

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 12월 7일 (07.12.2017) WIPO | PCT

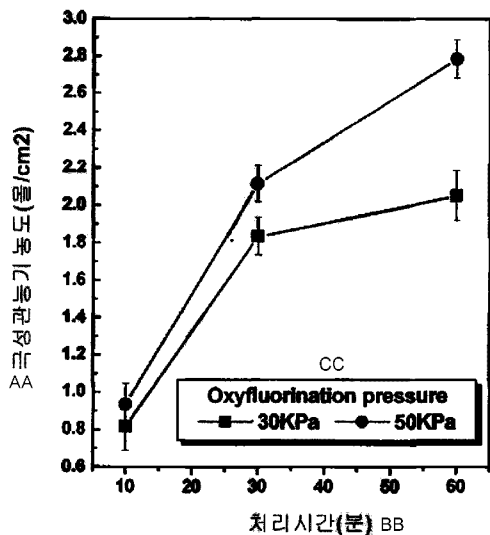


(10) 국제공개번호
WO 2017/209495 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 2/14 (2006.01) *C08J 7/12* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/005651
- (22) 국제출원일: 2017년 5월 30일 (30.05.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0066720 2016년 5월 30일 (30.05.2016) KR
10-2017-0066899 2017년 5월 30일 (30.05.2017) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 우상욱 (WOO, Sang Wook); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 채오병 (CHAE, Oh Byong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최희원 (CHOI, Hee Won); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김은경 (KIM, Eun Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY SEPARATOR AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to: a lithium secondary battery separator comprising, on the surface thereof, a porous resin containing -C-F and one or more polar functional groups selected from the group consisting of -C-OOH and -C=O, wherein the molar ratio of -C-OOH and -C=O to -C-F among the polar functional groups is 0.2:0.8 to 0.8:0.2; and a manufacturing method therefor.

(57) 요약서: 본 발명은 표면에 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O 로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상의 극성 관능기를 포함하는 다공성 수지를 포함하고, 상기 극성 관능기 중 -C-F 에 대한 -C-OOH 및 -C=O 의 몰비는 0.2:0.8 내지 0.8:0.2 인 리튬 이차전지용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

AA ... Concentration of polar functional groups (mol/cm²)
BB ... Treatment time (min)
CC ... Oxyfluorination pressure

WO 2017/209495 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] [관련출원과의 상호 인용]
- [2] 본 출원은 2016년 05월 30일자 한국 특허 출원 제10-2016-0066720호 및 2017년 05월 30일자 한국 특허 출원 제10-2017-0066899호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] [기술분야]
- [4] 본 발명은 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 자세하게는 리튬 이차전지의 수명 특성 및 안전성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [6] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [7] 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등은 동력원으로서 니켈 수소금속(Ni-MH) 이차전지 또는 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하고 있는데, 리튬 이차전지를 전기 자동차에 사용할 경우에는 높은 에너지 밀도와 단시간에 큰 출력을 발휘할 수 있는 특성과 더불어, 가혹한 조건 하에서 10년 이상 사용될 수 있어야 하므로, 기존의 소형 리튬 이차전지보다 월등히 우수한 에너지 밀도, 안전성 및 장기 수명 특성이 필연적으로 요구된다.
- [8] 리튬 이차 전지는 일반적으로 음극(anode)과 양극(cathode), 이들 사이에 개재된 분리막(separator)을 개재시켜 조립하게 된다.
- [9] 리튬 이차 전지의 양극을 구성하는 양극 활물질로서는 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 또는 LiCrO_2 와 같은 금속 산화물이 이용되고 있으며, 음극을 구성하는 음극 활물질로서는 금속 리튬(metal lithium), 흑연(graphite) 또는 활성탄(activated carbon) 등의 탄소계 물질(carbon based material), 또는 산화실리콘(SiO_x) 등의 물질이 사용되고 있다.

- [10] 리튬 이차 전지의 음극으로는 리튬 금속, 가역적인 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리가 가능한 탄소계 화합물 등이 사용되고 있다. 이중 리튬 금속은 충전 및 방전 사이클이 진행됨에 따라 금속 리튬 표면에 리튬 원자가 성장하여 분리막을 손상시켜 전지를 파손시키는 현상이 더욱 빈번히 발생한다는 문제점이 있다.
- [11] 따라서, 음극에서의 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 새로운 기술의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 음극에서의 덴드라이트(dendrite) 상 리튬의 형성을 막아 리튬 이차전지의 안정성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 분리막을 제공하는 것이다.
- [13] 본 발명의 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.
- [14] 본 발명의 또 다른 해결하고자 하는 과제는 상기 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [15] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은
- [16] 표면에 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 극성 관능기를 포함하는 다공성 수지를 포함하고, 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.2:0.8 내지 0.8:0.2인, 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.
- [17] 또한, 본 발명은 상기 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [18] 상기 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [19] 또한, 본 발명은 상기 또 다른 과제를 해결하기 위하여,
- [20] (1) N₂ 가스, O₂ 가스 또는 이들의 혼합물과 F₂ 가스를 혼합하여 혼합가스를 제조하는 단계; 및
- [21] (2) 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시켜 상기 다공성 수지의 표면에 극성 관능기를 형성시키는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [22] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 표면에 극성 관능기를 포함하는 다공성 수지를 포함하므로, 상기 극성 관능기가 음극 표면에 난용성 리튬염 층을 형성하여 음극 표면의 덴드라이트 상 리튬의 형성을 억제할 수 있어서, 이를 포함하는 리튬 이차전지의 수명 특성 및 안전성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 다공성 수지 표면을 N₂ 가스, O₂ 가스 또는 이들의 혼합물과 F₂ 가스를

혼합하여 제조된 혼합가스로 처리하여 표면에 극성 관능기를 형성하는 과정을 모식적으로 나타낸 도면이다.

[24] 도 2는 리튬 이차전지용 분리막에 포함될 수 있는 다공성 수지 표면의 SEM 사진이다.

[25] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 포함된 극성 관능기가 형성된 다공성 수지 표면의 SEM 사진이다.

[26] 도 4 및 5는 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 다공성 분리막의 FT-ATR 결과를 나타낸 도면이다.

[27] 도 6은 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막의 극성 관능기의 면적당 농도를 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

[28] 도 7은 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막의 극성 관능기의 총량을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[30] 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.

[31]

[32] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 표면에 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 극성 관능기를 포함하는 다공성 수지를 포함하고, 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.2:0.8 내지 0.8:0.2인 것이다.

[33] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 상기 다공성 수지로 이루어진 것일 수 있으며, 상기 다공성 수지는 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 극성 관능기를 포함하므로, 이를 포함하는 리튬 이차전지가 충전되는 과정에서, 상기 극성 관능기가 약 0.9~1.5 V vs. Li/Li⁺ 근방에서 환원분해(reduction or electrochemical carbonization) 되어 난용성 리튬염의 층(무기 보호 피막)을 형성할 수 있다.

[34] 이때의 반응의 일례는 하기 반응식 (1) 내지 (3)으로 나타낼 수 있다.

[35]

[36] 표면관능기와 리튬간의 환원반응

[37] (1) $m\text{Li}^+ + x(-\text{C-F})@\text{표면} \rightarrow (m-1)\text{Li}^+ + x(-\text{C-})@\text{표면} + x\text{LiF}$

[38] (2) $m\text{Li}^+ + x(-\text{C=O})@\text{표면} \rightarrow (m-2)\text{Li}^+ + x(-\text{C-})@\text{표면} + x\text{Li}_2$

[39] (3) $m\text{Li}^+ + x(-\text{C-OOH})@\text{표면} \rightarrow (m-3)\text{Li}^+ + x(-\text{C-})@\text{표면} + x\text{Li}_2\text{O} + x\text{LiOH}$

[40]

- [41] 상기 난용성 리튬염의 층이 음극 표면에 형성되어 있을 경우, 음극 표면에 덴드라이트(dendrite) 상의 리튬이 형성되는 것을 억제할 수 있다. 특히, 본 발명의 일례에 따른 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차전지가 리튬 금속을 음극으로 사용할 경우를 예로 들면, 상기 리튬 금속의 점 결함(defect point)에서 리튬이 석출될 경우에는 유효전류밀도의 집중에 의해 덴드라이트(dendrite) 상의 리튬이 주효하게 형성되는 문제점이 있지만, 리튬 금속의 표면에 상기와 같은 난용성 리튬염이 형성될 경우, 상기 덴드라이트의 형성이 억제될 수 있다.
- [42] 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기는 상기 다공성 수지의 표면 면적에 대해 0.7 몰/cm² 내지 6 몰/cm², 구체적으로 1.8 몰/cm² 내지 3 몰/cm²일 수 있다.
- [43] 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기가 상기 다공성 수지의 표면 원소 중 0.7 몰/cm² 이상일 경우, 상기 극성 관능기가 음극 표면에서 적절한 정도로 환원 분해되어 리튬 금속 표면에 적절한 정도의 난용성 리튬염의 층을 형성할 수 있다. 한편, 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기가 상기 다공성 수지의 표면 원소 중 6 몰/cm²를 초과할 경우, 음극 표면에 형성되는 난용성 리튬염의 층이 지나치게 두꺼워져 리튬 이온의 이동을 방해할 수 있다.
- [44] 상기 극성 관능기는 상기 다공성 수지의 표면으로부터 중심을 향하여 0.01 μm 내지 1 μm 의 영역에 존재할 수 있고, 구체적으로 0.01 μm 내지 0.5 μm 의 영역에 존재할 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.01 μm 내지 0.3 μm 의 영역에 존재할 수 있다.
- [45] 상기 극성 관능기가 상기 다공성 수지의 표면으로부터 중심을 향하여 0.01 μm 미만인 영역에만 존재할 경우, 상기 분리막이 적절한 양의 극성 관능기를 포함하기 어려우며, 상기 극성 관능기가 상기 다공성 수지의 표면으로부터 중심을 향하여 1 μm 를 초과하는 영역에 존재할 경우, 음극 표면에 원활히 난용성 리튬염 층을 형성하기 어렵다.
- [46] 또한, 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기의 총량은 상기 리튬 이차전지용 분리막 총 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 내지 2 중량%, 구체적으로 0.2 중량% 내지 0.8 중량%일 수 있다.
- [47] 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기의 총량이 리튬 이차전지용 분리막 총 100 중량%를 기준으로 0.1 중량% 이상일 경우, 상기 극성 관능기가 리튬 금속 표면에서 적절한 정도로 환원 분해되어 리튬 금속 표면에 적절한 정도의 난용성 리튬염의 층을 형성할 수 있고, 상기 다공성 수지가 포함하는 관능기의 총량이 리튬 이차전지용 분리막 총 100 중량%를 기준으로 2 중량% 이하일 경우, 리튬 금속 표면에 형성되는 난용성 리튬염의 층이 지나치게 두꺼워져 리튬 이온의 이동을 방해하게 되는 것을 방지할 수 있다.
- [48] 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.2:0.8 내지 0.8:0.2일 수 있고, 구체적으로 0.3:0.7 내지 0.7:0.3일 수 있으며, 더욱 구체적으로 0.4:0.6 내지 0.6:0.4일 수 있다.
- [49] 상기 극성 관능기 중 -C-F 0.2 몰에 대해 -C-OOH 및 -C=O의 합계 몰 수가 0.8을 초과할 경우, LiF 리튬염이 충분히 형성되지 않는 문제가 있고, 상기 극성 관능기

중 -C-F 0.8 몰에 대해 -C-OOH 및 -C=O의 합계 몰 수가 0.2 미만일 경우, LiF 리튬염이 과도하게 형성되는 문제가 있다.

- [50] 상기 다공성 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 이용하여 형성된 것일 수 있고, 구체적으로 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀 수지일 수 있다.
- [51] 상기 다공성 수지의 기공 크기 및 기공도는 특별한 제한이 없으나, 기공도는 5 내지 95%일 수 있고, 기공 크기(직경)는 0.01 내지 10 μm 일 수 있다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.01 μm 및 5% 이상일 경우 전해액의 이동이 원활하여 전지 성능이 저하되지 않으며, 기공 크기 및 기공도가 10 μm 및 95% 이하인 경우 기계적 물성을 적절히 유지할 수 있고, 양극과 음극의 내부 단락을 방지할 수 있다. 또한, 다공성 수지의 두께는 크게 제한이 없으나, 1 내지 300 μm 일 수 있고, 바람직하게는 5 내지 100 μm 일 수 있다. 1 μm 이상일 경우 적절한 기계적 물성을 발휘할 수 있고, 300 μm 이하일 경우, 상기 다공성 수지를 포함하는 분리막이 저항층으로 작용하는 것을 방지할 수 있다.
- [52]
- [53] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 리튬 이차전지의 제조에 사용될 수 있으며, 따라서 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [54] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 리튬 이차전지용 분리막이 포함하는 다공성 수지의 표면에 포함된 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 극성 관능기는 리튬 이차전지가 충전되는 과정에서 환원분해되어 음극 표면에 난용성 리튬염의 층(무기 보호 피막)을 형성할 수 있다.
- [55] 상기 난용성 리튬염은 리튬플루오라이드(LiF), 리튬카보네이트(Li_2CO_3), 리튬옥사이드(Li_2O), 리튬옥살레이트($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), 및 리튬하이드록사이드(LiOH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있고, 구체적으로 리튬플루오라이드(LiF)일 수 있다.
- [56] 상기 난용성 리튬염 층의 두께는 0.001 내지 0.5 μm 일 수 있고, 구체적으로 0.005 내지 0.1 μm 일 수 있다.
- [57] 상기 난용성 리튬염 층의 두께가 0.001 μm 이상일 경우, 상기 난용성 리튬염 층이 리튬 금속 표면에서 적절히 무기 보호 피막으로서 작용하여 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있으며, 상기 난용성 리튬염 층의 두께가 0.5 μm

이하일 경우, 리튬 이동의 원활한 이동 및 통과에 문제가 발생하지 않는다.

[58]

[59] 상기 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 (1) N_2 가스, O_2 가스 또는 이들의 혼합물과 F_2 가스를 혼합하여 혼합가스를 제조하는 단계; 및 (2) 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시켜 상기 다공성 수지의 표면에 극성 관능기를 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

[60] 상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계에서, 상기 N_2 가스, O_2 가스 또는 이들의 혼합물에 대한 상기 F_2 가스의 압력의 비는 7.5:2.5 내지 9.4:0.6일 수 있고, 구체적으로 8:2 내지 9:1, 더욱 구체적으로 8.5:1.5 내지 9:1일 수 있다.

[61] 상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계에서, 상기 N_2 가스, O_2 가스 또는 이들의 혼합물에 대해 상기 F_2 가스를 7.5:2.5 내지 9.4:0.6의 압력비가 되도록 혼합할 경우, 상기 리튬 이차전지용 분리막이 포함하는 다공질 수지의 표면에 극성 관능기로서 -C-F가 적절한 양, 즉 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비가 0.2:0.8 내지 0.8:0.2를 만족하도록 형성될 수 있다.

[62] 또한, 상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계에 있어서, 상기 N_2 가스 및 O_2 가스는 1:9 내지 9:1의 압력비, 구체적으로 1.5:8.5 내지 8.5:1.5의 압력비, 더욱 구체적으로 8:2 내지 7:3의 압력비로 혼합될 수 있다. 즉, 상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계는 N_2 가스 및 O_2 가스를 1:9 내지 9:1의 압력비, 구체적으로 1.5:8.5 내지 8.5:1.5의 압력비, 더욱 구체적으로 8:2 내지 7:3의 압력비로 혼합한 혼합물과 F_2 가스를 혼합하여 이루어질 수 있다.

[63] 상기 N_2 가스 1에 대해 O_2 가스가 9를 초과하는 압력을 가질 경우, 발열, 연소, 화재 등에 따른 공정상의 안전성에 문제가 발생할 수 있다.

[64] 상기 단계 (2)의 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시키는 과정은, 상기 다공성 수지에 대해 상기 혼합가스를 접촉시키는 과정을 포함한다. 본 발명의 일례에 있어서, 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시키는 과정은, 상기 다공성 수지를 압력 챔버 등의 용기에 넣고, 상기 혼합가스를 1 KPa 내지 60 KPa의 압력, 구체적으로 5 KPa 내지 50 KPa의 압력이 되도록 상기 용기에 가하는 과정을 포함할 수 있다.

[65] 상기 다공성 수지를 압력 챔버 등의 용기에 넣고 상기 혼합가스를 가할 경우, 상기 다공성 수지의 표면에 상기 혼합가스가 확산하여 반응이 이루어지며, 고체 표면에 대한 기체 확산에 의한 반응이므로, 다공성 수지의 표면이 극성 작용기로 개질된 표면 개질층이 균일하게 형성될 수 있다.

[66] 상기 혼합가스의 압력이 1 KPa 미만일 경우, 상기 다공성 수지의 표면이 극성 작용기로 원활히 개질되지 않을 수 있고, 상기 혼합가스의 압력이 60 KPa를 초과할 경우, 발열, 연소, 화재 등에 따른 공정상의 안전성에 문제가 발생할 수 있다.

[67] 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시키는 과정은, 0 내지 100 °C의 온도, 구체적으로 20 내지 25 °C의 온도에서 이루어질 수 있으며, 접촉시간은 1분 내지

240분, 구체적으로 10분 내지 30분 동안 이루어질 수 있다.

- [68] 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시키는 과정이 0 내지 100 °C의 온도를 벗어날 경우, 상기 다공성 분리막의 수축이 발생할 수 있고, 상기 접촉시간이 1분 미만일 경우 관능기의 형성량이 부족할 수 있고, 240분을 초과할 경우 과도한 -C-F가 형성될 수 있다.
- [69] 상기 단계 (2) 이후 H₂O를 포함하는 기체, 구체적으로 기체 상의 H₂O와 추가로 반응하는 단계가 이루어질 수 있다.
- [70] 특히, 상기 H₂O를 포함하는 기체와의 반응은 상기 단계 (1)에서 제조되는 혼합가스가 O₂ 가스를 포함할 경우 이루어질 수 있다. 구체적으로, 상기 단계 (1)에서 제조되는 혼합가스가 O₂ 가스를 포함할 경우, 상기 다공성 수지 표면의 -C-H 결합이 상기 O₂와의 반응을 통하여 퍼옥시 라디칼(-OO·)을 형성하게 되므로, 상기 H₂O 기체와의 반응을 통하여 이를 하이드록시 퍼옥사이드(-O-OH) 또는 카르보닐(-C=O)기로 변형하는 단계가 이루어질 수 있다.
- [71] 도 1에는 다공성 수지 표면을 N₂ 가스, O₂ 가스 또는 이들의 혼합물과 F₂ 가스를 혼합하여 제조된 혼합가스로 처리하여 표면에 극성 관능기를 형성하는 과정의 일례를 모식적으로 나타낸 도면이 도시되어 있다.
- [72] 도 1을 참조하면, (1)에는 폴리올레핀을 포함하는 다공성 수지를 F₂가스와 N₂ 가스의 혼합가스로 처리하였을 때 표면에 극성 관능기가 형성되는 형태가 나타나 있고, (2)에는 폴리올레핀을 포함하는 다공성 수지를 F₂가스와 O₂ 가스의 혼합가스로 처리하였을 때 표면에 극성 관능기가 형성되는 형태가 나타나 있다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 다공성 수지의 표면의 -C-H는 F₂ 가스, N₂ 가스, 및 O₂ 가스에 의해 각각 개질될 수 있으며, 형성되는 극성 관능기는 가스의 종류에 따라 각각 차이가 있으므로, 목적하는 종류의 극성 관능기를 원하는 비율로 형성하기 위하여 F₂ 가스, N₂ 가스, 및 O₂ 가스의 분압을 조절하여 다공성 수지를 처리할 필요가 있다.
- [73]
- [74] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 것일 수 있다.
- [75] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전제, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.
- [76] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로서, 상기 양극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 집전체 표면에 미세한 요철을

형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용 가능하며, 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있다.

- [77] 상기 양극 활물질은, 예컨대 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2); 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2); $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ (상기 식에서, M^1 은 Al, Ga 및 In으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 원소이고, $0.3 \leq a < 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다); $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_{f-e-f}\text{M}^3_f)\text{O}_{2-g}\text{A}_g$ (상기 식에서, $0 \leq e \leq 0.2$, $0.6 \leq f \leq 1$, $0 \leq f' \leq 0.2$, $0 \leq g \leq 0.2$ 이고, M^2 는 Mn과, Ni, Co, Fe, Cr, V, Cu, Zn 및 Ti로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하며, M^3 은 Al, Mg 및 B로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이고, A는 P, F, S 및 N로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이다) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; $\text{Li}_{1+h}\text{Mn}_{2-h}\text{O}_4$ (상기 식에서 $0 \leq h \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-i}\text{M}^4_i\text{O}_2$ (상기 식에서, $\text{M}^4 = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga이고, $0.01 \leq i \leq 0.3$)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-j}\text{M}^5_j\text{O}_2$ (상기 식에서, $\text{M}^5 = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta이고, $0.01 \leq j \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{M}^6\text{O}_8$ (상기 식에서, $\text{M}^6 = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; LiFe_3O_4 , $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [78] 상기 양극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.
- [79] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산(poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [80] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙

등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 사용할 수 있다.

[81]

[82] 상기 음극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조될 수 있다.

[83] 상기 음극은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 실리콘계 또는 주석 등을 음극 활물질로 사용한 것일 수도 있고, 리튬 금속으로 이루어진 것일 수도 있다.

[84] 예컨대, 상기 음극이 리튬 금속을 포함할 경우, 상기 리튬 금속은 리튬 금속 호일 형태 또는 집전체 상에 증착, 액상 리튬의 도포, 리튬 금속 막의 부착 등의 방법에 따라 제조될 수 있다.

[85] 또한, 상기 음극이 음극 활물질로서 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 실리콘계 또는 주석 등을 포함할 경우, 상기 음극은 음극 활물질 및 바인더 및 도전제 등의 첨가제들을 혼합 및 교반하여 음극 활물질 슬러리를 제조한 후, 이를 음극 집전체에 도포하고 건조한 후 압축하여 제조할 수 있다.

[86] 상기 음극이 음극 활물질로서 탄소재를 포함할 경우, 상기 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소를 들 수 있다. 상기 실리콘계로는 실리콘, 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$), Si-금속합금, 및 Si와 실리콘 산화물 입자(SiO_x , $0 < x \leq 2$)의 합금을 들 수 있다.

[87] 상기 음극을 형성하기 위한 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 음극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[88] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위하여 사용될 수 있으며, 음극 활물질용 슬러리 제조 시 사용되는 통상적인 바인더라면 특별히 제한되지 않으나, 예컨대 비수계 바인더인 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필렌셀룰로즈, 디아세틸렌셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 등을 사용할 수 있고, 또한 수계 바인더인 아크릴로나이트릴-부타디엔고무, 스티렌-부타디엔

고무 및 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 수계 바인더는 비수계 바인더에 비해 경제적, 친환경적이고, 작업자의 건강에도 무해하며, 비수계 바인더에 비하여 결합 효과가 우수하므로, 동일 체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능하며, 수계 바인더로는 바람직하게는 스티렌-부타디엔 고무가 사용될 수 있다.

- [89] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 상기 도전재의 예로서는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등을 들 수 있다.
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 음극에 사용되는 음극 집전체는 $3\ \mu\text{m}$ 내지 $500\ \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것일 수 있다. 상기 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대 구리, 금, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [91] 본 발명에서 사용되는 전해질로서 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예컨대 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [92] 본 발명에서 사용되는 전해액에 있어서, 전해액에 포함되는 유기 용매로는 이차 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸 설퍼옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로푸란으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 카보네이트계 유기용매 중 고리형

카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

- [93] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [94] 상기 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [95] 상기 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용되는 것일 수 있고, 다수의 전지셀들을 포함하는 전지모듈 또는 중대형 디바이스에 사용되는 중대형 전지모듈의 단위전지일 수 있다.
- [96] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[97] 실시예

[98]

- [99] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 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.

[100]

[101] 실시예 1

- [102] 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입하기 위해, 다공성 분리막을 F₂, O₂ 및 N₂ 가스가 부분 압력비로 농도가 조절된 혼합가스로 처리하였다. 반응챔버 또는 반응관을 비롯한 모든 반응라인은 F₂ 가스에 상온에서 내식성이 있는 SUS-316 재질을 사용하였다. F₂와 혼합하는 O₂ 및 N₂의 혼합가스는 대기(air)의 조성과 유사하게 2:8의 비율로 혼합하였고, F₂와, O₂ 및 N₂ 혼합가스의 부분 압력을 1:9로 조절하여 버퍼 탱크에서 혼합하여 혼합 처리 가스를 제조하였다. 반응 챔버안에 다공성 분리막(폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌)을 넣고, 상기 혼합 처리 가스를 가하였다. 버퍼 탱크와 진공 상태의 반응 챔버 사이에 있는 가스밸브로 30 KPa의 압력 조건이 되도록 하여 혼합 처리 가스의 농도를 조절하였고, 반응시간은

20분으로 조절하였다. 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.6:0.4였다. 도 4에 다공성 분리막의 FT-ATR 결과를 나타내었다.

[103]

[104] **실시예 2**

[105] 상기 실시예 1에서 혼합 처리 가스의 압력 조건을 30 KPa 대신 50 KPa로 한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입하였다. 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.6:0.4였다. 도 5에 다공성 분리막의 FT-ATR 결과를 나타내었다.

[106]

[107] **실시예 3**

[108] 상기 실시예 1에서 F₂와, O₂ 및 N₂ 혼합가스의 부분 압력을 2:8로 조절하여 버퍼 탱크에서 혼합해서 혼합 처리 가스를 제조한 것을 제외하고는, 마찬가지로의 방법으로 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입하였다. 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.8:0.2였다.

[109]

[110] **실시예 4: 코인형 반쪽전지의 제조**

[111] 양극활물질로 LiCoO₂ 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 결합제로 PVdF 3 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[112] 상기 양극과 Li 금속인 음극의 사이에 상기 실시예 1에서 제조된 분리막(처리시간 60분)을 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 50:50의 부피비로 혼합한 용매에 1M의 LiPF₆가 용해된 전해액을 주입하여 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[113]

[114] **실시예 5 및 6: 코인형 반쪽전지의 제조**

[115] 상기 실시예 4에서 분리막으로서 상기 실시예 1에서 제조된 분리막을 대신하여 각각 실시예 2 및 3에서 제조된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 마찬가지로 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[116]

[117] **비교예 1**

[118] 상기 실시예 1에서 F₂와, O₂ 및 N₂ 혼합가스의 부분 압력을 3:7로 조절하여 버퍼 탱크에서 혼합해서 혼합 처리 가스를 제조한 것을 제외하고는, 마찬가지로의 방법으로 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입하였다. 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는

0.9:0.1이었다.

[119]

[120] **비교예 2**

[121] 상기 실시예 2에서 F₂와, O₂ 및 N₂ 혼합가스의 부분 압력을 0.5:9.5로 조절하여 버퍼 탱크에서 혼합해서 혼합 처리 가스를 제조한 것을 제외하고는, 마찬가지로의 방법으로 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입하였다. 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.1:0.9였다.

[122]

[123] **비교예 3: 코인형 반쪽전지의 제조**

[124] 상기 실시예 4에서, 분리막으로서 실시예 1에서 제조된 분리막을 대신하여 관능기가 도입되지 않은 다공성 분리막(폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌)을 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 4와 마찬가지로의 방법으로 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[125]

[126] **비교예 4 및 5: 코인형 반쪽전지의 제조**

[127] 상기 실시예 4에서, 분리막으로서 실시예 1에서 제조된 분리막을 대신하여 각각 비교예 1 및 2에서 제조된 분리막을 사용한 것을 제외하고는, 마찬가지로의 방법으로 코인형 반쪽전지를 제조하였다.

[128]

[129] **실험예 1**

[130] 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막에 대해 ATR 분석(FT-ATR)을 하여 그 결과를 각각 도 4 및 5에 나타내었으며, 또한 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막의 극성 관능기의 면적당 농도를 측정하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[131] 도 4 및 5를 참조하면, 혼합가스의 농도 및 처리시간이 길어질수록 -C-F와 -C=O 및 -C-OOH에 해당하는 극성 관능기의 피크가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 도 6을 참조하면, 상기 FT-ATR 결과와 마찬가지로 혼합가스의 농도 및 처리시간이 길어질수록 다공성 분리막의 면적당 -C-F와 -C=O 및 -C-OOH에 해당하는 극성 관능기의 몰 농도가 증가하였으며, 이때의 농도 범위는 1.8 내지 3.0 몰/cm² 정도임을 확인할 수 있었다.

[132]

[133] **실험예 2**

[134] 한편, 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막의 무게를 측정한 후, 이를 각각 N,N-디메틸아세트아미드 용매에 녹여 극성 관능기를 제거한 다음, 극성 관능기가 제거된 다공성 분리막의 무게를 측정하여, 무게 감소율을 계산하는 방법으로 극성 관능기의 총량을 측정하였다. 이때, 상기 실시예 1에서 혼합 처리 가스의 압력 조건을 30 KPa 대신 5 KPa 및 10 KPa로 각각

달리한 것을 제외하고는, 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 다공성 분리막의 표면에 -C-F, C=O, 및 -C-OOH의 극성 관능기를 도입한 추가 실험을 진행한 후, 그 결과를 도 7에 함께 나타내었다.

[135] 도 7을 참조하면, 상기 FT-ATR 결과와 극성 관능기의 면적당 몰 농도와 마찬가지로 혼합가스의 농도와 처리시간이 길어질수록 극성관능기의 총량이 증가하는 경향을 나타내었고, 실시예 1 및 2에서 각각 제조된 극성 관능기가 도입된 다공성 분리막의 극성 관능기의 총량은 0.2 내지 0.8 중량%로 확인되었다.

[136]

[137] **실험예 3**

[138] 또한, 실시예 4 내지 6, 및 비교예 4 내지 6에서 각각 제조된 코인형 반쪽 전지를 25 °C에서 0.8C의 정전류(CC)로 0.005 V가 될 때까지 충전하고, 이후 0.005 V의 정전압(CV)으로 충전하여 충전전류가 0.005 C(cut-off current)이 될 때까지 1회째의 충전을 행하였다. 이후 20분간 방치한 다음 0.8C의 정전류(CC)로 1.5 V가 될 때까지 방전하였다. 이를 1 내지 70 회의 사이클로 반복 실시하였다. 70 사이클 후 용량 유지율은 다음과 같은 계산에 의해 도출되었다.

[139] 70 사이클 후 용량 유지율(%) = (70회 방전 용량 / 3회 방전 용량) × 100

[140] [표1]

	70 사이클 후 용량 유지율
실시예 4	99.4%
실시예 5	97.1%
실시예 6	95.9%
비교예 4	64.7%
비교예 5	52.9%
비교예 6	58.8%

[141]

[142] 상기 표 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 실시예 4 내지 6에서 제조된 각각의 코인형 반쪽 전지는 비교예 4 내지 6에서 각각 제조된 코인형 반쪽 전지에 비해 현저히 우수한 70 사이클 후 용량 유지율을 나타냄을 알 수 있다.

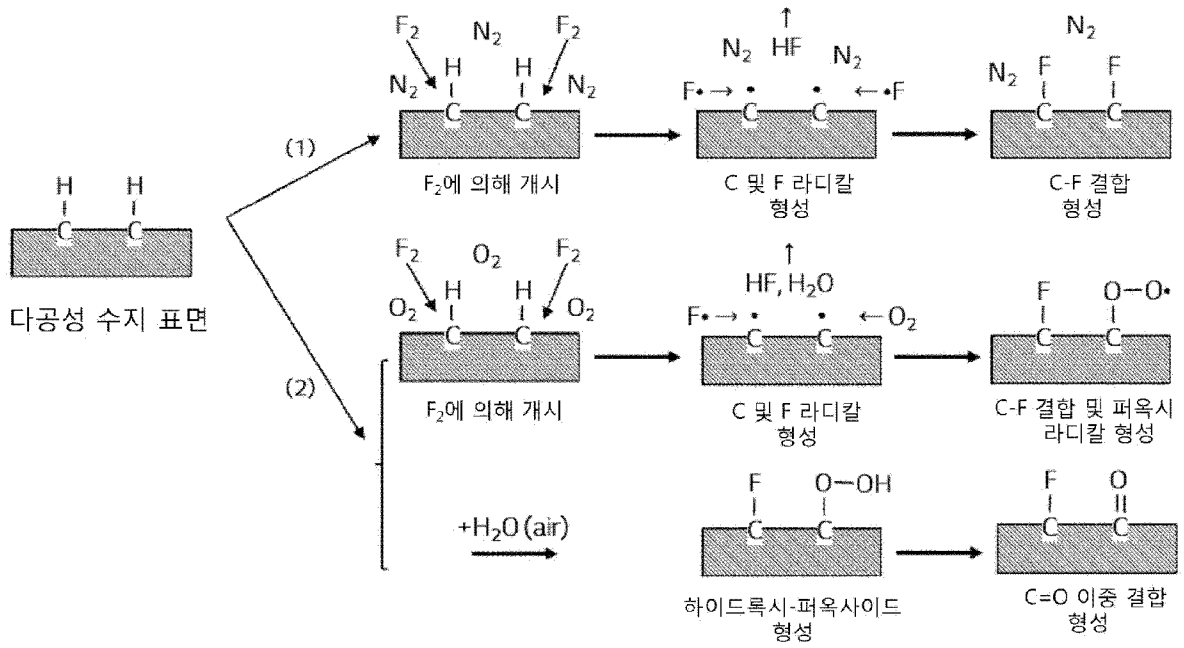
[143]

청구범위

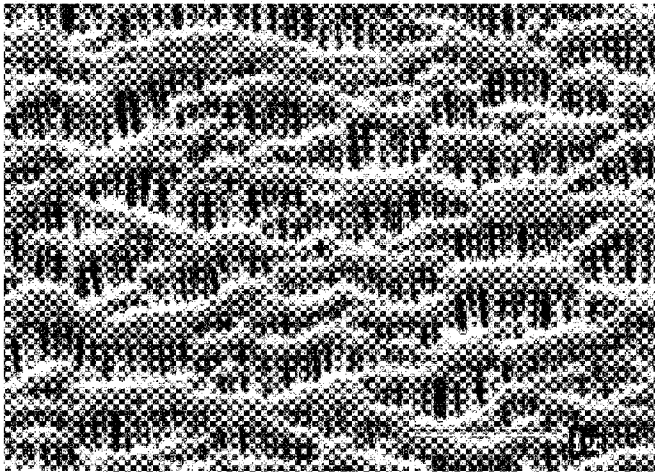
- [청구항 1] 표면에 -C-F; 및 -C-OOH 및 -C=O로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 극성 관능기를 포함하는 다공성 수지를 포함하고, 상기 극성 관능기 중 -C-F에 대한 -C-OOH 및 -C=O의 몰비는 0.2:0.8 내지 0.8:0.2인, 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기는 상기 다공성 수지의 표면 면적에 대해 0.7 몰/cm² 내지 6 몰/cm²인, 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 극성 관능기는 상기 다공성 수지의 표면으로부터 중심을 향하여 0.01 내지 1 μm 의 영역에 존재하는, 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 수지가 포함하는 극성 관능기의 총량은 상기 리튬 이차전지용 분리막 총 100 중량%를 기준으로 0.1 내지 2 중량%인, 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서, 상기 다공성 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 이용하여 형성된 것인, 리튬 이차전지용 분리막.
- [청구항 6] 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 분리막을 포함하는, 리튬 이차전지.
- [청구항 7] 제 6 항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 음극 표면에 난용성 리튬염 층이 형성되어 있는 리튬 이차전지.
- [청구항 8] 제 7 항에 있어서, 상기 난용성 리튬염 층은 상기 난용성 리튬염이 리튬플루오라이드(LiF), 리튬카보네이트(Li₂CO₃), 리튬옥사이드(Li₂O), 리튬옥살레이트(Li₂C₂O₄), 및 리튬하이드록사이드(LiOH)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제 7 항에 있어서, 상기 난용성 리튬염 층의 두께는 0.001 내지 0.5 μm 인, 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제 6 항에 있어서,

- 상기 리튬 이차전지는 음극으로서 리튬 금속을 포함하는, 리튬 이차전지.
- [청구항 11] (1) N_2 가스, O_2 가스 또는 이들의 혼합물과 F_2 가스를 혼합하여 혼합가스를 제조하는 단계; 및
(2) 상기 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시켜 상기 다공성 수지의 표면에 극성 관능기를 형성시키는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제 11 항에 있어서,
상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계에서, 상기 N_2 가스, O_2 가스 또는 이들의 혼합물에 대한 상기 F_2 가스의 압력의 비는 8:2 내지 9:1인, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제 11 항에 있어서,
상기 단계 (1)의 혼합가스를 제조하는 단계는 N_2 가스 및 O_2 가스를 1:9 내지 9:1의 압력비로 혼합한 혼합물과 F_2 가스를 혼합하여 이루어지는, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제 11 항에 있어서,
상기 단계 (2)의 혼합가스를 다공성 수지와 접촉시키는 과정은, 상기 다공성 수지에 대해 상기 혼합가스를 1 KPa 내지 60 KPa의 압력으로 접촉시키는 과정을 포함하는, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.

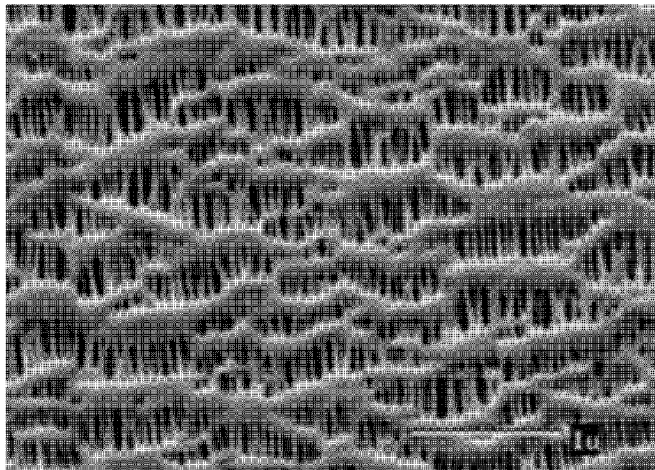
[도1]



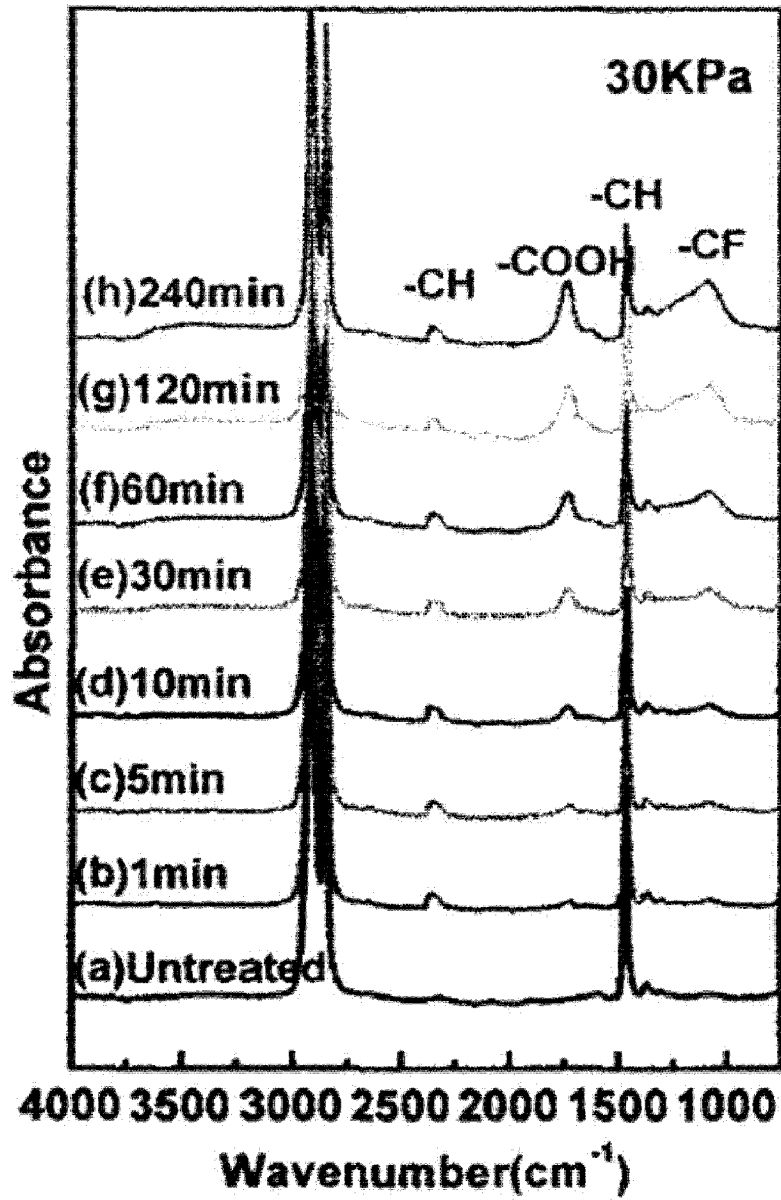
[도2]



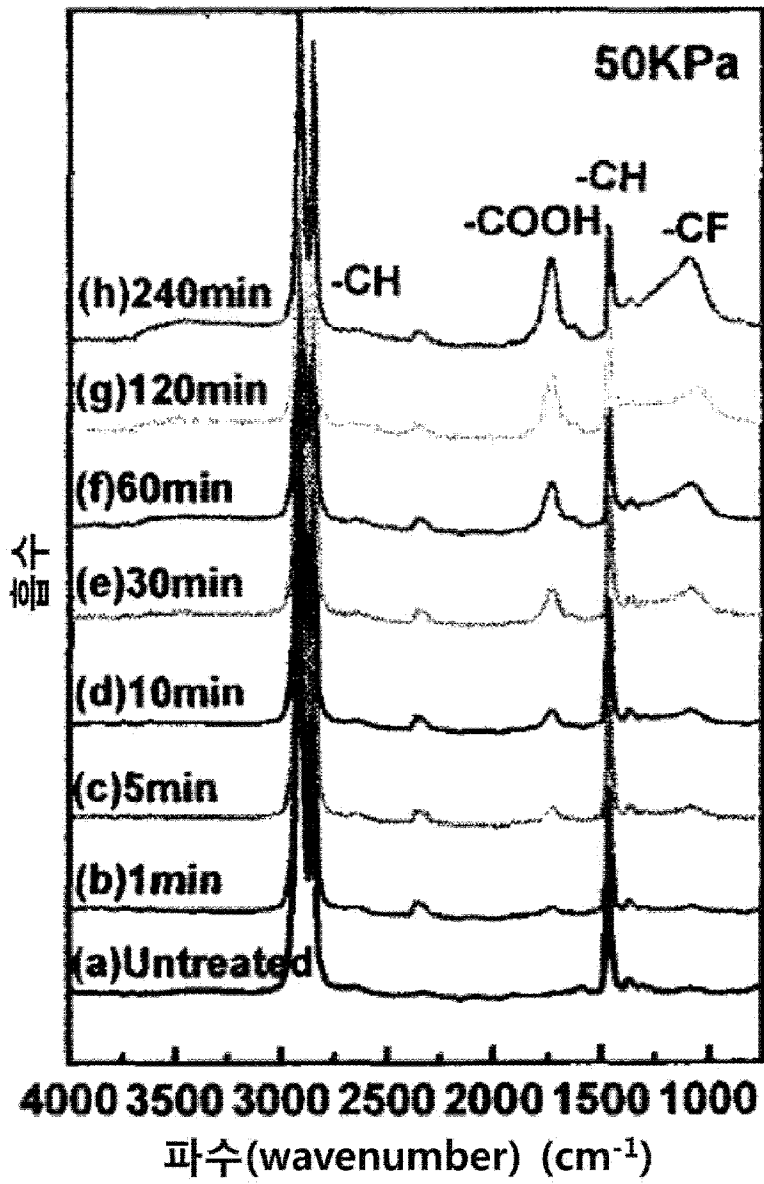
[도3]



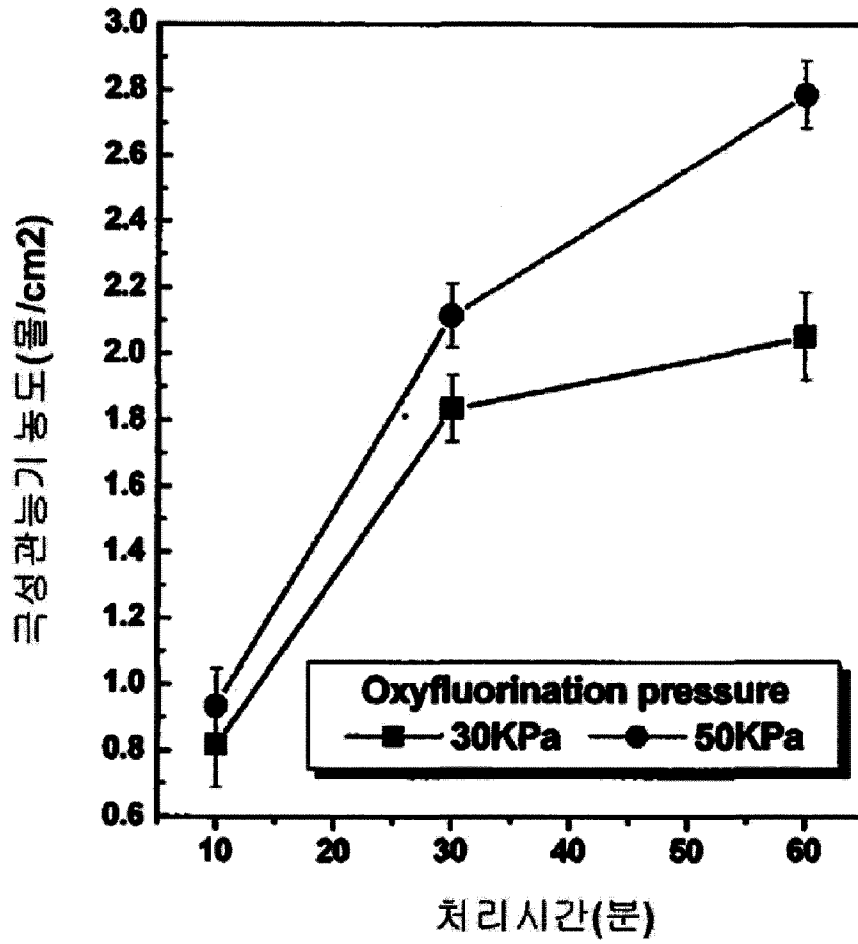
[도4]



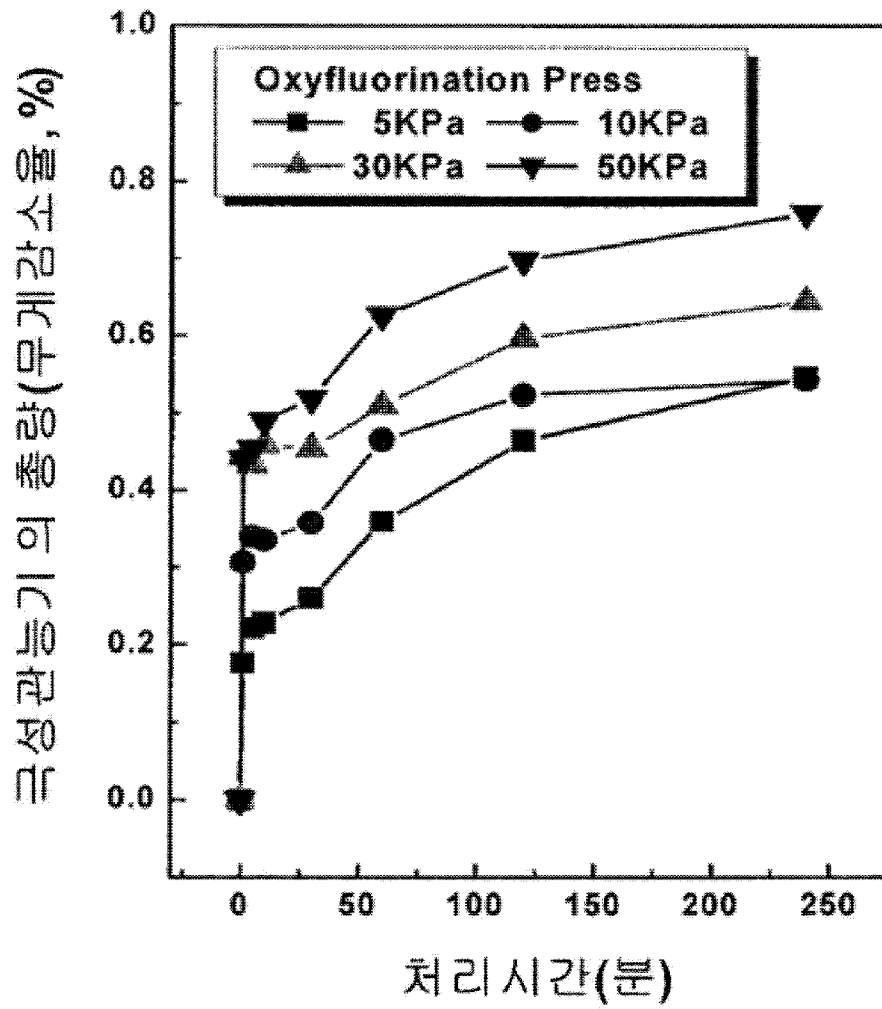
[도5]



[도6]



[도7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/005651

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, C08J 7/12(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 10/05; D06M 11/07; C08J 7/12; H01M 2/14; H01M 10/0525; H01M 10/42

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: battery, battery, separating membrane, separator, polar functional group, functional group, fluorine, nitrogen, oxygen, porous resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1313458 B1 (SEI CORPORATION et al.) 01 October 2013 See paragraphs [0013]-[0014], [0041]-[0045]; claim 3.	11-14
A		1-10
A	JP 2002-194125 A (TOYO TANSO KK.) 10 July 2002 See the entire document.	1-14
A	KR 10-2004-0075199 A (ELECTRONICS AND TELECOMMUNICATIONS RESEARCH INSTITUTE) 27 August 2004 See the entire document.	1-14
A	KR 10-2011-0003131 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 11 January 2011 See the entire document.	1-14
A	KR 10-1410047 B1 (NEUROELICIT CO., LTD.) 02 July 2014 See the entire document.	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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

29 AUGUST 2017 (29.08.2017)

Date of mailing of the international search report

31 AUGUST 2017 (31.08.2017)

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. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/005651

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1313458 B1	01/10/2013	CN 101663778 A	03/03/2010
		CN 101663778 B	03/10/2012
		EP 2079119 A1	15/07/2009
		EP 2079119 B1	02/01/2013
		KR 10-2009-0069287 A	30/06/2009
		US 2010-0009249 A1	14/01/2010
		WO 2008-044761 A1	17/04/2008
JP 2002-194125 A	10/07/2002	JP 3585833 B2	04/11/2004
KR 10-2004-0075199 A	27/08/2004	KR 10-0485352 B1	28/04/2005
KR 10-2011-0003131 A	11/01/2011	JP 2011-012238 A	20/01/2011
		JP 5280313 B2	04/09/2013
		KR 10-1171835 B1	14/08/2012
		US 2011-0003210 A1	06/01/2011
KR 10-1410047 B1	02/07/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, C08J 7/12(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; H01M 10/05; D06M 11/07; C08J 7/12; H01M 2/14; H01M 10/0525; H01M 10/42

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: 전지, 배터리, 분리막, 설퍼레이터, 극성 관능기, 작용기, 불소, 질소, 산소, 다공성 수지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1313458 B1 (에스 이 아이 가부시킴가이샤 등) 2013.10.01 단락 [0013]-[0014], [0041]-[0045]; 청구항 3 참조.	11-14
A		1-10
A	JP 2002-194125 A (TOYO TANSO KK) 2002.07.10 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-2004-0075199 A (한국전자통신연구원) 2004.08.27 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-2011-0003131 A (한국생산기술연구원) 2011.01.11 전체 문헌 참조.	1-14
A	KR 10-1410047 B1 (뉴로엘리셋 주식회사) 2014.07.02 전체 문헌 참조.	1-14

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 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 2017년 08월 29일 (29.08.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 08월 31일 (31.08.2017)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1313458 B1	2013/10/01	CN 101663778 A CN 101663778 B EP 2079119 A1 EP 2079119 B1 KR 10-2009-0069287 A US 2010-0009249 A1 WO 2008-044761 A1	2010/03/03 2012/10/03 2009/07/15 2013/01/02 2009/06/30 2010/01/14 2008/04/17
JP 2002-194125 A	2002/07/10	JP 3585833 B2	2004/11/04
KR 10-2004-0075199 A	2004/08/27	KR 10-0485352 B1	2005/04/28
KR 10-2011-0003131 A	2011/01/11	JP 2011-012238 A JP 5280313 B2 KR 10-1171835 B1 US 2011-0003210 A1	2011/01/20 2013/09/04 2012/08/14 2011/01/06
KR 10-1410047 B1	2014/07/02	없음	