

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-534603

(P2014-534603A)

(43) 公表日 平成26年12月18日(2014.12.18)

(51) Int.Cl. F 1 テーマコード (参考)  
**HO 1 M 2/16 (2006.01)** HO 1 M 2/16 N 5 H O 2 1

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 20 頁)

(21) 出願番号	特願2014-544637 (P2014-544637)	(71) 出願人	513091087
(86) (22) 出願日	平成23年12月8日 (2011.12.8)		ザ・リパブリック・オブ・コリア・(フォ
(85) 翻訳文提出日	平成26年5月30日 (2014.5.30)		レストリー・アドミニストレーション・フ
(86) 国際出願番号	PCT/KR2011/009468		ォレストリー・リサーチ・インスティテュ
(87) 国際公開番号	W02013/081228		ート)
(87) 国際公開日	平成25年6月6日 (2013.6.6)		大韓民国・ソウル・130-712・ドン
(31) 優先権主張番号	10-2011-0126752		ダムン・グ・チョンヤンニ・2ードン・2
(32) 優先日	平成23年11月30日 (2011.11.30)		07
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)	(74) 代理人	100080012
			弁理士 高石 橋馬
		(72) 発明者	イ ソンヨン
			大韓民国 ソウル特別市 恩平区 龜山洞
			222 セファアパート 101棟 1
			03号

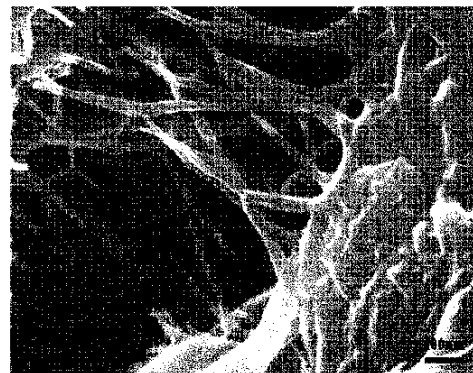
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 セルロースナノファイバを有する二次電池用多孔性セパレータ及びその製造方法

## (57) 【要約】

本発明は、セルロースナノファイバを有する二次電池用セパレータに係り、セパレータは、セルロースナノファイバの間に形成された微多孔性構造を有し、多孔性構造は、気孔度が10～80% (v/v)であり、気孔径は0.01～10 μmであり、セパレータの厚さは5～30 μmである二次電池用セパレータ及びその製造方法に関するものであり、本発明によれば、熱的安定性、寸法安定性、濡れ性及び電気化学安定性に優れたセパレータを製造することができる。製造工程が簡素化されて生産コストを下げるができる。

【選択図】 図2



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

セルロースナノファイバを有し、透気度値が $10 \sim 1000 \text{ sec}/100 \text{ cc} \cdot \text{air}$ であることを特徴とする二次電池用セパレータ。

**【請求項 2】**

セルロースナノファイバの間に形成された微多孔性構造を備え、多孔性構造は、気孔度が $10 \sim 80\% (\text{v}/\text{v})$ であり、気孔径は $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

**【請求項 3】**

セパレータの厚さは $5 \sim 30 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

10

**【請求項 4】**

セルロースナノファイバの平均直径は $10 \sim 100 \text{ nm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

**【請求項 5】**

リチウム塩及びカーボネート系溶媒を有する電解液に含浸された状態で、イオン伝導度が $0.01 \sim 10 \text{ mS}/\text{cm}$ であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池用セパレータ。

**【請求項 6】**

セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液を用いてシートを製造する工程と、

20

シート内に含まれている有機溶媒を除去して微多孔を形成する工程と、

を有することを特徴とする二次電池用セパレータの製造方法。

**【請求項 7】**

有機溶媒と水との混合比は $50 : 50 \sim 100 : 0$ （体積比）であることを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

**【請求項 8】**

有機溶媒は、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、アセトン、エチルアセテート、メチルエチルケトン、トルエン及びヘプタンよりなる群から選ばれるいずれか一種以上を有することを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

30

**【請求項 9】**

有機溶媒はイソプロピルアルコールであることを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

**【請求項 10】**

シートを製造する工程は、

セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液をホモジナイザに通液させて懸濁液を製造し、これを減圧してシートを得る過程を有することを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

**【請求項 11】**

セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液をホモジナイザに 8 サイクル以上通液させることを特徴とする請求項 10 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

40

**【請求項 12】**

微多孔を形成する工程後に、得られたシートを乾燥する過程をさらに有することを特徴とする請求項 6 に記載の二次電池用セパレータの製造方法。

**【請求項 13】**

請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載のセパレータを有することを特徴とする二次電池。

**【請求項 14】**

前記電池はリチウム二次電池であることを特徴とする請求項 13 に記載の二次電池。

**【発明の詳細な説明】**

50

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、セルロースナノファイバを有する二次電池用セパレータ及びその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

二次電池は、パソコン、スマートフォン、デジタルカメラなどの電子産業、スマート自動車とハイブリッド自動車などの自動車産業及びエネルギー貯蔵産業まで大幅に拡張されつつある。また応用分野においては、高いエネルギー密度、高電力密度及び電池の安定性などの高い性能が求められている。特にセパレータは、二次電池内の陽極と陰極との間のイオンの移動を許容しつつも電子の伝導を遮断することにより短絡を防ぐ隔膜として働く。二次電池用セパレータは、物理的な絶縁機能を有することから、電池の安定性に重要な機能を担っている。

10

## 【0003】

現在汎用されているセパレータは、ポリプロピレンまたはポリエチレンなどのポリオレフィン系高分子から作製されている。しかしながら、ポリオレフィン系高分子を用いたセパレータは熱的安定性が悪く、孔隙率及び電解質への濡れ性などが悪いという問題点がある。

## 【0004】

ポリオレフィン系高分子を用いたセパレータが抱えている上記問題点を補うための代替物質への取り組みが盛んになされている。例えば、ポリエチレンテレフタレート (polyethylene terephthalate, PET) 不織布に補強材としてアルミナまたはシリカなどの無機粉末を添加する方法、ポリフェニレンテレフタレート (polyphenylene terephthalate, PPTA) を用いて湿式不織布を製造する方法、若しくは、電気紡糸法を用いてナノファイバ不織布を製造する方法などが挙げられる。しかしながら、この種の不織布セパレータは、自己放電と内部短絡を引き起こす広い孔隙径分布を有するなどの欠点がある。

20

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明の目的は、セルロースナノファイバを有するセパレータ、その製造方法及び前記セパレータを有する二次電池を提供することである。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

上述した目的を達成するために、本発明の一実施形態は、セルロースナノファイバを有し、透気度値が10~1000 sec/100 cc・airである二次電池用セパレータを提供する。

## 【0007】

また上述した目的を達成するために、本発明の他の実施形態は、セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液を用いてシートを製造する工程と、シート内に含まれている有機溶媒を除去して微多孔を形成する工程と、を有する二次電池用セパレータの製造方法を提供する。

40

## 【発明の効果】

## 【0008】

本発明に係るセルロースナノファイバを有する二次電池用セパレータ及びその製造方法によれば、熱的安定性、寸法安定性、濡れ性及び電気化学安定性に優れたセパレータを製造することができ、製造工程が簡素化されて生産コストを下げることができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0009】

【図1A】本発明の一実施形態による二次電池用セパレータの電子走査顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図1B】セルガード (celgard 2320 PP/PE/PP) セパレータの電子走査顕微鏡 (SEM) 写

50

真である。

【図 2】本発明の一実施形態による二次電池用セパレータをより拡大した電子走査顕微鏡 (SEM) 写真である。

【図 3】本発明の他の実施形態による二次電池用セパレータの熱的安定性を実験した結果を示す写真である。

【図 4】本発明の他の実施形態による二次電池用セパレータの電気化学的な酸化安定性を実験した結果を示すグラフである。

【図 5】本発明の一実施形態による二次電池用セパレータとセルガード (celgard 2320 P P/PE/PP) セパレータの極性電解液への濡れ性を実験した結果を比較した写真である。

【図 6】本発明の一実施形態による二次電池用セパレータとセルガード (celgard 2320 P P/PE/PP) セパレータの低電圧特性 (Open circuit voltage drop) を比較したグラフである。

【図 7】本発明の一実施形態による二次電池用セパレータとセルガード (celgard 2320 P P/PE/PP) セパレータの電流密度の変化による放電容量の変化を示すグラフである。

【図 8 A】比較例 1 の二次電池用セパレータの電流密度の変化による放電容量の変化を示すグラフである。

【図 8 B】実施例 1 の二次電池用セパレータの電流密度の変化による放電容量の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0010】

本発明の一実施形態による二次電池用セパレータは、セルロースナノファイバを有していてもよい。セルロースは、地球上で最も豊富なバイオ高分子物質のうちの一つであり、再生可能である他、高い引張り強度、低い密度と生分解性などのメリットを有している。なおセルロースナノファイバは、高い地表面積と高いアスペクト比 (aspect ratio, L/D) などの特性を有する。

【0011】

前記セパレータは、10~1000 s/100 cc・airの範囲の透気度値 (Gurley value) を有していてもよい。例えば、前記透気度値は、1000 cc・air以下、10~1000 cc・air、100~800 cc・airまたは450~700 s/100 cc・airであってもよい。本発明において、透気度値 (ガレー値) とは、膜の空気通過度に関する指標のことをいい、ガレー式空気通過度 (JIS P8117) の規格に準拠して定められる。一般に、透気度値が小さいほど空気通過度が良好であるといえる。透気度値は、下記式 1 によって説明可能である。

(数 1)

$$tG = K \cdot (\frac{1}{\phi^2} \cdot L) / (\frac{1}{\phi} \cdot d)$$

式中、tGは透気度値であり、Kは比例定数であり、 $\frac{1}{\phi}$ は曲路率 (任意の曲路に対して曲路の長さを膜厚で割った値を平均したもの) であり、Lは膜厚であり、 $\frac{1}{\phi^2}$ は孔隙率であり、dは平均空隙径である。

【0012】

上記式 1 に基づき、セパレータが高い空気透過度を有するためには、膜厚は薄く、孔隙率と平均空隙径は大きいことが有利であるということが分かる。

【0013】

一つの実施形態において、前記二次電池用セパレータは、セルロースナノファイバの間に形成された微多孔性構造を有していてもよい。

【0014】

例えば、前記多孔性構造は、気孔度が10~80% (v/v)、10~50% (v/v)、25~50% (v/v) または25~50% (v/v) であってもよい。前記気孔度の範囲において優れた空気透過率及び高い物理的強度を実現することができる。

【0015】

また、多孔性構造を形成する気孔径は0.01~10 μmの範囲であってもよく、場合によっては、0.01~8 μm、0.1~10 μmまたは0.1~8 μmの範囲であってもよい。前記気孔径は

10

20

30

40

50

、優れた空気透過度を実現し得る多孔性構造を形成するためのものであり、気孔径が大き過ぎる場合には物理的強度が低下する虞がある。

【0016】

前記セパレータの厚さは、5～30 μmの範囲であってもよい。例えば、前記セパレータの平均厚さは、5～30 μm、5～20 μm、5～20 μm、5～15 μmまたは15～20 μmであってもよい。本発明に係るセパレータは、既存のセルロースを有する二次電池用セパレータに比べて平均厚さが薄いという特徴がある。前記セパレータの厚さの範囲は、物理的な強度を確保して電池の安定性が低下することを防ぐために限定する。なお、前記セパレータの厚さが大き過ぎる場合にはセパレータの抵抗が増大され、空気透過度が低くなって電池効率が下がる虞がある。

10

【0017】

本発明に係るセルロースナノファイバの大きさには特に制限はなく、一実施形態において、セルロースナノファイバの平均直径は10～100 nmの範囲であってもよい。例えば、セルロースナノファイバの平均直径は、10～80 nm、30～100 nm、20～80 nmまたは20～60 nmの範囲であってもよい。セルロースナノファイバの直径の範囲は、十分な大きさの空隙を形成し、且つ、均一な表面を実現するために限定する。例えば、セルロースナノファイバの平均直径が大き過ぎる場合には、製造されたセパレータの表面が凹凸になる結果、強度が弱くなる。

【0018】

一実施形態において、本発明に係る二次電池用セパレータは、リチウム塩及びカーボネート系溶媒を有する電解液に含浸された状態で、イオン伝導度が0.01～10 mS/cmの範囲であってもよい。例えば、前記セパレータのイオン伝導度は、0.01～8 mS/cm、0.1～5 mS/cm、0.1～1 mS/cm、0.5～1 mS/cmまたは0.6～0.8 mS/cmの範囲であってもよい。本発明に係るセパレータは、既存に商用化されたセパレータに比べて相対的に優れたイオン伝導度を実現することができる。前記カーボネート系電解液は、特に限定されることなく、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート及びジエチルカーボネートよりなる群から選ばれるいずれか一種以上を含んでもよい。例えば、前記イオン伝導度は、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートを1：1の割合で混合した溶液にリチウム塩（LiPF<sub>6</sub>）1モルを添加して製造した電解液にセパレータを含浸させて測定した結果であってもよい。

20

30

【0019】

また、本発明は、上述した二次電池用セパレータを製造する方法を提供する。

【0020】

一実施例において、前記製造方法は、セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液を用いてシートを製造する工程と、シート内に含まれている有機溶媒を除去して微多孔を形成する工程と、を含んでもよい。

【0021】

前記製造方法は、セルロースナノファイバを分散させるための分散溶媒として、有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を用いる。前記分散溶媒の混合比を調節することにより、セルロースナノファイバセパレータの孔隙率及び厚さなどを所望のレベルに調節することができる。例えば、有機溶媒と水との混合比は、50：50～100：0（体積比）の範囲であってもよい。ここで、有機溶媒と水との混合比が100：0である場合には、有機溶媒のみを単独で用いたことを意味する。このため、本発明は、有機溶媒と水を上記の範囲に調節するか、あるいは、水を含んでいない有機溶媒を用いることを含む。

40

【0022】

前記有機溶媒は、セルロースナノファイバを有する懸濁液を製造する過程において、セルロースナノファイバが均一に分散され、セルロースナノファイバが溶解されない場合であれば、特に制限はない。前記有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、アセトン、エチルアセテート、メチルエチルケトン、トルエン及びヘプタンよりなる群から選ばれるいずれか一種以上を含んでもよい。前記

50

有機溶媒としては、イソプロピルアルコールを用いることができる。この場合には、イソプロピルアルコール単独で、若しくは水とイソプロピルアルコールとが混合された溶液にセルロースナノファイバを分散させてシートを製造することができる。

【0023】

前記シートを製造する工程は、セルロースナノファイバ及び有機溶媒若しくは水と有機溶媒との混合液を有する溶液をホモジナイザに通液させて懸濁液を製造し、これを減圧してシートを得る過程を含んでいてもよい。

【0024】

得られたシートは、ナノファイバ間の強い水素結合を形成して高い引張り強度を示す。ホモジナイザに通液させる回数は8サイクル以上であってもよい。例えば、ホモジナイザを通液させる回数は、8～20サイクル、10～15サイクルまたは12サイクルであってもよい。セルロースナノファイバを有する溶液をホモジナイザに通液させる回数が増えるにつれて、分散溶液に均一に拡散される。具体的には、ホモジナイザに通液させる過程において、セルロースナノファイバ束に高いせん断力と衝撃が伝わる。しかる後、高圧から常圧まで減圧されながら機械的な力によって所定の大きさのナノファイバが均一に配列され、より均等な多孔性が与えられる。

10

【0025】

また、前記製造方法は、微多孔を形成する工程後に、製造されたシートを乾燥する過程をさらに含んでいてもよい。シートを乾燥する過程は、40～80の温度下で10時間～30時間行ってもよい。例えば、シートを乾燥する過程は、50～70の温度下で20時間～30時間行ってもよい。乾燥過程によってセルロースナノファイバに含有されている分散液が除去され、分散液の除去された部分は空隙を形成する。前記シートを乾燥する過程は、減圧ろ過装置を用いて脱水乾燥する過程を含んでいてもよいが、この方法に制限されることはない。

20

【0026】

本発明は、上述したセパレータを有する二次電池を提供する。前記二次電池の構造には特に制限はなく、角形、円筒形、ポーチ状、コイン状などあらゆる電池に使用可能である。なお、陽極及び陰極において用いられる活物質には特に制限がない。例えば、前記二次電池は、活物質としてリチウムを用いるリチウム二次電池であってもよい。

【0027】

以下、実施例を挙げて本発明に係るセルロースナノファイバを有する二次電池用多孔性セパレータについてより詳細に説明するが、本発明の範囲がこれによって限定されることはない。

30

【0028】

実施例：セルロースナノファイバを有するセパレータの製造

セルロースナノファイバを分散溶媒と混合した。このとき、セルロースの使用量は下記表1に示す通りであり、分散溶媒は、有機溶媒と水を95：5(v/v)の割合で混合して用いた。セルロースナノファイバと分散溶媒との混合物をホモジナイザに12サイクルを通液させてシートを製造した。次いで、シートを60において24時間乾燥してセルロースナノファイバセパレータを製造した。

40

前記製造されたセパレータと商用化されたセルガード(celgard 2320 PP/PE/PP)セパレータに対して、空気透過度、抵抗及びイオン伝導度の値を比較した。実験結果を下記表1に示す。

【0029】

【表 1】

	ナノファイバの含量(g)	有機溶媒と水との混合比	透気度値 (ガレー値)	厚さ ( $\mu\text{m}$ )	抵抗( $\Omega$ )	イオン伝導度(mS/cm)
実施例 1	0.15	95:5	496.4	17	1.127	0.750
実施例 2	0.2	95:5	549.8	18	1.344	0.666
実施例 3	0.25	100:0	680.4	18	1.598	0.694
比較例 1	0.5	70:30	4749.1	26	7.330	0.151
比較例 2	0.5	90:10	1045.8	22	4.603	0.280
比較例 3	0.5	100:0	1003.5	21	1.361	0.410
比較例 4	セルガード (celgard 2320)		500	20	1.356	0.734

10

20

## 【0030】

上記表 1 において、セルロースナノファイバの量が 0.20 g から 0.15 g に減るに伴い、ガレー値が減少することが分かる。ガレー値が小さいほど空気透過度は増大する。このため、セルロースナノファイバの量が減るに伴い、空気透過度が大幅に増大することが分かる。特に、0.15 g のセルロースナノファイバを用いて製造したセパレータは厚さが  $17\mu\text{m}$  であり、これにより、セルガード (celgard 2320 PP/PE/PP) セパレータよりは薄いセパレータを製造することができた。

## 【0031】

製造されたセパレータを電子走査顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、その結果を図 1A 及び図 1B に示す。図 1A 及び図 1B を比較すると、本発明の一実施形態によるセパレータ (図 1A) は、商用化されたセルガード (図 1B) とは大きな構造差を示す。図 1A に示すセパレータは、セルロースナノファイバの間に形成された空隙が大きく、しかも、相対的に均一に形成されていることを確認することができる。なお、図 1A に示すセパレータをより拡大した結果を図 2 に示す。

## 【0032】

実験例 1：二次電池用セパレータに対する安定性、濡れ性及び低電圧特性の測定

30

## (1) 安定性の測定

実施例 1 に従い製造された二次電池用セパレータに対して、熱的安定性と電気化学的な安定性を測定した。

## 【0033】

まず、実施例 1 に従い製造された二次電池用セパレータとセルガード (celgard 2320 PP/PE/PP) セパレータをそれぞれ 150 において 30 分間露出させた。各セパレータを 150 に露出させる前と後を比較撮影した写真を図 3 に示す。セルガードセパレータは 150 に露出された後に、約 36% の寸法が減少されたことが確認された。これに対し、実施例 1 のセパレータは寸法の変化がほとんど観察されなかった。

## 【0034】

次いで、電気化学的な安定性を確認するために、製造された各セパレータへの印加電圧を高めながら電流密度を測定した。その結果を図 4 に示す。両セパレータともに約 4.6 V まで急激な電流密度の変化を示さなかった。二次電池に加えられる電圧は 4.2 V が最大であるため電気化学的な安定性は大きく問題視されないことが分かる。

40

## 【0035】

## (2) 濡れ性の測定

二次電池用セパレータの電解液への濡れ性は、電池の生産性と電池の効率に大きな影響を及ぼす特性の一つである。実施例 1 によるセパレータとセルガードセパレータの電解液への濡れ性を比較測定した。各セパレータに極性の高いプロピレンカーボネート電解液をマイクロシリンジを用いて 1 滴ずつ滴下した後、その結果を観察した。図 5 は、プロピレ

50

ンカーボネート電解液を滴下してから 2 秒経過後の状態を観察した結果である。セルガードセパレータは電解液に濡れなかったが、実施例 1 によるセパレータは電解液を滴下したとたん濡れることを確認した。

【0036】

(3) 低電圧特性の測定

セパレータを取り付けて製造したコインセルの低電圧特性を測定した。低電圧特性は、二次電池の両電極間の内部短絡を予測し得る自己放電に関する情報を提供する。

【0037】

コインセルは、0.5 C の電流密度、4.2 V の電圧で完全に充電した後、経時変化を観察した。その結果を図 6 に示す。図 6 を参照すると、実施例 1 によるセパレータとセルガードセパレータの低電圧特性がほとんど同じレベルであった。これにより、本発明に係るセパレータの低電圧特性は、既存のセパレータに比べて劣化していないことが確認された。

【0038】

上述した濡れ性及び低電圧特性の測定結果は、本発明に係る二次電池用セパレータにおいてナノ寸法の空隙構造が上手く発達していることを意味する。

【0039】

実験例 2：二次電池用セパレータの電流密度の変化による放電容量の変化の測定

上記の実施例の欄に記載の実施例 1、実施例 2 及び比較例 1、比較例 4 の二次電池用セパレータに対して、電流密度の変化による放電容量の変化を測定した。

【0040】

各セパレータ付きコインセルを 0.2 C の電流密度、3.0 V と 4.2 V の電圧で充電した。次いで、0.1 C から 2.0 C まで電流密度を変化させながら放電したときのコインセルの放電容量の変化を測定した。

【0041】

測定結果を図 7 に示す。実施例 1 の場合には、比較例 4 (セルガード) と比較して、低い電流密度 (0.1 C、0.2 C、0.5 C) ではほとんど同じ放電特性を示した。しかしながら、実施例 1 は、高い電流密度 (1 C、2 C) でむしろ比較例 4 (セルガード) よりも優れた放電特性を示すことが確認された。実施例 2 の場合にも、0.5 C 及び 1 C の区間では比較例 4 に比べて放電容量がやや劣る傾向が見られるが、それ以外の区間ではほとんど同じまたは優れた放電特性を示すことが分かる。また、比較例 1 は、実施例 1 及び実施例 2 と比較して、セパレータが厚く形成された場合である。なお、比較例 1 は全区間に亘って放電特性が顕著に低下することが確認された。

【0042】

図 8A 及び図 8B はそれぞれ比較例 1 と実施例 1 によるセパレータを有する二次電池に対する充放電特性を測定した結果を比較したグラフである。実施例 1 (図 8B) に比べて比較例 1 (図 8A) においては、電流密度に応じて充電及び放電曲線の傾きが著しく変化することが分かる。

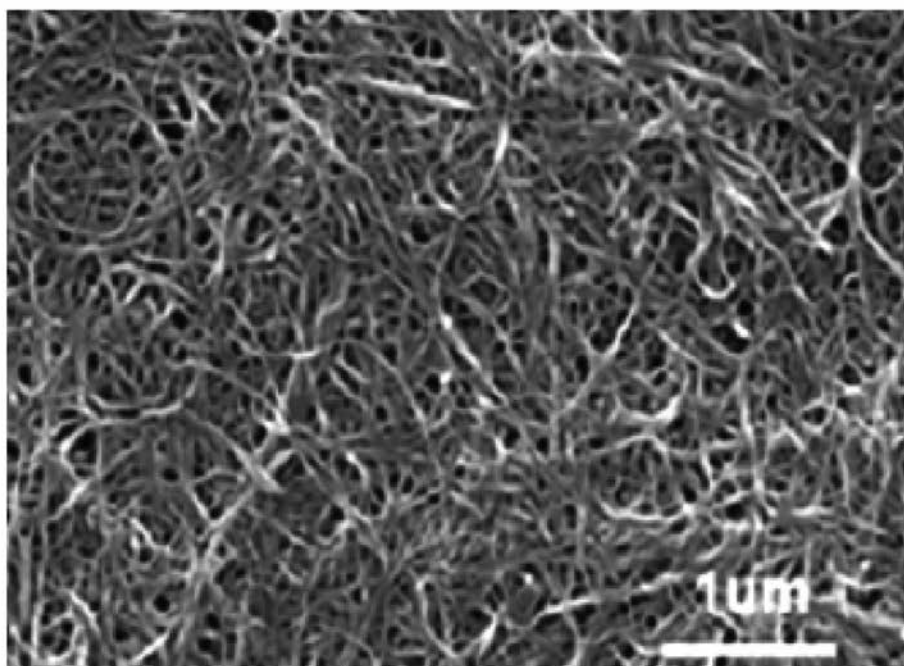
【産業上の利用可能性】

【0043】

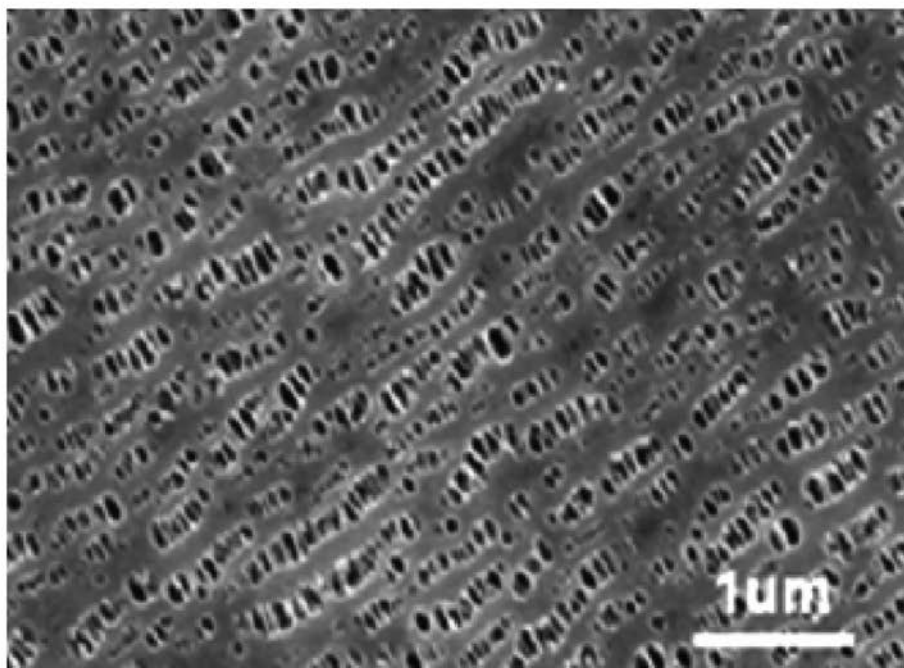
上述したように、本発明に係るセルロスナノファイバを有する二次電池用セパレータ及びその製造方法は、二次電池などに種々に活用可能である。



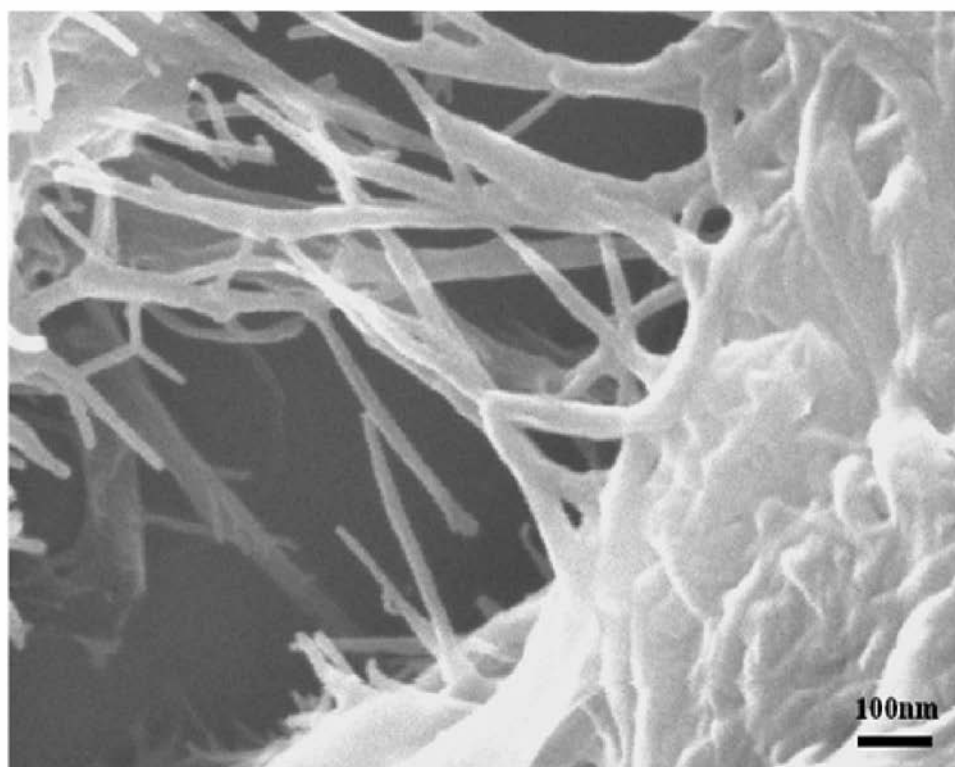
【図 1 A】



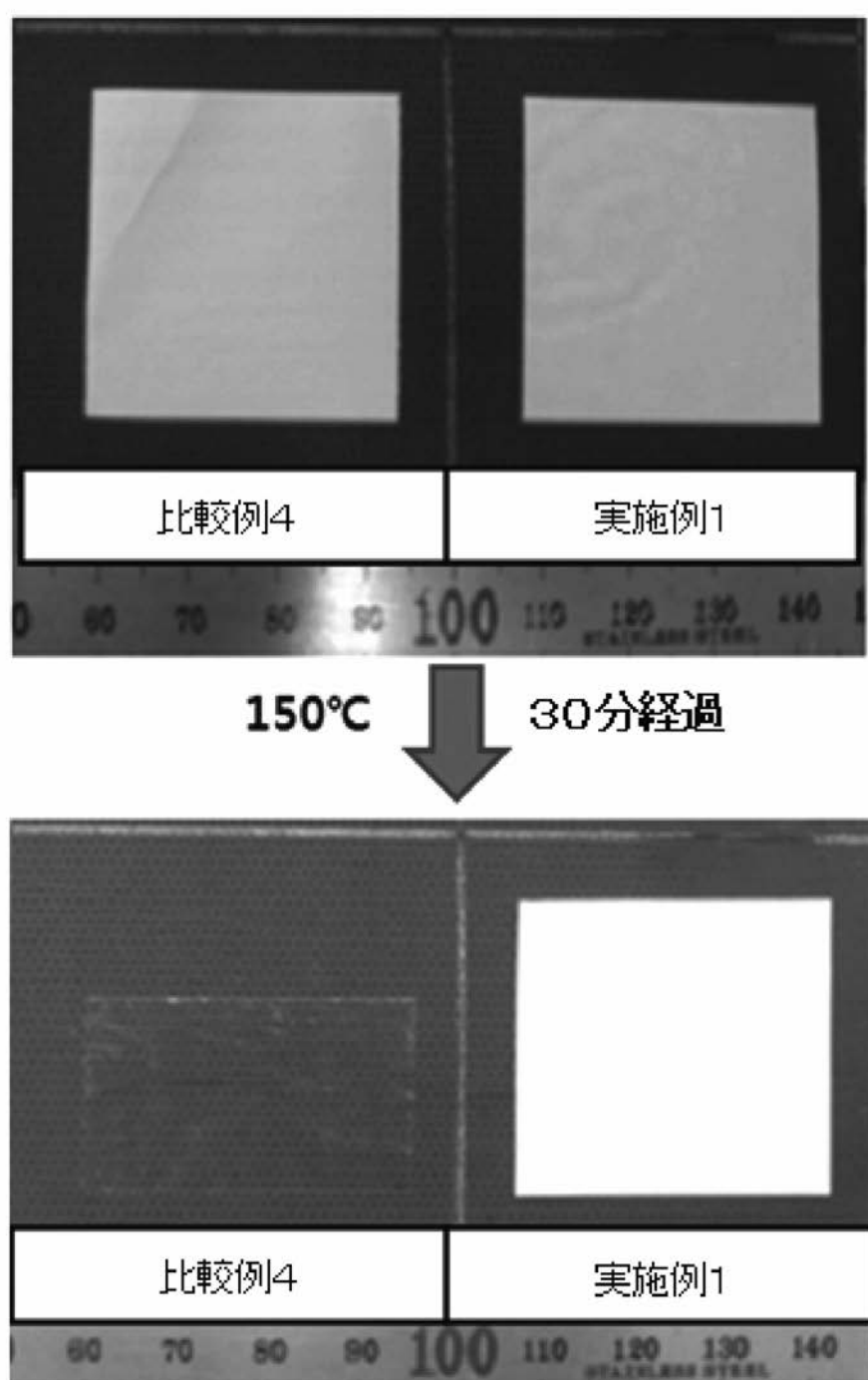
【図 1 B】



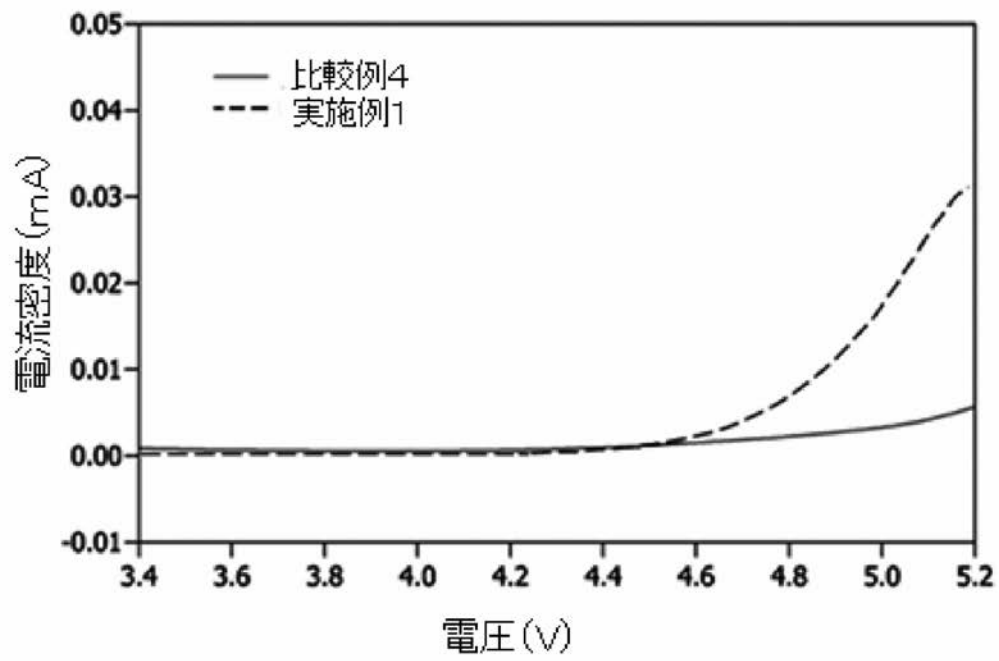
【 図 2 】



【 図 3 】

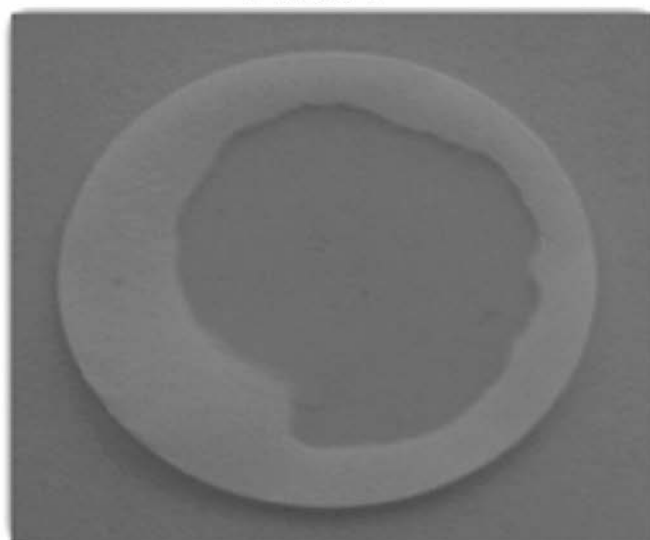


【 図 4 】

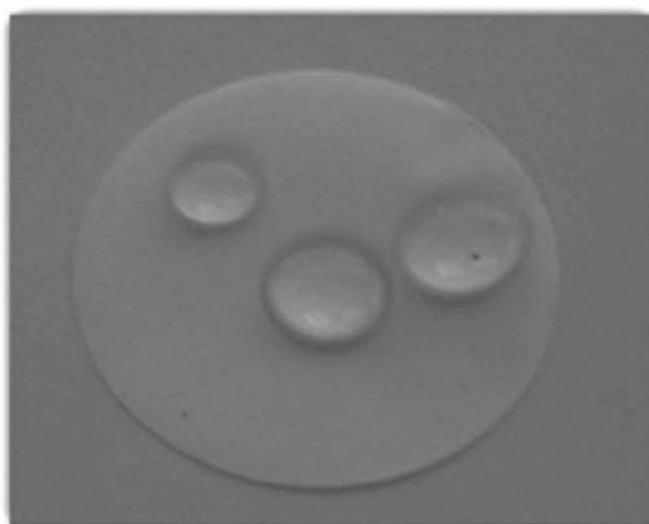


【図5】

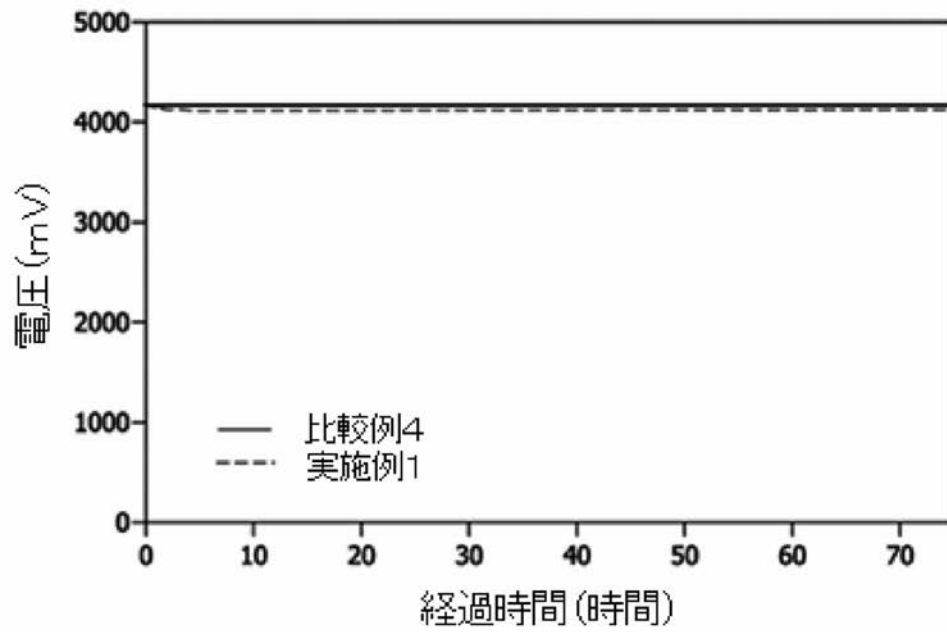
実施例1



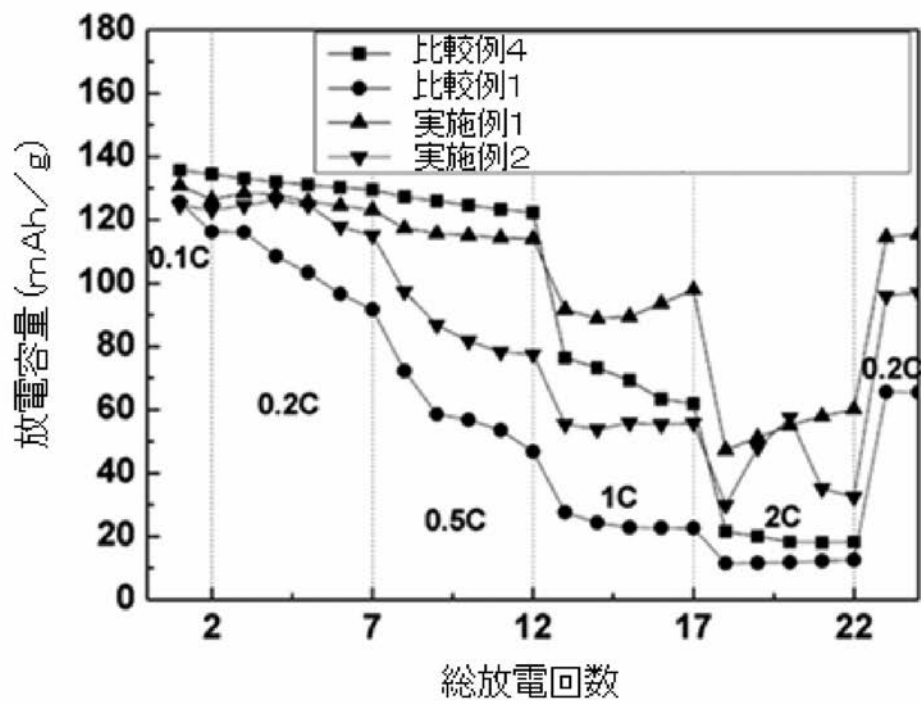
比較例4



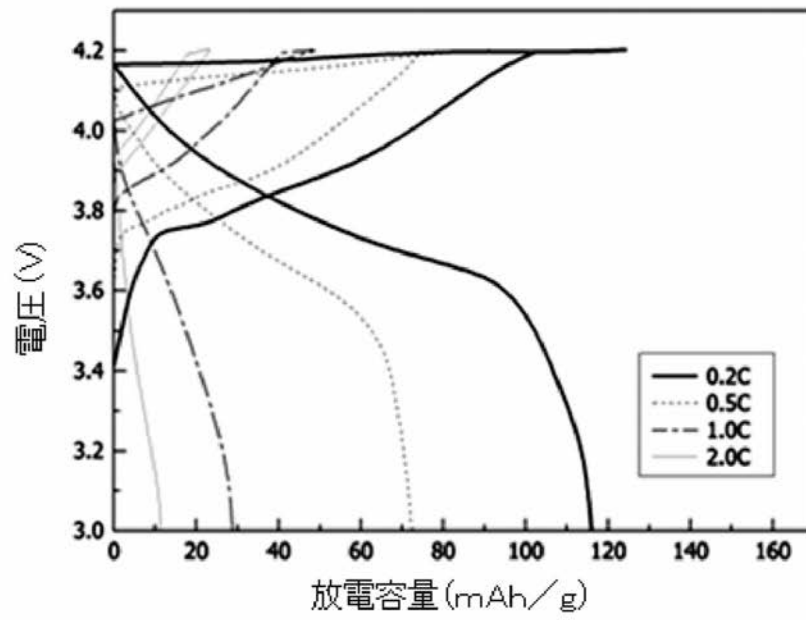
【 図 6 】



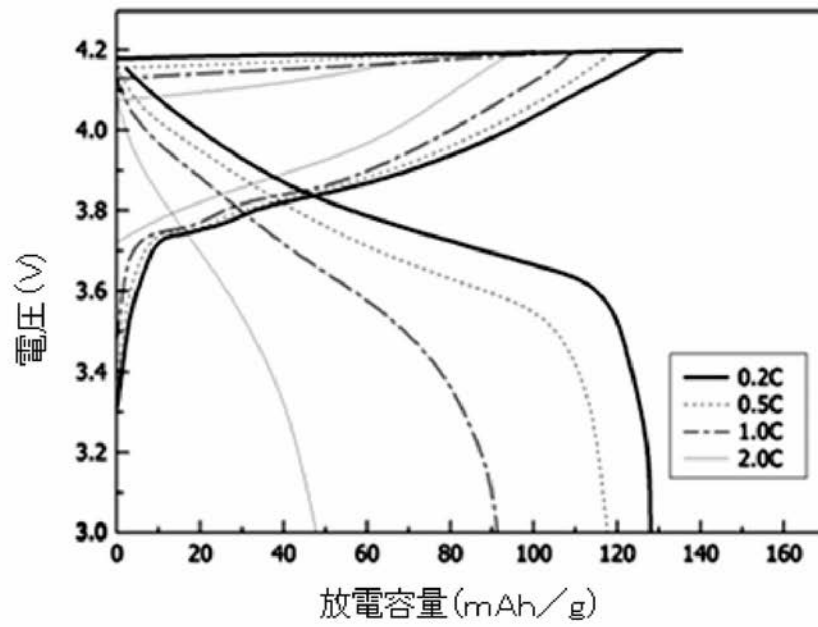
【 図 7 】



【図 8 A】



【図 8 B】



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2011/009468****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 4/48; H01M 4/60; H01M 10/0525; C23C 4/10; B32B 3/26

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) &amp; Keywords: cellulose nano fiber, membrane, secondary battery

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1040572 B1 (LEE, JI HYEON et al.) 16 June 2011 See abstract, claims 1,2,4,6-11, paragraphs [0018-0042], figures 1,8	1-14
A	US 2009-0241496 A1 (PINTAULT BRUNO et al.) 01 October 2009 See abstract, claim 38, paragraphs [0072-0092], figure 4	1-14
A	KR 10-0907486 B1 (KIM, IL DOO et al.) 13 July 2009 See abstract, claim 1, figures 1,2	1-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**23 NOVEMBER 2012 (23.11.2012)**

Date of mailing of the international search report

**26 NOVEMBER 2012 (26.11.2012)**

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/KR2011/009468**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1040572 B1	16.06.2011	NONE	
US 2009-0241496 A1	01.10.2009	EP 2010308 A1	07.01.2009
		FR 2900351 A1	02.11.2007
		JP 2009-534183 A	24.09.2009
		US 8137442 B2	20.03.2012
		WO 2007-122256 A1	01.11.2007
KR 10-0907486 B1	13.07.2009	WO 2010-002084 A1	07.01.2010

국제조사보고서		국제출원번호 <b>PCT/KR2011/009468</b>
<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b>  <b>H01M 2/16(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; H01M 4/48; H01M 4/60; H01M 10/0525; C23C 4/10; B32B 3/26  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: 셀룰로오스 나노섬유, 분리막, 이차전지		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1040572 B1 (이지현 외 1명) 2011.06.16 요약, 청구항 1,2,4,6-11, 문단[0018-0042], 도면1,8 참조	1-14
A	US 2009-0241496 A1 (PINTAULT BRUNO 외 6명) 2009.10.01 요약, 청구항 38, 문단[0072-0092], 도면4 참조	1-14
A	KR 10-0907486 B1 (김일두 외 1명) 2009.07.13 요약, 청구항 1, 도면1,2참조	1-14
<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 2012년 11월 23일 (23.11.2012)		국제조사보고서 발송일 <b>2012년 11월 26일 (26.11.2012)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관  민인규  전화번호 82-42-481-5733 

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호  
**PCT/KR2011/009468**

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1040572 B1	2011.06.16	없음	
US 2009-0241496 A1	2009.10.01	EP 2010308 A1	2009.01.07
		FR 2900351 A1	2007.11.02
		JP 2009-534183 A	2009.09.24
		US 8137442 B2	2012.03.20
		WO 2007-122256 A1	2007.11.01
KR 10-0907486 B1	2009.07.13	WO 2010-002084 A1	2010.01.07

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2009년 7월)

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA

(72)発明者 イ サンヨン

大韓民国 江原道 春川市 碩士洞 現代3次アパート 307棟 601号

(72)発明者 チョン サンジン

大韓民国 京畿道 南楊州市 好坪洞 テジユパークビルアパート 1203-401号

(72)発明者 ト クムヒョン

大韓民国 ソウル特別市 芦原区 上溪8洞 住公アパート 1027棟 1108号

Fターム(参考) 5H021 BB07 BB08 BB13 CC01 CC02 EE11 EE23 HH00 HH02 HH03