및 셸부의 T_g 차이가 10 내지 200°C 인 세퍼레이터.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 무기물 입자의 평균 직경 대비 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경의 비율이 80% 내지 190%인 세퍼레이터.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 코어-셸형 고분자 입자의 평균 직경 대비 코어부의 평균 직경의 비율이 30% 내지 50%인 세퍼레이터.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 코어-셸형 고분자 입자의 코어부 및 셸부가 각각 독립적으로 스티렌계 중합체, 디엔계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 에스테르계 중합체, 올레핀계 중합체, 우레탄계 중합체; 스티렌계 유래 반복단위, 디엔계 유래 반복단위, 아크릴레이트계 유래 반복단위, 에스테르계 유래 반복단위, 올레핀계 유래 반복단위, 우레탄계 유래 반복단위, 또는 이들 중 2종 이상의 반복단위를 포함하는 고분자; 또는 이들 고분자 중 2 이상의 혼합물;을 포함하는 세퍼레이터.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 코어부 및 셸부가 각각 독립적으로 폴리스티렌, 스티렌부타디엔 공중합체, 에틸렌프로필렌디엔 공중합체, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리알킬(메타)아크릴레이트, 알킬아크릴레이트-알킬(메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리플루오로알킬(메타)아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에스테르, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체,

폴리테트라플루오로에틸렌, 클로로설폰화폴리에틸렌,
 폴리에틸렌옥시드, 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘,
 폴리포스파젠, 에폭시 수지, 부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무,
 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴 고무,
 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무,
 이소프렌 고무, 이소부틸렌-이소프렌 고무, 에틸렌-프로필렌 고무,
 에틸렌-프로필렌-디엔 고무,
 폴리오가노실록산-폴리알킬(메타)아크릴레이트 고무, 불소 고무, 또는
 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함하는 세퍼레이터.

[청구항 7]

제1항에 있어서,
 상기 다공성 고분자 기체가 폴리올레핀계 다공성 고분자 기체인
 세퍼레이터.

[청구항 8]

제1항에 있어서,
 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴
 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene
 fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴
 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene
 fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트
 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate),
 폴리부닐메타아크릴레이트 (polybutylmethacrylate), 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), 카르복실
 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 또는 이들 중 2종 이상의
 혼합물인 세퍼레이터.

[청구항 9]

제1항에 있어서,
 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달
 능력을 갖는 무기물 입자, 또는 이들의 혼합물인 세퍼레이터.

[청구항 10]

캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를
 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제9항
 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 전기화학소자.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 전기화학소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/014763

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01G 11/52(2013.01)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 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 2/02; H01G 11/52

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, porous polymer substrate, inorganic particle, core-shell type, binder polymer, Tg(glass transition temperature)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2013-0022395 A (LG CHEM, LTD.) 06 March 2013 See claims 1, 8, 14, 16, 19, 21, 22; paragraphs [0096], [0112], [0114].	1-11
Y	KR 10-2018-0003177 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 January 2018 See claims 1-3, 12, 15; paragraphs [0020]-[0047].	1-11
A	KR 10-2017-0032722 A (LG CHEM, LTD.) 23 March 2017 See claims 1, 3-8, 10-14; paragraphs [0035]-[0051].	1-11
A	KR 10-2014-0106301 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 September 2014 See claims 1-20.	1-11
A	WO 2015-005151 A1 (ZEON CORPORATION) 15 January 2015 See the entire document.	1-11



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

21 FEBRUARY 2020 (21.02.2020)

Date of mailing of the international search report

21 FEBRUARY 2020 (21.02.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/014763

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2013-0022395 A	06/03/2013	CN 103718336 A	09/04/2014		
		CN 103718336 B	17/05/2017		
		EP 2750220 A2	02/07/2014		
		EP 2750220 A4	01/04/2015		
		EP 2750220 B1	22/02/2017		
		JP 2014-524114 A	18/09/2014		
		JP 5892713 B2	23/03/2016		
		KR 10-1389022 B1	25/04/2014		
		US 2014-0120402 A1	01/05/2014		
		US 9083036 B2	14/07/2015		
		WO 2013-028046 A2	28/02/2013		
		WO 2013-028046 A3	10/05/2013		
		KR 10-2018-0003177 A	09/01/2018	KR 10-2005869 B1	31/07/2019
				WO 2018-004277 A1	04/01/2018
KR 10-2017-0032722 A	23/03/2017	None			
KR 10-2014-0106301 A	03/09/2014	KR 10-1805543 B1	07/12/2017		
		KR 10-1805544 B1	10/01/2018		
		KR 10-1814736 B1	30/01/2018		
		KR 10-2014-0112278 A	23/09/2014		
		KR 10-2014-0112280 A	23/09/2014		
		KR 10-2014-0112281 A	23/09/2014		
		KR 10-2014-0112282 A	23/09/2014		
		US 2014-0239239 A1	28/08/2014		
		US 9570751 B2	14/02/2017		
		WO 2015-005151 A1	15/01/2015	CN 105283979 A	27/01/2016
CN 105283979 B	29/08/2017				
EP 3021380 A1	18/05/2016				
EP 3021380 A4	11/01/2017				
EP 3021380 B1	18/04/2018				
HU E039423 T2	28/12/2018				
JP 6436079 B2	12/12/2018				
KR 10-2016-0030112 A	16/03/2016				
PL 3021380 T3	28/09/2018				
US 10283748 B2	07/05/2019				
US 2016-0141575 A1	19/05/2016				
WO 2015-005151 A1	02/03/2017				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 2/16(2006.01)i, H01G 11/52(2013.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 2/02; H01G 11/52

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: 세퍼레이터(separator), 다공성 고분자 기재(porous polymer substrate), 무기물 입자(inorganic particle), 코어-셸형(core-shell type), 바인더 고분자(binder polymer), Tg(glass transition temperature)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2013-0022395 A (주식회사 엘지화학) 2013.03.06 청구항 1, 8, 14, 16, 19, 21, 22; 단락 [0096], [0112], [0114]	1-11
Y	KR 10-2018-0003177 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.01.09 청구항 1-3, 12, 15; 단락 [0020]-[0047]	1-11
A	KR 10-2017-0032722 A (주식회사 엘지화학) 2017.03.23 청구항 1, 3-8, 10-14; 단락 [0035]-[0051]	1-11
A	KR 10-2014-0106301 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.09.03 청구항 1-20	1-11
A	WO 2015-005151 A1 (ZEON CORPORATION) 2015.01.15 전체 문헌	1-11

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
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “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
 “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 2020년 02월 21일 (21.02.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 02월 21일 (21.02.2020)
--	---

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 10-2013-0022395 A	2013/03/06	CN 103718336 A	2014/04/09		
		CN 103718336 B	2017/05/17		
		EP 2750220 A2	2014/07/02		
		EP 2750220 A4	2015/04/01		
		EP 2750220 B1	2017/02/22		
		JP 2014-524114 A	2014/09/18		
		JP 5892713 B2	2016/03/23		
		KR 10-1389022 B1	2014/04/25		
		US 2014-0120402 A1	2014/05/01		
		US 9083036 B2	2015/07/14		
		WO 2013-028046 A2	2013/02/28		
		WO 2013-028046 A3	2013/05/10		
		KR 10-2018-0003177 A	2018/01/09	KR 10-2005869 B1	2019/07/31
				WO 2018-004277 A1	2018/01/04
KR 10-2017-0032722 A	2017/03/23	없음			
KR 10-2014-0106301 A	2014/09/03	KR 10-1805543 B1	2017/12/07		
		KR 10-1805544 B1	2018/01/10		
		KR 10-1814736 B1	2018/01/30		
		KR 10-2014-0112278 A	2014/09/23		
		KR 10-2014-0112280 A	2014/09/23		
		KR 10-2014-0112281 A	2014/09/23		
		KR 10-2014-0112282 A	2014/09/23		
		US 2014-0239239 A1	2014/08/28		
		US 9570751 B2	2017/02/14		
WO 2015-005151 A1	2015/01/15	CN 105283979 A	2016/01/27		
		CN 105283979 B	2017/08/29		
		EP 3021380 A1	2016/05/18		
		EP 3021380 A4	2017/01/11		
		EP 3021380 B1	2018/04/18		
		HU E039423 T2	2018/12/28		
		JP 6436079 B2	2018/12/12		
		KR 10-2016-0030112 A	2016/03/16		
		PL 3021380 T3	2018/09/28		
		US 10283748 B2	2019/05/07		
		US 2016-0141575 A1	2016/05/19		
		WO 2015-005151 A1	2017/03/02		