

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 4월 25일 (25.04.2019)

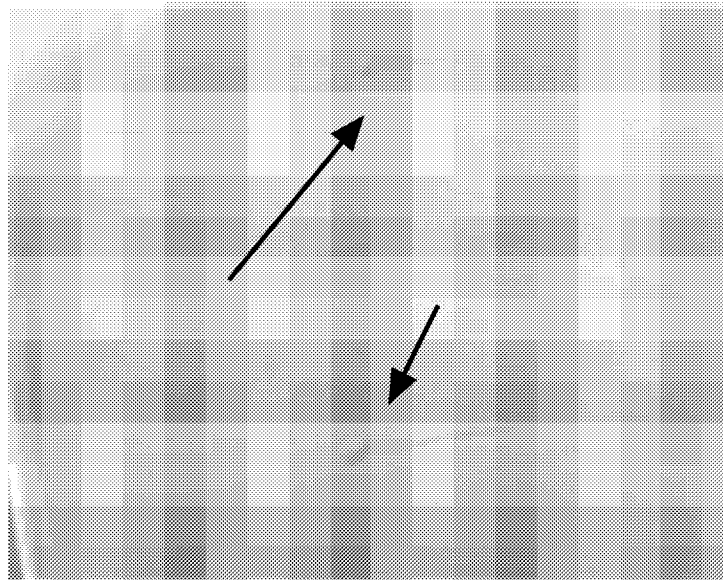


(10) 국제공개번호
WO 2019/078649 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/058* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/012362
- (22) 국제출원일: 2018년 10월 18일 (18.10.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0136462 2017년 10월 20일 (20.10.2017)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 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김명수 (KIM, Myeong-Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김찬종 (KIM, Chan-Jong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 성인혁 (SUNG, In-Hyuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이상준 (LEE, Sang-Joon); 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,

(54) Title: ELECTRODE ASSEMBLY AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING ELECTRODE ASSEMBLY

(54) 발명의 명칭: 전극 조립체 및 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자



(57) Abstract: An electrode assembly and an electrochemical device comprising same are disclosed, the electrode assembly comprising two electrodes having opposite polarities, and a separator interposed between the two electrodes, wherein the separator is provided with: a separator base comprising a porous polymer substrate having a plurality of pores, and a porous coating layer; and an adhesive layer which is formed on at least one surface of the separator base, is provided to face one of the electrodes, and comprises an adhesive resin, wherein the adhesive force (peel strength) between the porous polymer substrate and the porous coating layer and the adhesive force (lamination strength) between the adhesive layer and the electrode(s) satisfy formula 1. Due to such features, the present invention can increase resistance to scratches on the surface of the separator and enhance the adhesive force between the separator and the electrode(s).



WO 2019/078649 A1

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 제21조(3))

(57) 요약서: 반대 극성을 갖는 두 전극, 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서, 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 베이스; 및 상기 세퍼레이터 베이스의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 상기 전극 중 하나와 대향하도록 마련된, 접착성 수지를 포함하는 접착층; 을 구비하고, 상기 다공성 고분자 기재과 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 및 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength) 이 수식 1 을 만족시키는 것인, 전극 조립체 및 이를 포함하는 전기화학소자를 개시한다. 본 발명은 상기와 같은 특징으로 인하여 세퍼레이터 표면의 스크래치(scratch) 에 대한 저항성을 높이며, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전극 조립체 및 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬이차전지 등의 전기화학소자에 이용될 수 있는 전극 조립체 및 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2017년 10월 20일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2017-0136462에 대한 우선권주장출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 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.
- [5] 리튬이차전지 등의 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 고분자 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 100°C 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 캐소드와 애노드 사이의 단락을 일으켰다.
- [6] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 과량의 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물을 코팅하여 다공성 코팅층을 형성한 세퍼레이터가 제안되었다.

- [7] 한편, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 높이기 위하여, 다공성 코팅층 위에 접착층이 도입되기도 하였다. 이 때, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력을 Peel Strength(Ps)라 하며, 전극과 전극에 대향하는 세퍼레이터의 최외각면(다공성 코팅층 또는 접착층) 사이의 접착력을 Lami Strength(Ls)라 한다.
- [8] 종래에는 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 보다 높이는 방안으로, Lami Strength를 높이는데 집중하였으며, Peel Strength의 경우 다공성 코팅층 내 무기물 입자의 탈리를 방지할 수 있는 정도만을 유지하였다.
- [9] 그러나 Lami Strength를 높이기 위하여 접착용 슬러리의 로딩양을 늘리면, 접착층의 두께가 두꺼워지며, 바인더 고분자의 함량이 많아져 기공이 막히는 문제가 발생하였다. 이에 따라, 세퍼레이터의 저항이 증가하며 출력 또한 열위에 놓이는 문제가 있었다.
- [10] 한편, Peel Strength가 일정 수치를 유지함에도 불구하고, 전극과 세퍼레이터 간의 접촉이 되지 않거나, 세퍼레이터 표면에 스크래치 등이 발생하는 문제점이 있었다(도 1, 도 2). 세퍼레이터에 스크래치가 발생하면 이로 인해 저전압이 발생하는 문제가 발생한다. 또한, 상기 스크래치가 접힌 전극 표면에서 돌기해(도 3) 불량 전극조립체를 발생시키는 문제가 나타나거나 설비에 코팅층이 묻어나는 문제점이 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 이에 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 연구한 결과, 놀랍게도 Peel Strength를 Lami Strength보다 높이면, 접착용 슬러리의 로딩양이 동일한 경우에도 불구하고, Lami Strength도 높아지는 것을 발견하였다. 이에 따라 전극과 세퍼레이터의 접착력을 높일 수 있었다. 또한, Peel Strength가 Lami Strength보다 큰 경우, 세퍼레이터 표면에 스크래치(scratch) 또는 필링(peeling)에 대한 저항성이 높아짐을 발견하였다.
- [12] 본 발명은 상기와 같은 내용에 기초한 것이다.
- [13] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 세퍼레이터 표면의 스크래치에 대한 저항성이 우수하며, 동일한 접착용 슬러리 로딩양에도 불구하고 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 우수한 전극 조립체를 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 상기 전극 조립체를 구비하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [16] 제1 구현예는,
- [17] 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서,

- [18] 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및
- [19] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 포함하는 세퍼레이터 베이스; 및
- [20] 상기 세퍼레이터 베이스의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 상기 전극 중 하나와 대향하도록 마련된, 접착성 수지를 포함하는 접착층;을 구비하고,
- [21] 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 및 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 하기 수식 1을 만족하는 것인, 전극 조립체에 관한 것이다:
- [22] [수식 1]
- [23] $1.10 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 2.1$.
- [24] 본 발명의 다른 측면은 하기 구현예들에 따른 전극 조립체를 제공한다.
- [25] 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서,
- [26] 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재; 및
- [27] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 코팅층;을 구비하고,
- [28] 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 및 상기 다공성 코팅층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 하기 수식 1을 만족하는 것인, 전극 조립체에 관한 것이다:
- [29] [수식 1]
- [30] $1.10 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 2.1$.
- [31] 제3 구현예는, 제1 또는 제2 구현예에 있어서,
- [32] 수식 1이 다음을 만족하는 것인, 전극 조립체에 관한 것이다:
- [33] [수식 1]
- [34] $1.12 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 1.78$.
- [35] 제4 구현예는, 제1 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [36] 상기 Lami Strength는 25 내지 300 gf/15mm인 것인, 전극 조립체에 관한 것이다.
- [37] 제5 구현예는, 제1 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [38] 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체,

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 혼합물인, 전극 조립체에 관한 것이다.

- [39] 제6 구현예는, 제1 및 제3 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [40] 상기 접착성 수지가 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), 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, 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 혼합물인, 전극 조립체에 관한 것이다.
- [41] 제7 구현예는, 제1 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [42] 상기 다공성 고분자 기재에 코로나 방전 처리한 것인, 전극 조립체에 관한 것이다.
- [43] 제8 구현예는, 제1 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [44] 상기 무기물 입자와 상기 바인더 고분자의 중량비가 70 : 30 내지 95 : 5인 것인, 전극 조립체에 관한 것이다.
- [45] 제9 구현예는, 제1 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
 [46] 상기 다공성 코팅층의 두께가 1 내지 10 μm 이고, 상기 접착층의 두께가 0.5 내지 4 μm 인, 전극 조립체에 관한 것이다.
- [47] 본 발명의 또 다른 일 측면은 하기 구현예들에 따른 전기화학소자를 제공한다.

- [48] 제10 구현에는,
 [49] 전해액이 주입된 제1 또는 제2 중 어느 한 구현예의 전극 조립체를 하나 이상 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.
 [50] 제11 구현에는, 제10 구현예에 있어서,
 [51] 상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인, 전기화학소자에 관한 것이다.

발명의 효과

- [52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength)을 전극과 전극에 대향하는 세퍼레이터의 최외각면(다공성 코팅층 또는 접착층) 사이의 접착력(Lami Strength)보다 크게 함으로써, 세퍼레이터의 스크래치에 대한 저항성이 개선되며, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력이 우수한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [53] 도 1 내지 도 3은 본 발명의 비교예 2에 따른 세퍼레이터 표면을 나타낸 SEM 이미지를 도시한 것이다.
 [54] 도 4 내지 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터 표면을 나타낸 SEM 이미지를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [55] 이하, 본 발명을 상세히 설명하도록 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.

[56]

- [57] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결되어 있는 경우」뿐만 아니라 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 「간접적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 상기 연결은 물리적 연결뿐만 아니라 전기화학적 연결을 내포한다.

[58]

- [59] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[60]

또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 「포함한다(comprise)」 및/또는 「포함하는(comprising)」은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[61]

- [62] 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된

의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[63]

[64] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표면에 포함된 「이들의 조합(들)」의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어지는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[65]

[66] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.

[67]

[68]

[69] 리튬이차전지 등의 전기화학소자에 있어서, 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 높이기 위하여, 다공성 유기-무기 코팅층 위에 접착층이 도입되기도 하였다. 이때, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력을 Peel Strength(Ps)라 하며, 전극과 전극에 대향하는 세퍼레이터의 최외각면(다공성 코팅층 또는 접착층) 사이의 접착력을 Lami Strength(Ls)라 한다.

[70]

종래에는 세퍼레이터와 전극 간의 접착력을 보다 높이는 방안으로, Lami Strength를 높이는데 집중하였으며, Peel Strength의 경우 다공성 코팅층의 무기물 입자의 탈리를 방지할 수 있는 정도만을 유지하였다.

[71]

그러나 Lami Strength를 높이기 위하여 접착용 슬러리의 로딩양을 늘리면, 접착층의 두께가 두꺼워지며, 바인더 고분자의 함량이 많아져 기공이 막히는 문제가 발생하였다. 이에 따라, 세퍼레이터 자체의 저항이 늘어나며 출력이 열위에 놓이는 문제가 있었다.

[72]

한편, Peel Strength가 일정 수치를 유지함에도 불구하고, 전극과 세퍼레이터 간의 접착이 되지 않거나, 세퍼레이터 표면에 스크래치(scratch) 등이 발생하며, 코팅층이 설비에 묻어나는 문제점이 있었다.

[73]

[74]

상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는, 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서, 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 포함하는 세퍼레이터 베이스; 및 상기 세퍼레이터 베이스의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 상기 전극 중 하나와 대향하도록

마련된, 접착성 수지를 포함하는 접착층;을 구비하고, 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 하기 수식 1을 만족시키는 것인, 전극 조립체이다:

[75] [수식 1]

[76] $1.10 \leq (\text{Peel Strength}) / (\text{Lami Strength}) \leq 2.1$

[77]

[78] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는, 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength)이 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Peel Strength)보다 크다. 이 경우, 세퍼레이터와 전극 사이의 접착력이 향상된다.

[79] 본 발명에 따른 전극 조립체에서 상기 수식 1은 1.10 내지 2.1, 상세하게는 1.12 이상 1.78 이하일 수 있다. 수식 1의 범위가 1.10 미만이면, 세퍼레이터 베이스 상에 동일한 양의 접착성 수지를 로딩하더라도, 접착이 안되는 문제가 발생할 수 있다. 한편, 상기 수식 1의 범위가 2.1을 초과하면, 다공성 기재와 다공성 코팅층 사이에 고분자 바인더가 과량 존재함으로써 이온전도도가 떨어져 전지 성능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 조립 공정성이 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 구체적으로, 전극과 세퍼레이터 간의 접착이 어렵거나, 다공성 코팅층의 탈리가 일어나는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, Peel Strength / Lami Strength는 상기 수식 1의 수치 범위를 만족하여야 한다.

[80]

[81] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는, 접착층 형성용 슬러리를 동일한 양으로 코팅한 경우에도, 상기 수식 1을 만족하면 놀랍게도 상기 접착층, 즉, 전극에 대항하는 세퍼레이터의 최외각면과 상기 전극 사이의 접착력(Lami strength)이 증가한다.

[82]

[83] 본 발명에 말하는 Peel Strength는 다공성 기재와 다공성 코팅층 간의 접착력을 의미한다. 또한, 본 발명에서 말하는 Peel Strength는 세퍼레이터를 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비한 후, 유리판 위에 양면 접착 테이프를 세퍼레이터의 다공성 코팅층 표면에 접착 테이프와 접착되도록 붙히고, 접착된 세퍼레이터의 말단부를 UTM 장비에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기체가 박리되는데 필요한 힘을 의미한다.

[84] 본 발명에서 말하는 Lami Strength는 전극과 전극 중 어느 하나에 대항하는 세퍼레이터의 최외각면(다공성 코팅층 또는 접착층) 사이의 접착력을 의미한다. 또한, 본 발명에서 말하는 Lami Strength는 15mm X 100mm 크기의 애노드와 15mm X 100mm 크기의 세퍼레이터를 제조하여 준비한 후, 준비된 세퍼레이터와 애노드르 서로 겹쳐 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후 평판 프레스를 사용하여

90°C의 8.5MPa의 압력으로 1초 동안 가열하여 접착시킨 후, 접착된 세퍼레이터와 애노드의 말단부를 UTM 장비에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 전극과 전극에 대향된 세퍼레이터의 최외각면(접착층 또는 다공성 코팅층)이 박리되는 데 필요한 힘을 의미한다.

[85]

[86] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는, Peel Strength가 Lami Strength보다 큰 경우, 세퍼레이터 표면에 스크래치(scratch) 또는 필링(peeling)에 대한 저항성이 높아진다. 이는 도 4 및 도 5에서 확인할 수 있다.

[87]

[88] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 접착층 및 상기 전극 사이의 접착력(Lami strength)은 25 내지 300 gf/15mm 일 수 있다. 상기 수치범위를 만족하는 경우, 형성되는 접착층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 형성되는 접착층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[89]

[90] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는, 다공성 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 베이스의 적어도 일면 상에 접착층을 포함한다. 다공성 코팅층 형성용 슬러리가 수계 매질을 기반으로 하는 수계 슬러리인 경우, 다공성 코팅층과 전극 간의 접착력을 향상시키기 위하여 접착층을 포함한다.

[91]

[92] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체에 있어서, 접착층 형성에 사용되는 상기 접착성 수지는 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 혼합물일 수 있다.

[93]

상기 접착성 수지는 메틸메타크릴레이트와 부틸아크릴레이트의 공중합체일 수 있으며, 상기 공중합체의 몰비는 25 : 75 내지 75 : 25 일 수 있다.

- [94] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 고분자 기재의 양면에 다공성 코팅층이 형성된 경우에는, 상기 접착층은 상기 다공성 코팅층의 각 상면에 형성될 수 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 기재의 일면에만 다공성 코팅층이 형성된 경우에는, 상기 접착층은 상기 다공성 코팅층의 상면과 다공성 코팅층이 형성되지 않은 다공성 고분자 기재의 타면에 직접 형성될 수 있다.
- [95] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 접착층은 세퍼레이터 베이스의 양면 상에 형성될 수 있다.
- [96]
- [97] 상기 다공성 고분자 기재에 코로나 방전 처리할 수 있다. 상기 코로나 방전 처리에 의해 상기 다공성 고분자 기재의 표면은 친수성을 갖게 된다. 상기 코로나 방전에 의한 표면 처리는 다공성 고분자 기재의 일면 또는 양면에 대하여 수행될 수 있다. 특히 코로나 방전 처리는, 다공성 코팅층이 수계 슬러리에 의해 형성될 때, 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층용 수계 슬러리의 젖음성을 특히 개선할 수 있다.
- [98] 상기 코로나 방전은 도체를 전극으로 하고 반대극은 금속판을 이용해 직류 전원을 증가시키면 전극이 자색을 띠며 전류가 흐르는 현상으로, 본 발명의 다공성 고분자 기재를 코로나 방전 처리하는 경우에는 표면은 개질되어 친수성을 갖게 되고, 수계 매질에 대한 접착력이 향상된다. 따라서 코로나 방전 처리에 의해서 다공성 고분자 기재 표면의 접착력이 향상되어 다공성 코팅층 슬러리 내 수계 매질에 대한 코팅이 용이하게 된다.
- [99] 상기 코로나 방전처리는 통상의 방법에 따라 제한 없이 수행할 수 있으며, 이때 방전량은 예를 들어 30 내지 300 Wmin/m²의 범위, 또는 50 내지 120 Wmin/m²의 범위를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [100]
- [101] 한편, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 전극 조립체는, 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서,
- [102] 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재; 및
- [103] 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 코팅층; 를 구비하고,
- [104] 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 상기 다공성 코팅층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 하기 수식 1을 만족하는 것인, 전극 조립체이다.
- [105] [수식 1]
- [106] $1.10 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 2.1.$
- [107]
- [108] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체에 있어서, 다공성 코팅층 형성용

슬러리로서 유기 용매 기반의 유기계 슬러리를 사용하는 경우, 수계 슬러리를 사용하는 경우와 달리 접착층을 구비하지 않아도 된다. 유기계 슬러리를 다공성 기재 상에 건조 및 도포하는 과정에서 바인더 고분자가 다공성 코팅층의 표면부에 보다 많이 위치하기 때문에 다공성 코팅층과 전극 간의 접착력을 향상시킬 수 있기 때문이다. 한편, 이 때, 상기 수식 1의 범위는 1.10 내지 2.1, 또는 1.12 내지 1.78일 수 있다.

- [109] 본 발명에서, 상기 수식 1의 범위는 수계 슬러리 또는 유기계 슬러리를 사용하는 것을 구분하지 않고, 상기 수식 1의 수치 범위를 만족하면, 접착력이 우수하며, 형성된 다공성 코팅층의 스크래치 저항성이 증가된 전극 조립체를 제공할 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체에 있어서,
- [111] 상기 다공성 코팅층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)는 25 내지 300 gf/15mm 일 수 있다. 상기 수치범위를 만족하는 경우, 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.
- [112]
- [113] 본 발명에 따른 전극 조립체에 있어서 상기 다공성 고분자 기재는, 구체적으로 다공성 고분자 필름 기재 또는 다공성 고분자 부직포 기재일 수 있다.
- [114] 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.
- [115] 이 때, 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.
- [116] 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.
- [117] 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), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포늄(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide),

폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

[118] 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.

[119]

[120] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체에 있어서, 다공성 코팅층 형성에 사용되는 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 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, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[121] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물일 수 있다.

[122] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , AlOOH , TiO_2 , 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 및 SiC 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[123] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 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 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 및 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[124] 또한, 무기물 입자의 평균입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다.

[125]

[126] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체에 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, Tg)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.

- [127] 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.
- [128] 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.
- [129] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 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 acetate propionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [130] 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

다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소되는 문제가 방지될 수 있고, 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화되는 문제도 해소될 수 있다.

[131] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[132] 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.

[133] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 코팅층은 유기 용매 기반의 유계 슬러리를 이용한 유계 코팅층 또는 물을 용매로 사용한 수계 슬러리 유래 수계 코팅층일 수 있다. 상기 수계 코팅층의 경우 박막 코팅에 유리하고 세퍼레이터의 저항이 감소된다는 면에서 더 유리할 수 있다.

[134]

[135] 본 발명의 일 측면에 따른 전극 조립체의 제조방법은 당해 분야의 통상적인 방법으로 형성할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 바인더 고분자가 용매에 분산된 고분자 분산액에 무기물 입자를 분산시킨 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 기재에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터 베이스를 제조할 수 있다. 다음으로, 상기 세퍼레이터의 베이스의 적어도 일면 상에 접착성 수지가 용매에 분산된 접착층 형성용 슬러리를 상기 다공성 코팅층 위에 건조 및 도포하여 접착층을 형성할 수 있다. 상기 접착층 형성용 슬러리의 도포 방법은 슬랏 코팅이나 딥 코팅 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 다공성 코팅층 형성용 슬러리 제조에 있어서, 무기물 입자와 바인더 고분자의 함량 등을 조절하여 상기 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 및 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 수식 1을 만족하는 전극 조립체를 제조할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 바인더 고분자의 함량을 높힘으로써, Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 이 외 다공성 코팅층 슬러리가 수계 용매 기반의 수계 슬러리인 경우, 다공성 기재에 코로나 방전 또는 플라즈마 방전 등의 친수성 처리를 통해 Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 세퍼레이터와 전극 사이의 압연 강도, 온도, 시간을 높힘으로써 Peel Strength를 높힐 수 있다. 또한, 다공성 코팅층에 사용되는 바인더 고분자의 종류 또는 바인더 코팅층 또는 접착성 수지의 로딩량을 변경함에 따라 Peel Strength를 높힐 수 있다. 이때 사용되는 용매는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 중에서 선택된 1종의 화합물

또는 2종 이상의 혼합물이 있을 수 있다. 바람직하게는 물일 수 있다.

[136]

[137]

본 발명의 다른 일 측면에 따른 전극 조립체의 제조방법은 당해 분야의 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 조립체는 바인더 고분자가 용매에 용해된 고분자 용액에 무기물 입자를 분산시킨 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 다공성 기체에 건조 및 도포하여 다공성 코팅층을 형성할 수 있다. 상기 다공성 코팅층 형성시 상대 습도, 무기물 입자와 바인더 고분자의 함량 등을 조절하여, 다공성 고분자 기체와 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength), 및 상기 다공성 코팅층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이 수식 1을 만족하는 전극 조립체를 제조할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 바인더 고분자의 함량을 증가시킴으로써 Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 다공성 코팅층 형성시 상대습도를 감소시킴으로써 Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 바인더 고분자의 함량을 증가시키는 동시에 상대 습도를 낮춤으로써 Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 본 발명이 구체적인 일 실시양태에 있어서, 다공성 코팅층 형성시 속도 저감, 풍량 저감, 온도 저감 등을 통해 Peel Strength를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 세퍼레이터와 전극 사이의 압연 강도, 온도, 시간을 높힘으로써 Peel Strength를 높힐 수 있다. 이때 사용되는 용매는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 물, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 메틸에틸케톤 및 시클로헥산 중에서 선택된 1종의 화합물 또는 2종 이상의 혼합물이 있을 수 있다.

[138]

[139]

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 전면에도포되는 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 메이머바 등을 통해 후계량할 수 있다.

[140]

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.

- [141] 상기 다공성 코팅층에서는 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성될 수 있고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨(Interstitial Volume)은 빈 공간이 되어 기공을 형성할 수 있다.
- [142] 즉, 바인더 고분자는 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착, 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.
- [143]
- [144] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 전해액이 주입된 전극 조립체를 포함하고, 상기 전극 조립체가 전술한 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 조립체이다.
- [145] 이러한 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [146] 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 애노드 활물질이 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.
- [147] 본 발명의 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC),

디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설펍사이드, 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.

[148] 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.

[149] 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.

[150]

[151] 실시예 1

[152]

[153] 1) 애노드 제조

[154] 인조 흑연, 카본 블랙, CMC, 바인더를 95.8:1:1.2:2의 중량비로 물과 혼합하여 애노드 슬러리를 제조하였다. 상기 애노드 슬러리를 50 μ m의 두께로 구리 호일(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 후 압연(pressing)하여 애노드를 제조하였다.

[155]

[156] 2) 캐소드 제조

[157] 캐소드 활물질(LiCoO₂), 도전제(카본 블랙), 바인더(PVDF)를 각각 96:2:2의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 투입하고 믹싱하여 캐소드 슬러리를 제조하고, 제조된 캐소드 슬러리를 캐소드 집전체로서 20 μ m 두께의 알루미늄 호일에 3.1 mAh/cm²의 용량으로 코팅하여 캐소드를 제조하였다.

[158]

[159] 3) 세퍼레이터 베이스의 제조

[160] 상온에서 Al₂O₃ 무기물 입자(일본경금속사, LS235, 입자크기 500nm), 후술하는 바인더 고분자를 물에 투입하고 교반하여 균일한 분산 슬러리를 준비하였다. 상기 바인더 고분자는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 아크릴계 바인더를 사용하였으며, 상기 아크릴계 바인더는 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 25:75 몰비로 중합된 공중합체이다. 상기 CMC와 아크릴계 바인더의 중량비는 30:70 이었다. 구체적으로, CMC를 물에 투입하여 균일하게 교반한 후 다음으로 아크릴계 바인더와 무기물 입자를 순차적으로 투입하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리 중 무기물 입자 및 바인더 고분자의 함량은 중량비로 93.5:6.5 로 하였다. 닥터 블레이드를

이용하여 상기 슬러리를 폴리에틸렌 다공성 기재(W scope社, WL11B, 통기시간 150초/100cc)의 일면에 도포하고 건조하여 다공성 코팅층이 형성된 세퍼레이터 베이스를 준비하였다. 다공성 코팅층의 두께는 4 μm 이었다.

[161]

[162] 4) 접착층 코팅

[163] 상기 3)에서 제조된 세퍼레이터 베이스의 표면에 접착성 고분자 입자(LP25, Zeon, 상기 접착성 고분자 입자는 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체)를 물에 균일하게 분산시킨 접착층 형성용 슬러리를 도포 및 건조하여 접착층을 형성하였다. 상기 접착층 형성용 슬러리의 접착성 고분자 입자 농도는 5 중량%로 하였다. 상기 접착층 형성용 슬러리를 2) 에서 제조된 세퍼레이터 베이스의 다공성 코팅층에 1.0 g/m²의 용량으로 도포하고 건조하여 세퍼레이터 베이스의 표면에 접착층을 형성하였다.

[164]

[165] 5) 세퍼레이터와 전극의 접착

[166] 다음으로 상기 접착층과 1)의 전극의 애노드 활물질층이 대면하도록 세퍼레이터와 전극을 적층한 후 90°C, 8.5MPa 에서 1초(sec)간 압연하여 애노드와 세퍼레이터가 적층된 전극 조립체를 제조하였다.

[167]

[168] 비교예 1

[169] 다공성 코팅층 형성용 슬러리의 무기물 입자와 바인더의 함량을 97 : 3으로 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[170]

[171] 실시예 2

[172] 실시예 1과 동일한 방법으로 1) 캐소드, 2) 애노드를 제조하였다.

[173]

[174] 3) 세퍼레이터의 제조

[175] PVdF-HFP와 시아노에틸폴리비닐알코올을 85:15의 중량비로 섞어 아세톤에 첨가하여 50°C에서 약 12시간 동안 용해시켜 고분자 바인더 용액을 제조하였다. Al₂O₃ 무기물 입자 분말을 상기 제조된 고분자 바인더 용액에 첨가하였다. 이 때, 무기물 입자와 고분자 바인더의 중량비는 85 : 15 이었다. 무기물 입자가 첨가된 고분자 바인더 용액을 비드밀(bead mill)법을 이용하여 3시간 동안 무기물 입자들을 파쇄 및 분산하여 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[176]

두께가 7 μm 인 폴리올레핀 다공성 고분자 기재의 양면에 상기 다공성 코팅층 형성용 슬러리를 딥 코팅방식으로 코팅하였다. 이후 상대습도 40%로 유지하면서 70°C 오븐에서 건조하여 세퍼레이터를 수득하였다.

[177]

[178] 4) 세퍼레이터와 전극의 접착

[179] 다음으로 상기 세퍼레이터와 1)의 전극의 애노드 활물질층이 대면하도록 세퍼레이터와 전극을 적층한 후 90 °C 온도, 8.5MPa 에서 1초(sec)간 압연하여 세퍼레이터와 애노드가 적층된 전극 조립체를 제조하였다.

[180]

[181] 비교예 2

[182] 다공성 코팅층 코팅시 습도가 65%로 유지한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[183]

[184] 실시예 3

[185] 다공성 코팅층 형성용 슬러리로서, 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비를 89.5 : 10.5로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다. 다공성 코팅층 코팅시 습도를 40%로 유지하였다.

[186]

[187] 비교예 3

[188] 다공성 코팅층 형성용 슬러리로서, 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비를 89.5 : 10.5로 사용하고, 접착성 수지의 로딩량을 증가시킨 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[189]

[190] 접착력 평가

[191] 1) 계면 접착력 비교

[192] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전극 조립체를 이용하여 다공성 고분자 기재와 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel Strength)과 전극과 전극에 대향하는 세퍼레이터의 최외각면(다공성 코팅층 또는 접착층) 사이의 접착력(Lami Strength)를 확인하였다. 그 결과를 하기 표 1에 정리하였다.

[193]

[194] 각 측정방법은 다음과 같다.

[195]

[196] Peel Strength 측정법: 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 세퍼레이터를 15mm X 100mm 크기로 재단하였다. 유리판 위에 양면 접착 테이프를 붙이고 준비된 세퍼레이터의 다공성 코팅층 표면이 접착테이프와 접착되도록 붙였다. 이후, 접착된 세퍼레이터의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기체가 박리되는데 필요한 힘을 측정하였다.

[197]

[198] Lami Strength 측정법: 실시예 1-1)과 동일한 방법으로 애노드를 제조하고, 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 세퍼레이터를 15mm X 100mm 크기로 재단하여 준비하였다. 준비된 세퍼레이터와 애노드를 서로 겹친 뒤 100 μ m의 PET 필름 사이에 끼운 후

평판 프레스를 사용하여 접착시켰다. 이때, 평판 프레스기의 조건은 90°C의 8.5MPa의 압력으로 1초 동안 가열하였다. 접착된 세퍼레이터와 애노드의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 180°로 힘을 가해 애노드와 애노드에 대향된 세퍼레이터의 최외각면(접착층 또는 다공성 코팅층)이 박리되는 데 필요한 힘을 측정하였다.

[199]

[200] [표1]

구분	실시예 1	비교예 1	실시예 2	비교예 2	실시예 3	비교예 3
접착성 수지 로딩양(g/m ²)	1.0	1.0	0.5	0.5	0.3	1.4
Peel (gf/15mm)	65	20	80	30	28	34
Lami(gf/15mm)	50	25	45	35	25	14
P/L	1.3	0.8	1.78	0.86	1.12	2.43
무기물:바인더 ratio(wt%)	93.5: 6.5	97 : 3	85 : 15	85 : 15	89.5 : 10.5	89.5 : 10.5
다공성 코팅층 슬러리	수계 슬러리	수계 슬러리	유계 슬러리	유계 슬러리	유계 슬러리	유계 슬러리
습도	-	-	40	65	40	40
Issue		접착 불가		코팅층 scratch		조립 공정성 불량

[201]

[202] 상기 표 1에서 확인되는 바와 같이, 실시예 1 내지 3의 경우 다공성 코팅층과 다공성 고분자 기재 사이의 접착력이 다공성 코팅층과 전극 사이의 접착력 보다 높게 나타났다. 반면 비교예 1 내지 3에서는 실시예 1 내지 3과 반대의 경향을 나타냈다. 이에 따라, 비교예 1 내지 3은 전극과의 접착이 불가하거나, 코팅층에 스크래치가 생기는 등 조립 공정성이 불량하여 전기화학소자용 세퍼레이터로 사용하기에 적합하지 않았다.

청구범위

- [청구항 1] 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서,
 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재, 및
 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 포함하는 세퍼레이터 베이스; 및
 상기 세퍼레이터 베이스의 적어도 일면 상에 형성되어 있으며, 상기 전극
 중 하나와 대향하도록 마련된, 접착성 수지를 포함하는 접착층;을
 구비하고,
 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel
 Strength), 및 상기 접착층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami Strength)이
 하기 수식 1을 만족하는 것인, 전극 조립체:
 [수식 1]

$$1.10 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 2.1 .$$
- [청구항 2] 반대 극성을 갖는 두 전극; 및 상기 두 전극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극 조립체로서,
 상기 세퍼레이터는 다수의 기공을 갖는 다공성 고분자 기재; 및
 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면 상에 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 코팅층; 를 구비하고,
 상기 다공성 고분자 기재와 상기 다공성 코팅층 사이의 접착력(Peel
 Strength), 및 상기 다공성 코팅층과 상기 전극 사이의 접착력(Lami
 Strength)이 하기 수식 1을 만족하는 것인, 전극 조립체:
 [수식 1]

$$1.10 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 2.1 .$$
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 수식 1이 다음을 만족하는 것인, 전극 조립체:
 [수식 1]

$$1.12 \leq (\text{Peel Strength})/(\text{Lami Strength}) \leq 1.78 .$$
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 Lami Strength는 25 내지 300 gf/15mm인 것인, 전극 조립체.
- [청구항 5] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴
 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene

fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 메틸메타크릴레이트와 에틸헥실아크릴레이트의 공중합체, 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 혼합물인, 전극 조립체.

[청구항 6]

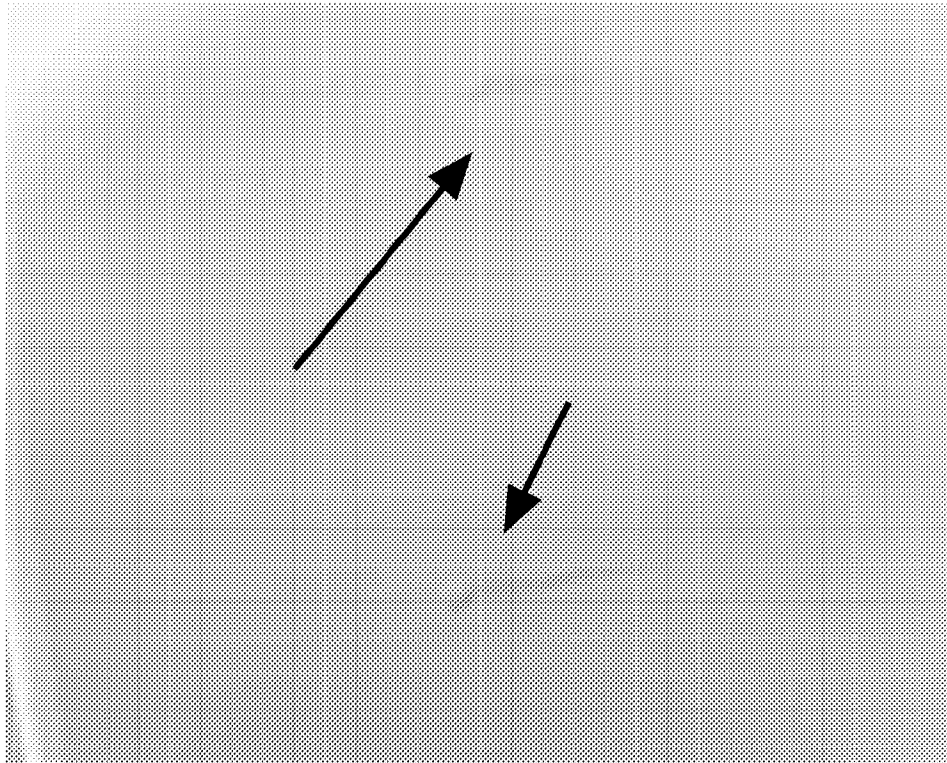
제1항에 있어서,
 상기 접착성 수지가 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 부틸아크릴레이트와 메틸메타크릴레이트의 공중합체, 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 혼합물인, 전극 조립체.

[청구항 7]

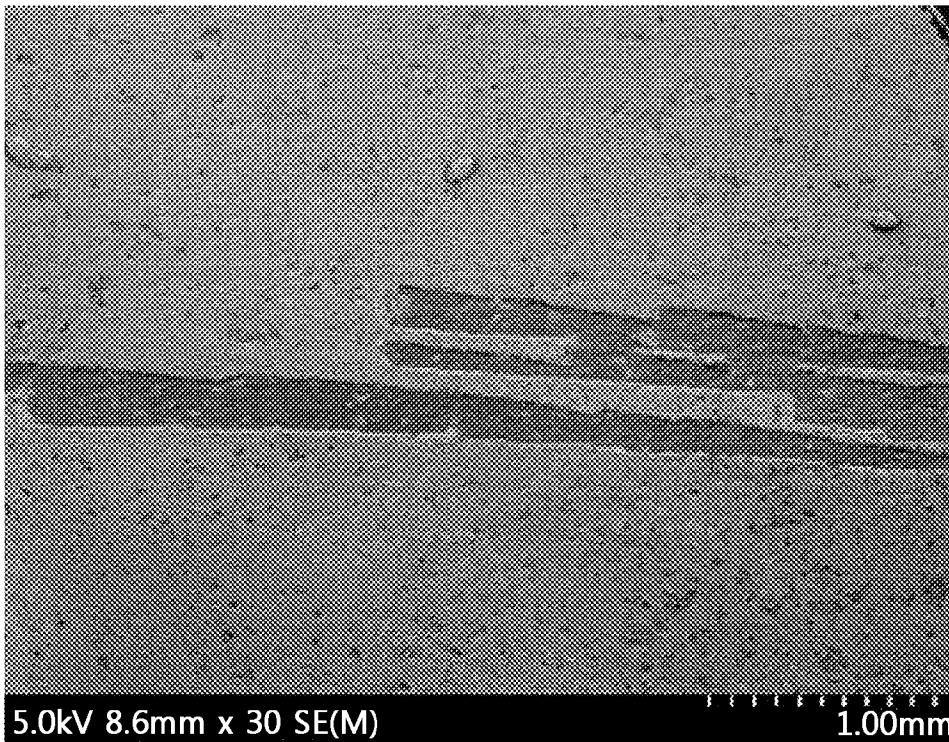
제1항에 있어서,

- [청구항 8] 상기 다공성 고분자 기재에 코로나 방전 처리한 것인, 전극 조립체.
제1항에 있어서,
상기 무기물 입자와 상기 바인더 고분자의 중량비가 70 : 30 내지 95 : 5인
것인, 전극 조립체.
- [청구항 9] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 다공성 코팅층의 두께가 1 내지 10 μm 이고, 상기 접착층의 두께가
0.5 내지 4 μm 인, 전극 조립체.
- [청구항 10] 전해액이 주입된 제1항 또는 제2항 중 어느 한 항의 전극 조립체를 하나
이상 포함하는 전기화학소자.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인, 전기화학소자.

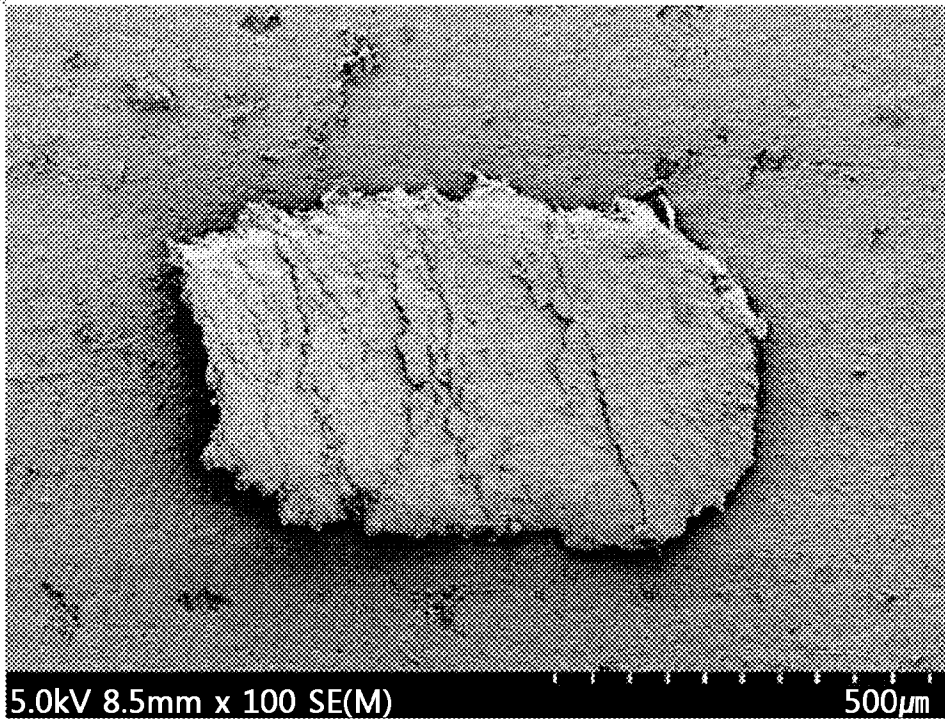
[도1]



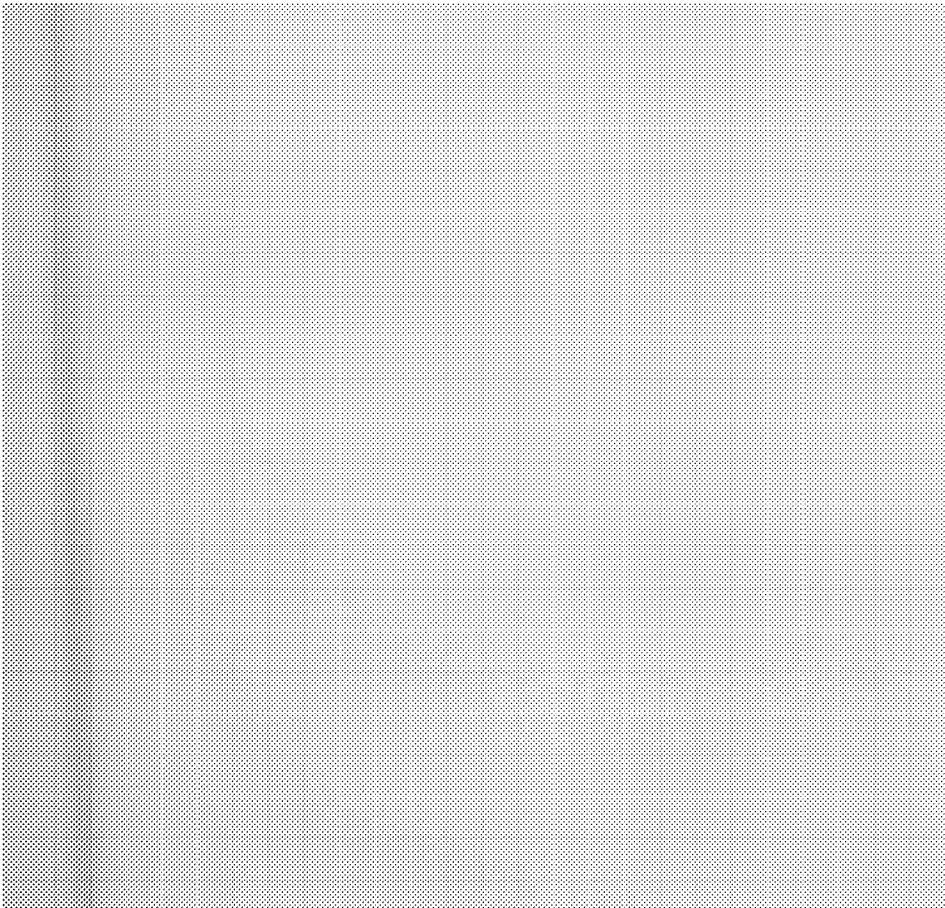
[도2]



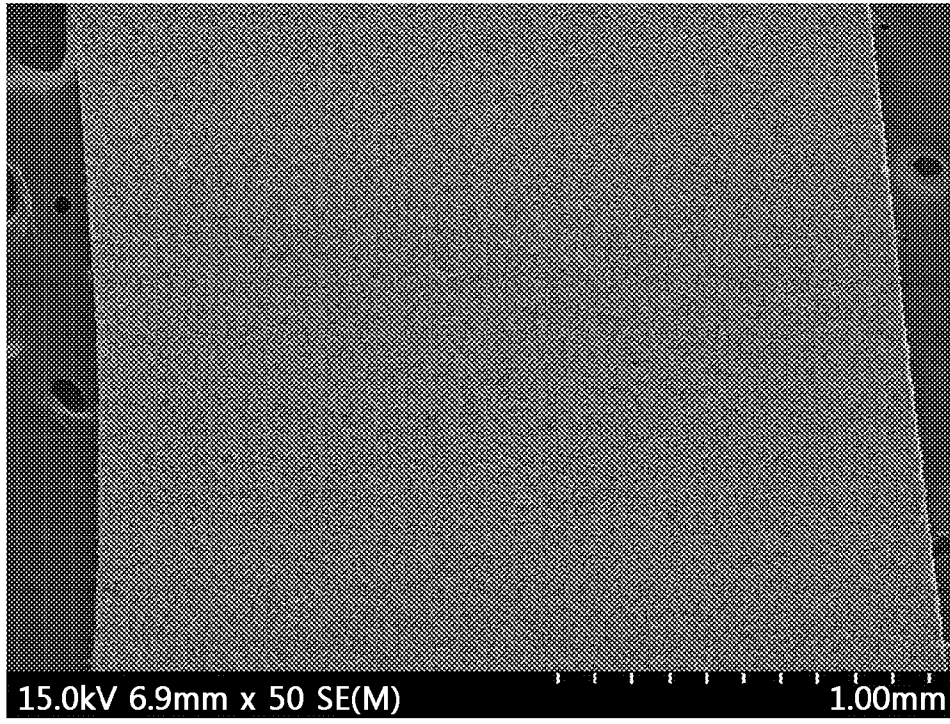
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/012362

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/058(2010.01)i, 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 10/058; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 2/16

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 base member, porous coating layer, adhesive layer, adhesion, electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2013-0136149 A (LG CHEM, LTD.) 12 December 2013 See paragraphs [0033], [0096], claims 1-2 and figure 1.	1-11
A	KR 10-1298340 B1 (SAMSUNG TOTAL PETROCHEMICALS CO., LTD.) 20 August 2013 See paragraph [0045] and claim 1.	1-11
A	KR 10-2016-0125921 A (LG CHEM, LTD.) 01 November 2016 See paragraphs [0044], [0062]-[0088] and claim 1.	1-11
A	KR 10-2016-0108116 A (LG CHEM, LTD.) 19 September 2016 See claims 1, 12.	1-11
A	WO 2014-030899 A1 (AMOGREENTECH CO., LTD.) 27 February 2014 See paragraphs [0041]-[0048] and figure 1.	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

25 JANUARY 2019 (25.01.2019)

Date of mailing of the international search report

28 JANUARY 2019 (28.01.2019)

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/KR2018/012362

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0136149 A	12/12/2013	KR 10-1535198 B1	08/07/2015
KR 10-1298340 B1	20/08/2013	CN 104584267 A	29/04/2015
		CN 104584267 B	16/11/2016
		DE 112013003875 T5	16/04/2015
		JP 2015-529947 A	08/10/2015
		JP 6092389 B2	08/03/2017
		US 2015-0303427 A1	22/10/2015
		US 2016-0359155 A1	08/12/2016
		WO 2014-126325 A1	21/08/2014
KR 10-2016-0125921 A	01/11/2016	US 2018-0040868 A1	08/02/2018
		WO 2016-171519 A1	27/10/2016
KR 10-2016-0108116 A	19/09/2016	CN 105938889 A	14/09/2016
		CN 205406621 U	27/07/2016
		WO 2016-140454 A1	09/09/2016
WO 2014-030899 A1	27/02/2014	CN 104584269 A	29/04/2015
		CN 104584269 B	30/06/2017
		KR 10-1551358 B1	09/09/2015
		KR 10-1551359 B1	08/09/2015
		KR 10-1601168 B1	09/03/2016
		KR 10-2014-0025116 A	04/03/2014
		US 2015-0162588 A1	11/06/2015
		US 9601740 B2	21/03/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/058(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/058; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 2/16 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, 다공성 기재, 다공성 코팅층, 접착층, 접착력, 전극		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2013-0136149 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.12 단락 [0033], [0096], 청구항 1-2 및 도면 1 참조.	1-11
A	KR 10-1298340 B1 (삼성토탈 주식회사) 2013.08.20 단락 [0045] 및 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0125921 A (주식회사 엘지화학) 2016.11.01 단락 [0044], [0062]-[0088] 및 청구항 1 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0108116 A (주식회사 엘지화학) 2016.09.19 청구항 1, 12 참조.	1-11
A	WO 2014-030899 A1 (주식회사 아모그린텍) 2014.02.27 단락 [0041]-[0048] 및 도면 1 참조.	1-11
<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 “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 2019년 01월 25일 (25.01.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 01월 28일 (28.01.2019)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이명진 전화번호 +82-42-481-8474 	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0136149 A	2013/12/12	KR 10-1535198 B1	2015/07/08
KR 10-1298340 B1	2013/08/20	CN 104584267 A	2015/04/29
		CN 104584267 B	2016/11/16
		DE 112013003875 T5	2015/04/16
		JP 2015-529947 A	2015/10/08
		JP 6092389 B2	2017/03/08
		US 2015-0303427 A1	2015/10/22
		US 2016-0359155 A1	2016/12/08
		WO 2014-126325 A1	2014/08/21
KR 10-2016-0125921 A	2016/11/01	US 2018-0040868 A1	2018/02/08
		WO 2016-171519 A1	2016/10/27
KR 10-2016-0108116 A	2016/09/19	CN 105938889 A	2016/09/14
		CN 205406621 U	2016/07/27
		WO 2016-140454 A1	2016/09/09
WO 2014-030899 A1	2014/02/27	CN 104584269 A	2015/04/29
		CN 104584269 B	2017/06/30
		KR 10-1551358 B1	2015/09/09
		KR 10-1551359 B1	2015/09/08
		KR 10-1601168 B1	2016/03/09
		KR 10-2014-0025116 A	2014/03/04
		US 2015-0162588 A1	2015/06/11
		US 9601740 B2	2017/03/21