

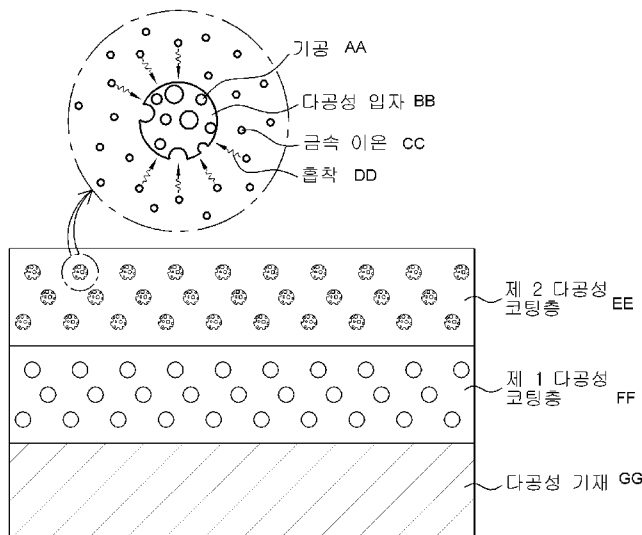


- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011035
- (22) 국제출원일: 2013년 11월 29일 (29.11.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0138022 2012년 11월 30일 (30.11.2012) KR
10-2013-0147978 2013년 11월 29일 (29.11.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이주성 (LEE, Joo-Sung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 성동욱 (SUNG, Dong-Wook); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 가경륜 (KA, Kyung-Ryun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong-Hun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SECONDARY BATTERY SEPARATION MEMBRANE INCLUDING DOUBLE POROUS COATING LAYERS OF INORGANIC PARTICLES HAVING DIFFERENT SURFACE PROPERTIES, SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATION MEMBRANE

(54) 발명의 명칭 : 표면 특성이 다른 무기물 입자의 이중 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막, 이를 포함하는 이차전지, 및 상기 분리막의 제조방법



AA ... Pore
BB ... Porous particle
CC ... Metal ion
DD ... Adsorption
EE ... Second porous coating layer
FF ... First porous coating layer
GG ... Porous substrate

(57) Abstract: The present invention relates to a secondary battery separation membrane including double porous coating layers of inorganic particles having different surface properties, a secondary battery including the same, and a method for manufacturing the separation membrane. According to one embodiment of the present invention, provided is the secondary battery separation membrane comprising: a porous substrate; a first porous coating layer; and a second porous coating layer. According to another embodiment of the present invention, provided is the method for manufacturing the secondary battery separation membrane, comprising the steps of: forming a first slurry; forming a second slurry; forming the first porous coating layer; and forming the second porous coating layer. The separation membrane, according to one aspect of the present invention, in which the inorganic particles are uniformly dispersed within the coating layers thereof, can maintain battery stability by adsorbing excessive metal ions in the battery which are generated if the temperature of the battery exceeds a normal operation temperature range.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



(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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보장 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

본 발명은 표면 특징이 다른 무기물 입자의 이중 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막, 이를 포함하는 이차전지, 및 상기 분리막의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 따라, 다공성 기재, 제 1 다공성 코팅층 및 상기 제 2 다공성 코팅층을 구비하는 이차전지용 분리막이 제공된다. 본 발명의 다른 실시양태에 따라, 제 1 슬러리의 형성 단계, 제 2 슬러리의 형성 단계, 제 1 다공성 코팅층의 형성 단계 및 제 2 다공성 코팅층의 형성 단계를 포함하는 이차전지용 분리막의 제조방법이 제공된다. 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은, 분리막의 코팅층 내의 무기물 입자가 균일하게 분산되어 있으며, 전지의 정상 작동 온도 범위에서 벗어나는 경우 생성되는 전지 내의 과잉 금속 이온을 흡착시켜서 전지의 안전성을 유지시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 표면 특성이 다른 무기물 입자의 이중 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막, 이를 포함하는 이차전지, 및 상기 분리막의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2012년 11월 30일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0138022호 및 제2013년 11월 29일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0147978호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [2] 본 발명은 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막, 구체적으로는 표면 특성이 다른 무기물 입자의 이중 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막, 이를 포함하는 이차전지, 및 상기 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근, 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북, 나아가 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서 충방전이 가능한 이차전지, 특히 리튬 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.
- [4] 그러나, 이차전지의 다공성 분리막은 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 인하여 약 100°C 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로써 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다. 이와 같은 전지의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 예컨대 대한민국 공개특허 2007-0083975호(히다치) 및 대한민국 공개특허 2007-0019958호(에보닉)에는 다공성 기재 상에 절연성 충전재(filler) 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 코팅층을 마련하면서, 다공성 코팅층에 섯다운(shut-down) 기능을 갖는 물질을 첨가한 분리막이 개시되어 있다.
- [5] 하지만, 예컨대 이차전지가 과충전되면 양극으로부터 과잉의 전이 이온(금속 이온)이 나오고, 음극으로 과잉의 전이 이온이 삽입되면서 음극 표면에 반응성이 큰 전이 금속이 석출되고, 양극 또한 열적으로 불안정한 상태가 되며, 전해액으로 사용하는 유기 용매의 분해 반응으로 인한 급격한 발열 반응 때문에 전지에서 과열, 발화, 폭발 등의 안전성에 대한 우려가 완전하게 해결된 것은 아니므로, 안전성에 문제가 되는 이러한 과잉 금속 이온을 제거할 수 있는 기능을 갖는 새로운 코팅층이 필요하다.
- [6] 또한, 무기물 입자를 갖는 다공성 코팅층 및 그와 접촉하는 분리막에서 각각의 층 또는 막의 기공 구조가 잘 보존되고, 상기 다공성 코팅층과 상기 분리막 사이가 이러한 기공 구조에 의해 전이이온의 전달 능력이 우수한 이차전지용 분리막에 대한 요구도 여전히 존재한다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 제조공정에서 슬러리 내에 무기물 입자들이 균일하게 분산되어 그의 제조가 용이하면서 최종적으로 형성된 코팅층이 금속 이온을 잘 흡착할 수 있는 새로운 다공성 코팅층을 갖는 이차전지용 분리막을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따라, 기공을 갖는 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 기공 중 1종 이상의 영역에 코팅되어 있으며, BET 표면적 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만을 갖는 제 1 무기물 입자, 및 상기 제 1 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 1 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 다공성 코팅층; 및 상기 제 1 다공성 코팅층 상에 코팅되어 있으며, BET 표면적 10 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균기공크기 2 내지 200 nm 및 평균입경 0.1 내지 $10 \mu\text{m}$ 을 갖는 제 2 무기물 입자, 및 상기 제 2 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 2 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제 2 바인더 고분자를 포함하는 제 2 다공성 코팅층을 구비하는 이차전지용 분리막이 제공된다.
- [9] 본 발명의 다른 측면에 따라, 제 1 바인더 고분자가 제 1 용매 중에 용해된 제 1 바인더 용액에, BET 표면적 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만을 갖는 제 1 무기물 입자를 첨가하고 교반함으로써, 상기 제 1 무기물 입자가 분산된 제 1 슬러리를 형성하는 단계; 제 2 바인더 고분자가 제 2 용매 중에 용해된 제 2 바인더 용액에, BET 표면적 10 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$, 평균기공크기 2 내지 200 nm 및 평균입경 0.1 내지 $10 \mu\text{m}$ 을 갖는 제 2 무기물 입자를 첨가하고 교반함으로써, 상기 제 2 무기물 입자가 분산된 제 2 슬러리를 형성하는 단계; 상기 제 1 슬러리를 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에 도포하고 건조시킴으로써 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 기공 중 1종 이상의 영역에 제 1 다공성 코팅층을 형성시키는 단계; 및 상기 제 1 다공성 코팅층 상에 상기 제 2 슬러리를 도포하고 건조시킴으로써 제 2 다공성 코팅층을 형성시키는 단계를 포함하는 이차전지용 분리막의 제조방법이 제공된다.
- [10] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

발명의 효과

- [11] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은, 분리막의 코팅층 내의 무기물 입자가 균일하게 분산되어 있어 기공 구조를 잘 유지하며, 전지의 정상 작동 온도 범위에서 벗어나는 경우 생성되는 전지 내의 과잉 금속 이온을 흡착시켜서 전지의 안전성을 유지시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 첨부된 도면은 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 상세한 설명과

함께 본 발명의 원리를 설명하는 것으로, 발명의 범위가 이에 국한되는 것은 아니다.

- [13] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따라 제조된 이차전지의 분리막을 도시한다.
- [14] 도 2는 단지 제 1 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [15] 도 3은 단지 제 2 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [16] 도 4는 실시예 1에 따른 분리막의 제조 공정에서 단지 제 1 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리를 도시한다.
- [17] 도 5는 실시예 1에 따른 분리막의 제조 공정에서 단지 제 2 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리를 도시한다.
- [18] 도 6 및 도 7은 각각 도 4 및 도 5와 같이 실시된 슬러리를 폴리오레핀 기재(원단)에 코팅한 후에 관찰된 표면에 대한 현미경 사진들이다.
- [19] 도 8은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 제조 공정을 나타내는 개략적 다이어그램(diagram)이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [20] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [21] 본 발명의 일 측면에 따라, 기공을 갖는 다공성 기재, 제 1 다공성 코팅층 및 제 2 다공성 코팅층을 포함하는 이차전지용 분리막이 제공된다.
- [22] 다공성 기재는 비제한적으로 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀 고폴리머(cyclic olefin copolymer),

폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및

폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 및 부직포 등을 사용할 수 있다. 상기 다공성 기재로 인하여 양 전극에 대한 절연성이 유지된다. 다공성 기재는 용융 온도, 제조의 편의성, 기공도, 이온의 이동, 절연성 등을 고려하여 기재의 종류와 두께, 기공의 크기와 개수, 특히 부직포의 경우 극세사의 굵기 등을 조정할 수 있다.

- [23] 제 1 다공성 코팅층은 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 기공 중 1종 이상의 영역에 코팅되어 있으며, 제 1 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함한다. 상기 바인더 고분자는 상기 제 1 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 1 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 기능을 한다.

- [24] 제 2 다공성 코팅층은 상기 제 1 다공성 코팅층 상에 코팅되어 있으며, 제 2 무기물 입자 및 바인더 고분자를 포함한다. 상기 바인더 고분자는 상기 제 2 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 2 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 기능을 한다.

- [25] 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene, PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리에이미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [26] 제 1 무기물 입자 및 제 2 무기물 입자는 각각 독립적으로 유전율 상수가 약 5

이상인 무기물 입자 또는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자(리튬 이차전지의 경우)를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자는, BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT, $0 < x < 1$), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_{3-x}\text{PbTiO}_3$ (PMN-PT, $0 < x < 1$), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC 및 TiO_2 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는, 비제한적으로 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄 포스페이트 ($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 글래스(glass) ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄 티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬게르마늄티오 포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), 리튬 나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), $\text{SiS}_2(\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$) 계열 글래스 및 $\text{P}_2\text{S}_5(\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따라 제조된 이차전지의 분리막을 개략적으로 도시한 것이며, 따라서 본 발명은 이에 국한되지 않는 것이다. 도 1을 참고하면 다음과 같다.
- [28] 제 1 무기물 입자는 덜 다공성이거나 또는 비다공성(solid)인 무기물 입자이다. 이 제 1 무기물 입자는 그의 BET(Brunauer, Emmett & Teller) 표면적이 약 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만이며, 하기 제 2 무기물 입자에서와 같은 흡착 기능은 거의 없거나 또는 미미하지만, 코팅층의 형성시 슬러리 내에 무기물 입자가 잘 분산되어 최종 다공성 코팅층 내에 균일하게 분포할 수 있다.
- [29] 제 2 무기물 입자는 제 1 무기물 입자에 비해 상대적으로 더 다공성(porous)인 무기물 입자이다. 상기 제 2 무기물 입자는 그의 BET 표면적이 약 10 내지 약 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 약 12 내지 약 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이다. 또한, 상기 제 2 무기물 입자의 평균 기공크기는 약 2 내지 약 200 nm 또는 약 5 내지 약 100 nm 일 수 있다. 상기 제 2 무기물 입자에 있어서, 그의 BET 표면적이 전술한 범위에 미치지 못하는 경우에는 본원 발명에서 기대하는 효과인 금속 이온의 흡착 효과를 구현하기 어렵고 분산성을 향상시키기 위해 분산제가 과량 투입되어야 하므로 최종 제품인 전지의 성능에 악영향을 미칠 수 있다. 한편, 평균기공크기가 전술된 범위 미만인 경우에는 비표면적이 급격히 증가하는 문제가 있으며, 평균 기공크기가 200 nm 를 초과하는 경우에는 기공크기가 입자크기에 상당하게 되어 본원 발명에서 기대한 다공성 효과가 매우 저하된다.
- [30] 이 금속 이온은 전지의 비정상적인 상황에서 또는 심지어 정상적인 상황에서도 양극 또는 양극 활물질로부터 용출되는 금속 이온, 예컨대 사용되는 양극 활물질의 재료에 따라 망간(Mn), 코발트(Co), 니켈(Ni), 철(Fe) 등일 수 있다. 이러한 금속 이온은 상기 제 2 무기물 입자의 기공 내에 예컨대 전기적 인력,

모세관력 등에 의해 흡착될 수 있다.

- [31] 이러한 제 1 무기물 입자 및 제 2 무기물 입자를 각각 독립적으로 각 다공성 코팅층에 분산 배치함으로써 상기 무기물 입자들 각각이 갖는 고유의 특성을 개별적으로 발휘할 수 있게 된다.
- [32] 예를 들면, 코팅층 내에 제 1 무기물 입자를 포함하는 제 1 다공성 코팅층은 상기 제 1 무기물 입자의 고유 분산성으로 인해 상대적으로 소량의 용매(분산매) 또는 분산제를 사용하면서도 코팅층 내에 고루 분산 배치되어 있는 무기물 입자들을 포함할 수 있다. 또한, 제 1 다공성 코팅층은 소량의 용매 또는 분산제의 사용으로 인해 상기 코팅층이 접착하여 결합하고 있는 다공성 기재와의 계면의 기공 상태가 우수하게 보존된다. 따라서, 이온 전도도 및 전해질 함침성이 크게 개선된다. 한편, 코팅층 내에 제 2 무기물 입자를 포함하는 제 2 다공성 코팅층은 상기 제 2 무기물 입자의 더 다공성인 특성에 따른 고유 흡착성으로 인해 분리막의 금속 이온의 제거에 우수한 성능을 발휘한다.
- [33] 제 1 무기물 입자 및 제 2 무기물 입자는 각각 독립적으로 평균입경이 약 0.01 내지 약 10 μm , 또는 약 0.1 내지 약 5 μm 일 수 있다. 상기 무기물 입자의 평균입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 코팅층 내 무기물 입자의 분산성 저하를 막거나 또는 최소화할 수 있고, 각각의 다공성 코팅층을 적절한 두께와 공극률로 조절할 수 있다.
- [34] 각각의 다공성 코팅층의 형성 단계에서, 다양한 종류의 무기물 입자를 사용하는 슬러리 내 무기물 입자의 분산 상태를 비교하기 위하여, 제 1 무기물 입자만을 포함하는 슬러리 및 제 2 무기물 입자만을 포함하는 슬러리를 각각 도 2와 도 3, 그리고 상기 슬러리들의 촬영된 사진을 각각 도 4와 도 5로서 나타낸다.
- [35] 도 2 및 도 4는 분리막의 제조 공정에서 단지 제 1 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태, 및 그 슬러리의 사진을 도시한다. 이 제 1 무기물 입자의 경우에는 하기 제 2 무기물 입자와 달리 잘 분산되어 최종 코팅층 내에 무기물 입자가 균일하게 분포될 수 있다. 그러나, 이렇게 형성된 최종 다공성 코팅층을 갖는 분리막에서는 그의 덜 다공성이거나 비다공성인 무기물 입자의 표면 특성으로 인하여 금속 이온, 예컨대 비정상적으로 용출되어 발생된 금속 이온을 흡착하여 제거하는 기능을 충분하게 기대하기 어렵다.
- [36] 도 3 및 도 5는 분리막의 제조 공정에서 단지 제 2 무기물 입자만을 사용하는 경우의 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태, 및 그 슬러리의 사진을 도시한다. 제 2 무기물 입자만을 사용하는 경우, 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태는 제 2 무기물 입자가 그의 고유 특성으로 인해, 예컨대 그 안에 존재하는 다수의 기공들로 인해 서로 응집하게 되어 슬러리(바인더 용액) 내에서 잘 분산되지 않지만, 비정상적으로 용출되어 발생된 금속 이온을 흡착하여 제거하는 기능이 충분하게 기대된다.
- [37] 상기 제 1 무기물 입자의 함량은 제 1 다공성 코팅층의 약 70 내지 약 99중량%, 또는 약 80 내지 약 95중량%일 수 있다. 제 1 무기물 입자가 제 1 다공성 코팅층

내에 전술된 범위로 포함되면, 제 1 무기물 입자는 제 1 다공성 코팅층의 제조 공정시 소량의 용매 또는 분산제의 사용으로도 균일하게 분산될 뿐만 아니라, 제 1 다공성 코팅층은 그 아래에 접촉하는 다공성 기재와 함께 이온 전도도 및 전해질 함침성 등이 우수한 조립체를 형성할 수 있다.

- [38] 또한, 상기 제 2 무기물 입자의 함량은 제 2 다공성 코팅층의 약 30 내지 약 95중량%, 또는 약 50 내지 약 90중량%일 수 있다. 제 2 무기물 입자가 제 2 다공성 코팅층 내에 전술된 범위로 포함되면, 제 2 무기물 입자는 제 2 다공성 코팅층 내에서 그의 고유 특성인 흡착성으로 인해 전지 내에서 발생하는 금속 이온의 흡착 및 제거가 크게 개선된다.
- [39] 도 6 및 도 7은 각각 도 4 및 도 5와 같이 실시된 슬러리를 폴리올레핀 기재(원단)에 코팅한 후에 관찰된 표면에 대한 현미경 사진들이다. 이들 사진을 참고하면, 전술된 바와 같은 코팅층의 형성 단계에서 슬러리 내의 무기물 입자의 분산 상태를 직접적으로 확인할 수 있다.
- [40] 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 약 0.001 내지 약 10 μm 범위가 바람직하며, 기공도는 약 10 내지 약 90% 범위가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 약 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 대략 1 μm 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주입되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 기공 크기 및 기공도가 각각 약 0.001 μm 및 약 10% 미만일 경우 저항층으로서 작용할 수 있으며, 기공 크기 및 기공도가 약 10 μm 및 약 90%를 각각 초과할 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있다. 다공성 기재에 대한 다공성 코팅층의 적재량은 다공성 코팅층의 기능 및 고용량 전지에 대한 적합성을 고려할 때 약 5 내지 약 20 g/m^2 인 것이 바람직하다.
- [41] 본 발명의 다른 측면에 따라, 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어 있는 전술된 분리막을 포함하는 이차전지가 제공된다. 또한, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [42] 양극, 음극 등은 당해 분야에 공지되어 있거나, 또는 공지되어 있는 공정 및/또는 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다.
- [43] 양극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 양극 활물질을 양극 집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 양극 활물질로는 종래 전기화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 비제한적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기서, $0 < Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기서, $0 < Z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 및 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 양극 집전체로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 사용할 수 있다.
- [44] 음극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 음극 활물질을 음극 집전체에

결착시킨 형태로 제조된다. 이때, 음극 활물질은 예컨대 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 < x < 1$), Li_xWO_2 ($0 < x < 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x < 1$; $1 = y = 3$; $1 = z = 8$)의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 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 , Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다. 한편, 음극 집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.

- [45] 또한, 상기 전극과 분리막 사이에 삽입될 수 있는 전해질은 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^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (δ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.
- [46] 상기 전해질의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 본 발명의 분리막을 전지에 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [47] 도 8은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 제조 공정을 나타내는 개략적 다이어그램(diagram)이다. 본 발명의 다른 측면에 따라, 제 1 슬러리의 형성 단계(S1), 제 2 슬러리의 형성 단계(S2), 제 1 다공성 코팅층의 형성 단계(S3) 및 제 2 다공성 코팅층의 형성 단계(S4)를 포함하는 이차전지용 분리막의 제조방법이 제공된다. 이하, 도 8을 참고하면 다음과 같다.
- [48] S1 단계에서, 우선적으로 제 1 바인더 고분자를 제 1 용매 중에 용해시켜 제 1 바인더 용액(또는 코팅액)을 제공한다.
- [49] 제 1 바인더 고분자는 앞서 본원에서 이차전지용 분리막에 관하여 기재된 바와 같이 사용될 수 있다.
- [50] 제 1 용매는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점이 낮은 것이 바람직하다. 이는 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 제 1 용매를 용이하게 제거할 수 있기 때문이다. 제 1 용매의 비제한적인 예로는 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및

사이클로헥산(cyclohexane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [51] 상기 제 1 바인더 용액에 제 1 무기물 입자를 첨가하여 제 1 무기물 입자가 분산된 제 1 슬러리를 형성한다. 제 1 무기물 입자는 앞서 본원에서 이차전지용 분리막에 관하여 기재된 바와 같이 사용될 수 있다.
- [52] 상기 제 1 용매의 함량은 제 1 슬러리의 약 40 내지 약 95중량%, 또는 약 60 내지 약 90중량%일 수 있다. 상기 제 1 용매의 함량이 전술된 범위 내에 속하는 경우, 이후 진행되는 코팅시 다공성 기재에 대한 제 1 슬러리의 젖음성(wettability)을 확보하면서 다공성 기재의 기공 구조를 유지하는 데 도움을 줄 수 있다.
- [53] S2 단계에서, 제 2 바인더 고분자를 제 2 용매 중에 용해시켜 제 2 바인더 용액(또는 코팅액)을 제공한다.
- [54] 제 2 바인더 고분자 및 제 2 용매는 각각 독립적으로 상기 제 1 바인더 고분자 및 제 1 용매와 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 제 2 바인더 용액에 제 2 무기물 입자를 첨가하여 제 2 무기물 입자가 분산된 제 2 슬러리를 형성한다. 제 2 무기물 입자는 앞서 본원에서 이차전지용 분리막에 관하여 기재된 바와 같이 사용될 수 있다.
- [55] 상기 제 2 용매의 함량은 제 2 슬러리의 약 40 내지 약 95중량%, 또는 약 60 내지 약 90중량%일 수 있다. 상기 제 2 용매의 함량이 전술된 범위 내에 속하는 경우, 이후 건조되기 전까지는 형성되는 제 1 다공성 코팅층과 제 2 다공성 코팅층 사이의 섞임(mixing)이 방지되므로 안정적인 계면 상태로 형성하는 데 용이할 수 있다.
- [56] S3 단계에서, 상기 S1 단계에서 형성된 제 1 슬러리를 다공성 기재의 적어도 일면에 도포한다. 이어서, 상기 제 1 슬러리-도포된 다공성 기재를 건조시켜 상기 제 1 슬러리 중의 제 1 용매를 제거한다. 이러한 제 1 용매의 제거로 인해, 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 기공 중 1종 이상의 영역에 제 1 다공성 코팅층이 형성된다.
- [57] 다공성 기재는 앞서 본원에서 분리막에 관하여 기재된 바와 같이 사용될 수 있으며, 상기 다공성 기재는 앞서 기재된 기재 물질로부터 우수한 통기성 및 공극률을 확보하기 위해 당업계에 공지되어 있는 통상적인 방법, 예컨대 용매, 희석제 또는 기공형성제를 사용하는 습식법 또는 연신방식을 사용하는 건식법을 통하여 기공을 형성함으로써 제조될 수 있다.
- [58] 제 1 무기물 입자가 분산된 제 1 슬러리를 다공성 기재에 코팅하는 방법은 당업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(dip) 코팅, 다이(die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 제 1 다공성 코팅층은 상기 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다. 이와 같은 코팅 방법에 따라 형성된 제 1 다공성 코팅층은 다공성 기재의 표면은 물론 다공성 기재의 특성상 그 내부에도 일부 존재하게 된다.

- [59] S4 단계에서, 상기 S2 단계에서 형성된 제 2 슬러리를 상기 S3 단계에서 형성된 제 1 다공성 코팅층 상에 도포한다. 이어서, 상기 제 2 슬러리-도포된 다공성 코팅층을 건조시켜 상기 제 2 슬러리 중의 제 2 용매를 제거하며, 이로 인해 상기 제 1 다공성 코팅층 상에 제 2 다공성 코팅층이 형성된다.
- [60] 제 2 무기물 입자가 분산된 제 2 슬러리를 제 1 다공성 코팅층 상에 코팅하는 방법은 당업계에 알려진 통상적인 코팅 방법, 제 1 다공성 코팅층의 도포에 관하여 기재된 바와 같이 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [61]
- [62] 또한, 전술된 분리막 이외의 양극, 음극 및 전해액은 당해 분야에 공지되어 있는 바와 같으며, 또한 이들은 상업적으로 입수 가능하거나, 또는 당해 분야에 공지되어 있는 공정 및/또는 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다.
- [63] 이러한 본 발명의 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 이차전지로서 제조된다. 또한, 본 발명의 이차전지는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [64] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [65]
- [66] **[실시예 1]**
- [67] 분리막의 제조
- [68] 제 1 바인더로서
PVdF-CTFE(폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체) 5 중량부를 제 1 용매로서 아세톤 95 중량부에 첨가하고, 50°C에서 약 12시간 이상 동안 용해시켜 제 1 바인더 용액을 준비하였다.
- [69] 상기 준비된 제 1 바인더 용액에 평균입경 0.7 μm 및 BET 4 m^2/g 의 제 1 알루미늄 입자를 바인더:무기물의 비율이 10:90이 되도록 혼합하고 분산시켜 제 1 슬러리를 제조하였다. 제 1 슬러리의 분산성은 도 4에서 제시되는 바와 같다.
- [70] 제 2 바인더로서
PVdF-CTFE(폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체) 5 중량부를 제 1 용매로서 아세톤 95 중량부에 첨가하고, 50°C에서 약 12시간 이상 동안 용해시켜 제 2 바인더 용액을 준비하였다.
- [71] 상기 준비된 제 2 바인더 용액에, 평균입경 0.4 μm , BET 15 m^2/g 및 평균기공크기 100 nm의 제 2 알루미늄 입자를 바인더:무기물의 비율이 20:80이 되도록 혼합하고 분산시켜 제 2 슬러리를 제조하였다. 제 2 슬러리의 분산성은 도 5에서 제시되는 바와 같다.

[72] 상기 제조된 제 1 슬러리 및 제 2 슬러리를 순서대로 슬라이드 슬롯(slide-slot) 이층 코팅법에 의해 두께 16 μm 의 폴리에틸렌 다공성 기재(Celgard, PP1615)에 코팅함으로써, 제 1 다공성 코팅층과 제 2 다공성 코팅층을 동시에 형성하였다. 각 코팅층의 두께는 약 5 μm 및 약 3 μm 로 조절하였다.

[73]

[74] 양극의 제조

[75] 양극 활물질로서 리튬 망간 복합산화물 90 중량부, 도전재로서 카본블랙(carbon black) 5 중량부, 바인더로서 폴리비닐리덴플루로라이드(PVDF) 5 중량부를 용매인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 40 중량부에 첨가하여 양극 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 100 μm 인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포하고 건조한 후, 이를 롤 프레스(roll press)로 실시하여 양극을 제조하였다.

[76]

[77] 음극의 제조

[78] 음극 활물질로서 탄소 분말 95 중량부, 도전재로서 카본블랙(carbon black) 3 중량부, 바인더로서 폴리비닐리덴플루로라이드(PVDF) 2 중량부를 용매 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 100 중량부에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 90 μm 인 음극 집전체의 구리(Cu) 박막에 도포하고 건조한 후, 이를 롤 프레스로 실시하여 음극을 제조하였다.

[79]

[80] 리튬 이차전지의 제조

[81] 앞서 제조된 분리막, 양극 및 음극을 stacking 방식으로 단위 셀들을 조립하였다. 그 다음, 전해액(에틸렌카보네이트(EC)/디메틸카보네이트(DMC)/에틸메틸카보네이트(EMC) = 3/4/3 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트 (LiPF_6) 1몰)을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[82]

[83] [비교예 1]

[84] 분리막의 제조 공정에서 제 2 알루미늄 입자를 포함하는 제 2 다공성 코팅층 없이 제 1 알루미늄 입자를 포함하는 제 1 다공성 코팅층만을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다. 또한, 상기 분리막을 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[85]

[86] [비교예 2]

[87] 분리막의 제조 공정에서 제 1 알루미늄 입자를 포함하는 제 1 다공성 코팅층 없이 제 2 알루미늄 입자를 포함하는 제 2 다공성 코팅층만을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다. 또한, 상기 분리막을 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다. 그러나,

과량의 바인더 비율로 인하여 분리막의 통기성이 악화되어 리튬 이온의 전달 능력이 현저히 감소되었다.

[88]

[89] **[실험예]**[90] 분리막의 물성 평가

[91] 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 이차전지에서 전해액을 주입한 후 활성화 공정을 거치고, 이들 이차전지를 용량 감퇴율을 측정하여 하기 표 1에 제시하였다.

[92]

[93] 표 1

[Table 1]

	초기	100 cycles	200 cycles	300 cycles
실시예 1	100%	99.6%	98.8%	97.6%
비교예 1	100%	98.0%	95.2%	92.6%

[94]

[95] 또한, 상기 전지들을 분해하고 음극 표면에 대하여 ICP(*inductively coupled plasma*)을 이용하여 망간 이온의 검출량을 조사하였으며, 그 결과는 하기 표 2에 제시하였다.

[96] 표 2

[Table 2]

	분리막 표면(ppm)	음극 표면(ppm)
실시예 1	145	150
비교예 1	135	180

[97]

청구범위

- [청구항 1] 기공을 갖는 다공성 기재;
 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 기공 중 1종 이상의 영역에 코팅되어 있으며, BET 표면적 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만을 갖는 제 1 무기물 입자, 및 상기 제 1 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 1 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제 1 바인더 고분자를 포함하는 제 1 다공성 코팅층; 및
 상기 제 1 다공성 코팅층 상에 코팅되어 있으며, BET 표면적 10 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 제 2 무기물 입자, 및 상기 제 2 무기물 입자의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 제 2 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 제 2 바인더 고분자를 포함하는 제 2 다공성 코팅층을 구비하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 제 1 무기물 입자의 함량이 제 1 다공성 코팅층의 70 내지 99중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 제 2 무기물 입자의 함량이 제 2 다공성 코팅층의 30 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 제 1 무기물 입자 및 제 2 무기물 입자가 각각 독립적으로 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 다공성 기재가 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리에테르이미드(polyetherimide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 폴리벤지미다졸(polybenzimidazole), 폴리에테르설폰(polyethersulfone),

폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀
고폴리머(cyclic olefin copolymer),
폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및
폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진
군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의
혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 또는
부직포인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

[청구항 6]

제1항에 있어서,
상기 제 1 바인더 고분자 및 제 2 바인더 고분자가 각각 독립적으로
폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로
프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene,
PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로
에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴
플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene
fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸
메타크릴레이트(polymethyl methacrylate),
폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone),
폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트
공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌
옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose
acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate
butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate
propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan),
시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol),
시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸
수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸
셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC),
아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔
공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer),
폴리이미드(polyimide),
폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride),
폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔
고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된
어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는
이차전지용 분리막.

[청구항 7]

양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되어 있는 제1항
내지 제6항 중 어느 한 항의 이차전지용 분리막을 포함하는

- 이차전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 이차전지가 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 9] 제 1 바인더 고분자가 제 1 용매 중에 용해된 제 1 바인더 용액에,
BET 표면적 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만을 갖는 제 1 무기물 입자를 첨가하고 교반함으로써, 상기 제 1 무기물 입자가 분산된 제 1 슬러리를 형성하는 단계;
제 2 바인더 고분자가 제 2 용매 중에 용해된 제 2 바인더 용액에,
BET 표면적 10 내지 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 제 2 무기물 입자를 첨가하고 교반함으로써, 상기 제 2 무기물 입자가 분산된 제 2 슬러리를 형성하는 단계;
상기 제 1 슬러리를 기공을 갖는 다공성 기재의 적어도 일면에 도포하고 건조시킴으로써 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 기공 중 1종 이상의 영역에 제 1 다공성 코팅층을 형성시키는 단계; 및
상기 제 1 다공성 코팅층 상에 상기 제 2 슬러리를 도포하고 건조시킴으로써 제 2 다공성 코팅층을 형성시키는 단계를 포함하는 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 제 2 무기물 입자는 평균기공크기가 2 내지 200 nm 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 제 2 무기물 입자는 평균입경 $0.1 \mu\text{m}$ 내지 $10 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제9항에 있어서,
상기 제 1 용매 및 제 2 용매가 각각 독립적으로 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 사이클로헥산(cyclohexane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제9항에 있어서,
상기 제 1 용매의 함량이 제 1 슬러리의 40 내지 95중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제9항에 있어서,
상기 제 2 용매의 함량이 제 2 슬러리의 40 내지 95중량%인 것을

[청구항 15]

특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.

제9항에 있어서,

제 1 무기물 입자 및 제 2 무기물 입자가 각각 독립적으로 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.

[청구항 16]

제9항에 있어서,

상기 다공성 기재가 폴리에틸렌(polyethylene),

폴리프로필렌(polypropylene),

폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate),

폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate),

폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal),

폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate),

폴리이미드(polyimide),

폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone),

폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone),

폴리에테르이미드(polyetherimide),

폴리아미드이미드(polyamideimide),

폴리벤지미다졸(polybenzimidazole),

폴리에테르설향(polyethersulfone),

폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 사이클릭 올레핀

고폴리머(cyclic olefin copolymer),

폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide) 및

폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진

군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 2종 이상의

혼합물로 형성된 고분자막 또는 이들의 다중막, 직포 또는

부직포인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.

[청구항 17]

제9항에 있어서,

상기 제 1 바인더 고분자 및 제 2 바인더 고분자가 각각 독립적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로

프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene,

PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로

에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리비닐리덴

플루오라이드-클로로트리플루오로 에틸렌(polyvinylidene

fluoride-co-chlorotrifluoro ethylene), 폴리메틸

메타크릴레이트(polymethyl methacrylate),

폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone),

폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethyl cellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethyl sucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose, CMC), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리아미드(polyimide), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile) 및 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막의 제조방법.

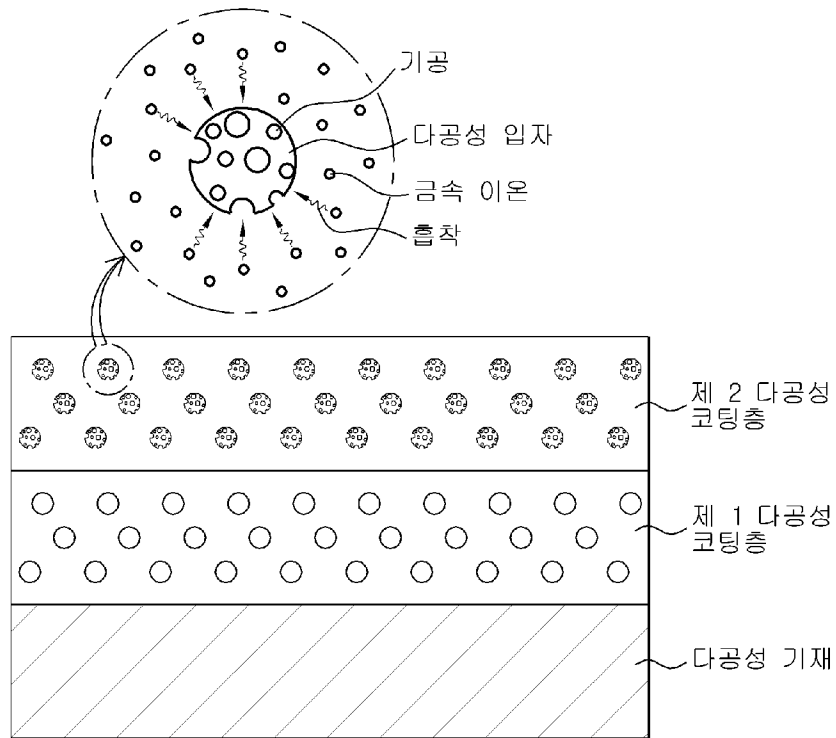
[청구항 18]

제1항에 있어서,
상기 제 2 무기물 입자는 평균기공크기가 2 내지 200nm 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

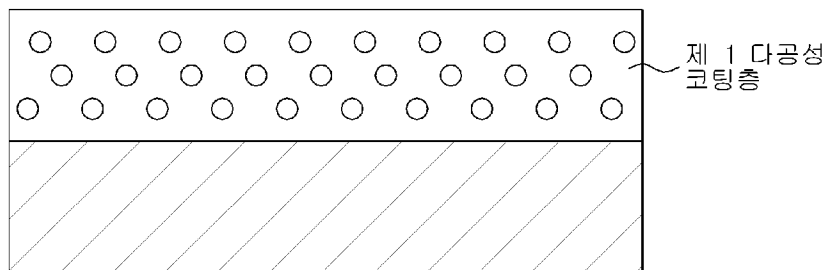
[청구항 19]

제1항에 있어서,
상기 제 2 무기물 입자는 평균입경 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 분리막.

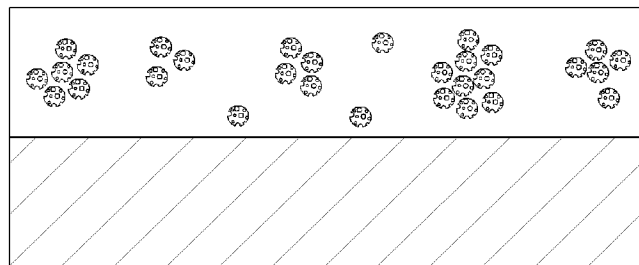
[Fig. 1]



[Fig. 2]



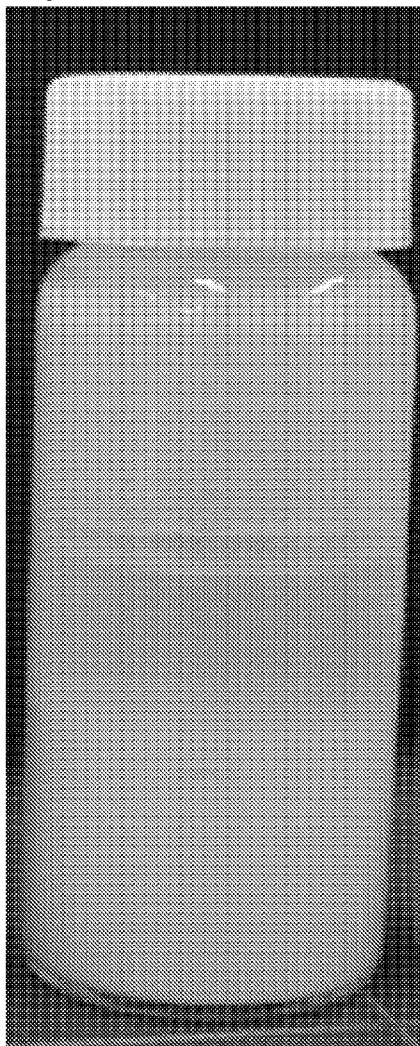
[Fig. 3]



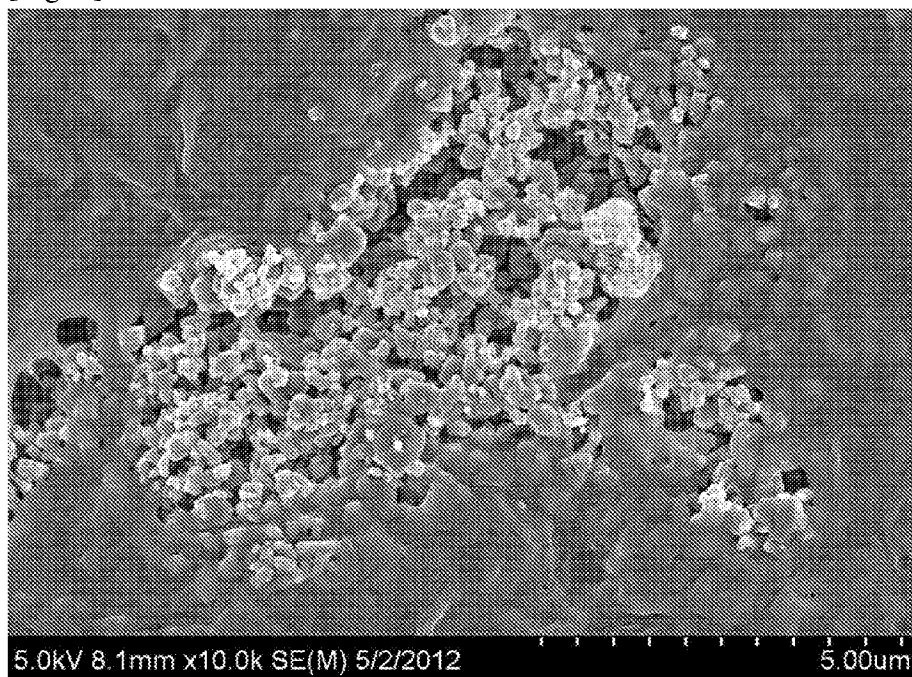
[Fig. 4]



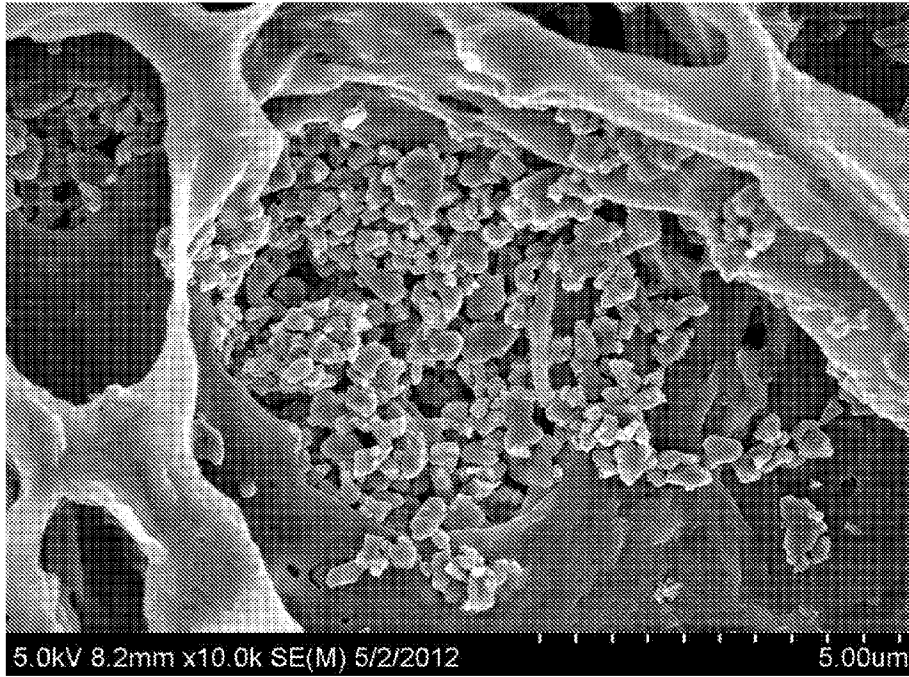
[Fig. 5]



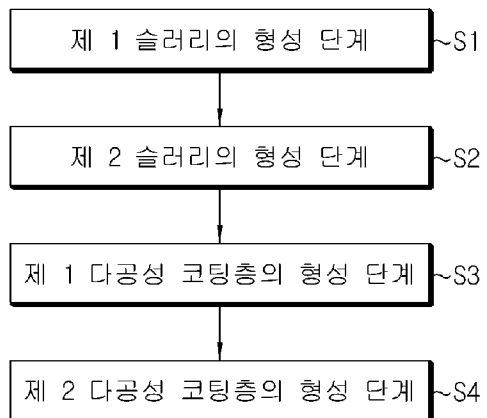
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011035**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/16(2006.01)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 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 4/58; H01M 4/505

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: membrane, porous material, BET surface area, inorganic, binder

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2003-0094696 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 18 December 2003 See abstract, pages 2-4 and figures 1-4.	1-4,6-15,17-19
Y		5,16
Y	KR 10-2010-0120137 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 12 November 2010	5,16
A	See abstract, paragraphs [0180], [0181] and figures 1-3.	1-4,6-15,17-19
A	US 2009-0325074 A1 (FUKUMOTO, Yusuke et al.) 31 December 2009 See abstract, paragraphs [0011]-[0039] and figure 2.	1-19
A	KR 10-2010-0084638 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD.) 27 July 2010 See abstract, paragraphs [0060]-[0077], [0089]-[0103] and figure 1.	1-19
A	KR 10-2006-0033029 A (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CORPORATION) 18 April 2006 See abstract, and pages 5-8 figures 1, 2.	1-19



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

26 MARCH 2014 (26.03.2014)

Date of mailing of the international search report

31 MARCH 2014 (31.03.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

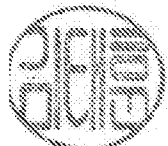
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/011035

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0094696 A	18/12/2003	NONE	
KR 10-2010-0120137 A	12/11/2010	CN 101939865 A CN 101939865 B EP 2242133 A1 JP 2009-209035 A JP 5326609 B2 US 2011-0059371 A1 WO 2009-099029 A1	05/01/2011 16/10/2013 20/10/2010 17/09/2009 30/10/2013 10/03/2011 13/08/2009
US 2009-0325074 A1	31/12/2009	CN 101331643 A CN 101331643 B JP 2008-027634 A JP 5055865 B2 KR 10-0962857 B1 WO 2008-010423 A1	24/12/2008 08/12/2010 07/02/2008 24/10/2012 09/06/2010 24/01/2008
KR 10-2010-0084638 A	27/07/2010	CN 101874320 A EP 2207228 A1 JP 2010-021125 A TW 200933963 A US 2010-0248032 A1 WO 2009-041722 A1	27/10/2010 14/07/2010 28/01/2010 01/08/2009 30/09/2010 02/04/2009
KR 10-2006-0033029 A	18/04/2006	CN 1820383 A CN 1820383 C0 EP 1659650 A1 JP 4847861 B2 JP W020-05098997 A1 US 2006-0188785 A1 US 2008-0248394 A1 US 2008-0254369 A1 US 7422825 B2 US 8003259 B2 US 8119291 B2 WO 2005-098997 A1	16/08/2006 11/06/2008 24/05/2006 28/12/2011 20/10/2005 24/08/2006 09/10/2008 16/10/2008 09/09/2008 23/08/2011 21/02/2012 20/10/2005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/16(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; H01M 4/583; H01M 4/525; H01M 10/0525; H01M 10/058; H01M 4/58; H01M 4/505 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, 다공성 기재, BET표면적, 무기물, 바인더		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2003-0094696 A (삼성에스디아이 주식회사) 2003.12.18 요약, 페이지 2-4 및 도면 1-4 참조.	1-4, 6-15, 17-19
Y		5, 16
Y	KR 10-2010-0120137 A (미쓰비시 가가꾸 가부시킴카이사) 2010.11.12 요약, 문단번호 [0180], [0181] 및 도면 1-3 참조.	5, 16
A		1-4, 6-15, 17-19
A	US 2009-0325074 A1 (YUSUKE FUKUMOTO 외 2명) 2009.12.31 요약, 문단번호 [0011]-[0039] 및 도면 2 참조.	1-19
A	KR 10-2010-0084638 A (스미토모 가가꾸 가부시킴카이사) 2010.07.27 요약, 문단번호 [0060]-[0077], [0089]-[0103] 및 도면 1 참조.	1-19
A	KR 10-2006-0033029 A (마쓰시다덴기산업 가부시킴카이사) 2006.04.18 요약, 및 페이지 5-8 도면 1, 2 참조.	1-19
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허문헌 “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 2014년 03월 26일 (26.03.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 03월 31일 (31.03.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 김태훈 전화번호 +82-42-481-8407 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0094696 A	2003/12/18	없음	
KR 10-2010-0120137 A	2010/11/12	CN 101939865 A CN 101939865 B EP 2242133 A1 JP 2009-209035 A JP 5326609 B2 US 2011-0059371 A1 WO 2009-099029 A1	2011/01/05 2013/10/16 2010/10/20 2009/09/17 2013/10/30 2011/03/10 2009/08/13
US 2009-0325074 A1	2009/12/31	CN 101331643 A CN 101331643 B JP 2008-027634 A JP 5055865 B2 KR 10-0962857 B1 WO 2008-010423 A1	2008/12/24 2010/12/08 2008/02/07 2012/10/24 2010/06/09 2008/01/24
KR 10-2010-0084638 A	2010/07/27	CN 101874320 A EP 2207228 A1 JP 2010-021125 A TW 200933963 A US 2010-0248032 A1 WO 2009-041722 A1	2010/10/27 2010/07/14 2010/01/28 2009/08/01 2010/09/30 2009/04/02
KR 10-2006-0033029 A	2006/04/18	CN 1820383 A CN 1820383 C0 EP 1659650 A1 JP 4847861 B2 JP WO20-05098997 A1 US 2006-0188785 A1 US 2008-0248394 A1 US 2008-0254369 A1 US 7422825 B2 US 8003259 B2 US 8119291 B2 WO 2005-098997 A1	2006/08/16 2008/06/11 2006/05/24 2011/12/28 2005/10/20 2006/08/24 2008/10/09 2008/10/16 2008/09/09 2011/08/23 2012/02/21 2005/10/20