

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 1일 (01.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/038584 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01) *H01M 10/52* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009382
- (22) 국제출원일: 2017년 8월 28일 (28.08.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2016-0109272 2016년 8월 26일 (26.08.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김찬중 (KIM, Chan-Jong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤수진 (YOON, Su-Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

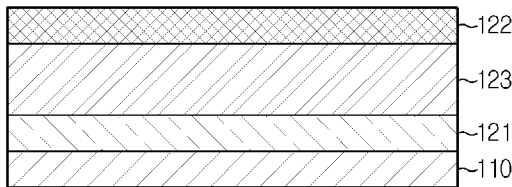
공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))



WO 2018/038584 A1

(54) Title: SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAID SEPARATOR

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention relates to a separator for an electrochemical device, the separator including a porous coating layer, comprising inorganic particles, positioned on the surface of a porous polymer substrate, wherein the porous coating layer comprises, as the inorganic particles, plate type inorganic particles and sphere type inorganic particles. The content of the plate type inorganic particles increases stepwise or sequentially from the lower part close to the porous polymer substrate to the upper part with respect to the thickness direction of the porous coating layer, and the content of b) inorganic particles decreases stepwise or sequentially from the lower part close to the porous polymer substrate to the upper part.

(57) 요약서: 본 발명은 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 표면에 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자로서 평판형 무기물 입자 및 구형 무기물 입자를 포함하고 다공성 코팅층의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 상기 평판형 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 순차적으로 증가하고, 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 b) 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 순차적으로 감소하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 특허출원은 2016년 8월 26일자로 출원된 한국 특허출원 제10-2016-0109272호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 천공강도, 내열 안정성 및 전극 접착력이 향상된 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 휴대 전화나 노트북 컴퓨터 등의 휴대용 전자기기가 발달함에 따라 그 에너지원으로서 반복적인 충방전이 가능한 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 최근에는, 하이브리드 전기자동차(HEV), 전기자동차(EV)의 동력원으로서 이차 전지의 사용이 현실화되고 있다. 그에 따라, 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차 전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력을 가지는 리튬 이차 전지에 대한 수요가 높아지는 추세이다.

[4]

- [5] 이러한 이차 전지와 같은 전기화학소자의 주요 연구 과제 중의 하나는 안전성에 대한 개선이다. 예를 들어 전기화학소자는 내부 단락이나, 허용된 전류 및 전압을 초과하여 과충전되는 경우 과열되어 열폭주로 이어지거나 심한 경우에는 발화되거나 폭발을 일으킬 수 있다. 이를 방지하기 위해 분리막에 섯다운 기능을 부여하거나 원통형 전지의 경우 PTC(Positive temperature coefficient) 소자나 CID(Current interrupt device) 소자를 사용하기도 한다. 그러나, 분리막에서 전면적으로 섯다운 기능이 발휘되어 음극과 양극이 완전히 절연되거나, PTC 소자/CID 소자가 활성화 되기까지 시간이 지체될 수 있다. 따라서 전기화학소자의 과열에 대한 안전성 개선과 관련하여 새로운 기술 개발이 필요하다.

[6]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 따라서, 본 발명은 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 것으로서, 내열 안정성 및 천공강도가 향상된 전기화학소자용 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다. 이외의 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허 청구 범위에 나타난 수단 및 그 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[8]

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 전술한 기술적 과제를 해소하기 위한 전기화학소자용 분리막을 제공한다. 본 발명의 제1 측면은 상기 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 고분자 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며, 여기에서 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 상기 a) 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 순차적으로 증가하고, 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 b) 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 순차적으로 감소한다. 여기에서 상기 a) 무기물 입자는 판상형 무기물 입자인 것이며, b) 무기물 입자는 구형 무기물 입자인 것이다. 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 중 b)의 함량이 높으며, 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 중 a)의 함량이 높은 것이다.
- [10] 본 발명의 제3 측면은 상기 제1 및 제2 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 b) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것이다.
- [11] 본 발명의 제4 측면은 상기 제1 및 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 전극과 대면하는 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것이다.
- [12] 본 발명의 제5 측면은 상기 제1 및 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 a) 판상형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 3 초과 내지 100인 것이다.
- [13] 본 발명의 제6 측면은 상기 제1 및 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 a) 판상형 무기물 입자는 보헤마이트인 것이다.
- [14] 본 발명의 제7 측면은 상기 제1 및 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 b) 구형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 1 내지 3인 것이다.
- [15] 본 발명의 제8 측면은 상기 제1 및 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 a) 판상형 무기물 입자, b) 구형 무기물 입자, 및 바인더 수지의 혼합물을 포함하고, 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 함량은 3 내지 10중량%인 것이다.
- [16] 본 발명의 제9 측면은 상기 제1 및 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분리막은 천공강도가 0.26kgf 이상인 것이다.
- [17] 또한, 본 발명의 제10 측면은 전기화학소자에 대한 것으로서, 상기

전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하며, 상기 음극은 리튬 금속을 포함하고, 상기 분리막은 상기 제1 측면 내지 제9 측면 중 어느 하나에 따른 분리막인 것이다.

[18] 또한, 본 발명의 제11 측면은, 고분자 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며, 여기에서 상기 다공성 코팅층은 a) 판상형 무기물 입자 및 b) 구형 무기물 입자를 포함하되, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a) 대비 무기물 입자 b)의 함량이 더 많으며, 전극과 대면하는 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것인 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다.

[19] 또한, 본 발명의 제12 측면은, 열가소성 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며, 여기에서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 수지를 포함하며 상기 무기물 입자가 바인더 수지를 매개로 하여 점결착 및/또는 면결착 되어 집적된 것이며, 상기 다공성 코팅층은 a) 종횡비가 3 초과 20이하인 판상형 무기물 입자 및 b) 종횡비가 1 내지 3인 구형 무기물 입자를 포함하되, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a) 대비 무기물 입자 b)의 함량이 더 많으며, 전극과 대면하는 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량%인 것이며, 상기 종횡비는 [장축방향의 길이/장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의되는 것인, 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다.

[20]

발명의 효과

[21] 본 발명은 분리막의 표면에 판상형의 무기물 입자가 분포하고 있어 음극으로부터의 텐드라이트의 성장이 억제되고 텐드라이트에 의한 천공이 방지되는 효과가 있다. 또한, 구형 무기물 입자가 고분자 필름 기재의 표면 가까이에 다수 분포하므로 고분자 기재 필름과 다공성 코팅층의 계면 접촉성이 향상된다. 이에 따라 본 발명에 따른 분리막을 포함하는 전기화학소자는 사용상 안전성이 개선된다.

[22]

도면의 간단한 설명

[23] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어

해석되어서는 아니된다.

- [24] 도 1은 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 분리막의 단면을 도시한 것이다.
- [25] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 단면을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [26] 도 2c는 본 발명의 실시예에 따른 분리막의 표면을 나타낸 SEM 이미지이다.
- [27] 도 3은 본 발명의 비교예 1에 따른 분리막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.
- [28] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 비교예 2에 따른 분리막의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.
- [29] 도 5a 및 5b는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 구형 입자를 나타낸 SEM 이미지이다.
- [30] 도 6a 및 6b는 본 발명의 실시예 및 비교예에서 사용된 판상형 입자를 나타낸 SEM 이미지이다.

[31]

발명의 실시를 위한 형태

- [32] 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어는 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 실시예에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 하나의 실시양태에 불과하고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물 및 변형예가 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[33]

- [34] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 「연결」되어 있다고 할 때, 이는 「직접적으로 연결」되어 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 「전기적으로 연결」되어 있는 경우도 포함한다.

[35]

- [36] 본 발명은 전기화학소자용 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층을 포함한다. 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 a) 판상형 무기물 입자, b) 구형 무기물 입자, 및 바인더 수지의 혼합물을 포함한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 다공성 코팅층 중 전극 대면부와 가까운 다공성 코팅층 상층부는 무기물 입자 중 판상형 무기물 입자가 주로 분포하며, 다공성 기재 대면부와 가까운 하층부는 무기물 입자 중 구형 무기물 입자가 주로 분포한다. 본 발명에 있어서 「주로 분포한다」는 의미는 중량비로 50% 이상을 차지하는 것을 의미한다.

[37] 도 1은 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 분리막의 단면을 도시한 것이다. 이를 참조로 하여 본원 발명에 대해 상세하게 설명한다.

[38]

[39] 도 1을 참조하면, 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 따른 분리막(100)은 다공성 기재(110) 및 상기 다공성 기재의 적어도 일측면에 구비된 다공성 코팅층(120)을 포함한다.

[40]

[41] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 기재는 열가소성 수지를 포함하고 있어 전기 절연성을 가지며 전기 화학적으로 안정적이고, 또한, 후술하는 전해액에 안정적인 것이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 구체적인 일 실시예에 있어서 상기 열가소성 수지로는 예를 들면, 예를 들면 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 에틸렌 프로필렌 공중합체 등의 폴리올레핀; 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 공중합 폴리에스테르 등의 폴리에스테르; 등을 들 수 있다. 특히 저가의 원재료로 가공성도 우수한 폴리올레핀이 바람직하다. 여기서 상기 다공성 기재의 전구성 성분 중에 있어서 열가소성 수지의 체적은 50 체적% 이상, 또는 70 체적% 이상, 또는 90 체적%인 것이다.

[42]

[43] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 기재는 다공성 고분자 필름 또는 다공성 고분자 부직포를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀을 포함하는 다공성 고분자 필름 또는 다공성 고분자 부직포일 수 있다. 본원 발명에 있어서, 상기 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 예를 들어 80 내지 130 °C의 온도에서 섯다운 기능을 발현하는 것일 수 있다.

[44] 이때, 폴리올레핀 다공성 고분자 필름은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 고분자로 형성할 수 있다.

[45]

[46] 또한, 상기 다공성 고분자 필름은 폴리올레핀 외에 폴리에스테르 등의 다양한 고분자들을 이용하여 필름 형상으로 성형하여 제조될 수도 있다. 또한, 상기 다공성 고분자 필름은 2층 이상의 필름층이 적층된 구조로 형성될 수 있으며, 각 필름층은 전술한 폴리올레핀, 폴리에스테르 등의 고분자를 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합한 고분자로 형성될 수도 있다.

[47]

[48] 또한, 상기 다공성 고분자 필름 및 다공성 부직포는 상기와 같은 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate),

폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설포네(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성될 수 있다.

[49]

[50] 다음으로 다공성 코팅층에 대해 설명한다.

[51]

[52] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 기체의 적어도 일측 표면에 형성되는 것으로서, 무기물 입자 및 바인더 수지의 혼합물을 포함한다. 본 발명에 있어서, 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 함량은 다공성 코팅층 100 중량% 대비 1 내지 10중량%인 것이다. 본 발명의 바람직한 일 실시양태에 있어서 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 함량은 1 중량% 이상, 또는 2중량% 이상 또는 5중량% 이상인 것이다. 본 발명의 바람직한 일 실시양태에 있어서 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 함량은 7중량% 이하, 5중량% 이하일 수 있다. 본 발명에 있어서 상기 다공성 코팅층은 분리막에 내열성을 부여하는 역할을 담당하는 것으로서, 예를 들어 전지 내부의 온도가 상승하여 다공성 기체가 수축할 우려가 발생하는 경우 상기 다공성 코팅층이 분리막의 골격으로 작용하여 다공성 코팅층의 열수축이 억제될 수 있다.

[53]

[54] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자들이 바인더 수지를 매개로 하여 점결착 및/또는 면결착 되어 집적된 층으로서 상기 코팅층은 무기 입자들 사이의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 기인한 다공성 구조를 갖는다. 이러한 다공성 코팅층을 형성함으로써 전극 표면의 평탄화를 도모할 수 있을 뿐만 아니라 전술한 다공성 기체의 내열성을 향상시킬 수 있다

[55]

[56] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정한 것으로서, 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5 V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이 바람직하다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 것이 바람직한데 이 경우 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있기 때문이다. 또한, 상기 무기물 입자는 내열 온도가 150°C 이상인 내열성 및 전기 절연성을 갖는 것이며, 전지에 적용할 때 전해액이나 분리막 제조시 사용되는 용매에 대해서 안정적인 것이 바람직하다. 본 명세서에서 내열 온도 150°C 이상은 적어도 150°C에서 연화 등의 변형을 볼 수 없는 것을 의미하는 것이다.

[57]

[58] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자로서 a) 판상형 무기물

입자 및 b) 구형 무기물 입자를 포함한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 다공성 코팅층은 다공성 코팅층의 두께 방향을 기준으로 다공성 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 상기 a) 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 점진적으로 증가한다. 또한, 다공성 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 b) 무기물 입자의 함량이 단계적으로 또는 점진적으로 감소한다.

[59] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층은 상층과 하층의 이중층 구조일 수 있다. 이때, 상층은 판상형 무기물 입자가 무기물 입자 100중량% 대비 50중량% 이상, 60중량% 이상, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 또는 90중량% 이상, 또는 99.9중량% 일 수 있다. 또한, 하층은 구형 무기물 입자가 무기물 입자 100중량% 대비 50중량% 이상, 60중량% 이상, 70중량% 이상, 80중량% 이상, 또는 90중량% 이상, 또는 99.9중량% 일 수 있다.

[60] 즉, 본원 발명에 따른 다공성 코팅층은 다공성 기재와의 대면부측에는 무기물 입자 중 구형 무기물 입자가 다수 분포하며, 다공성 코팅층의 표면, 즉 전극 대면부측에는 판상형 무기물 입자가 다수 분포하는 방식으로 무기물 입자들이 분포하는 것을 특징으로 한다.

[61]

[62] 본 발명에 따른 분리막의 구성적 특징을 효과적으로 기술하기 위해 다공성 코팅층 중 다공성 기재와 대면하는 측(다공성 기재 대면부)으로부터 두께를 기준으로 상방(上方) 50%, 30%, 20% 또는 10%이하인 부분을 하층부라고 지칭한다. 또한, 다공성 코팅층 중 표면부, 즉 전극과 대면하는 전극 대면부로부터 두께를 기준으로 하방(下方) 50%, 30%, 20% 또는 10%이상인 부분을 상층부라고 지칭한다. 도 1에서 도면부호 122로 표시되는 부분이 상층부, 도면부호 121로 표시되는 부분이 하층부를 나타낸다.

[63]

[64] 본 발명에 있어서, 더욱 바람직한 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 코팅층은 상층부는 무기물 입자 중 b) 구형 무기물 입자의 함량이 높으며, 하층부는 무기물 입자 중 a) 판상형 무기물 입자의 함량이 높다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 하층부는 무기물 입자 a) 판상형 무기물 입자와 b) 구형 무기물 입자의 합 100 중량% 대비 b) 구형 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상이다. 또한, 상층부는 무기물 입자 a) 판상형 무기물 입자와 b) 구형 무기물 입자의 합 100 중량% 대비 a) 판상형 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상이다.

[65]

[66] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 판상형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 3 초과 100이하, 또는 3 초과 50이하, 또는 3 초과 20이하인 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 종횡비(aspect ratio)는 [장축 방향의 길이/장축 방향에 직교하는 방향의 폭]으로 나타낼 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 판상형 무기물 입자는 전술한 조건을 만족하는 한

특별히 한정하는 것은 아니나, 예를 들어 보헤마이트(AlOOH) 및/또는 수산화 마그네슘($\text{Mg}(\text{OH})_2$)인 것이 바람직하다. 상기 종횡비, 장축 방향의 길이 및 폭은 예를 들면 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 촬영한 화상을 화상 해석함으로써 구할 수 있다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 판상형 무기물 입자는 장축을 기준으로 한 입경의 크기(D_{50})이 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, 또는 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$, 또는 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $2\mu\text{m}$ 인 것이다.

[67]

[68] 상기 (a) 판상형 무기물 입자는 다공성 코팅층 중에서, 특히 하층부에서 평판면이 다공성 기체의 표면에 대해서 평균 각도가 30° 이하 또는 0° 인 것이 바람직하다. (a) 판상형 무기물 입자의 존재 형태가 전기와 같은 상태가 되도록 입자를 배향시킴으로써 전극 표면에 석출하는 리튬 텐드라이트나 전극 표면의 활물질의 돌기에 의해 발생할 수 있는 내부 단락을 보다 효과적으로 방지할 수 있다. 한편, 다공성 코팅층 중의 (a) 판상형 무기물 입자의 존재 형태는 세퍼레이터의 단면을 SEM에 의해 관찰함으로써 파악할 수 있다.

[69]

[70] 본 발명에 있어서, 상기 (b) 구형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 1 내지 3인 것이다. 본원 발명에서 구형 입자는 구형 또는 유사 구형의 형태를 갖는 것이다. 여기에서 유사 구형이라 함은 입자의 단면이 원형, 타원형, 장방형이나 이에 준하는 폐곡선의 형상을 갖는 3차원적인 부피를 갖는 것으로서 형태를 특정할 수 없는 무정형 등 모든 형태의 입자를 포함한다. 본 발명에 있어서 상기 (b) 구형 무기물 입자로는 비한적인 예로 BaTiO_3 , 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 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 상기 구형 무기물 입자는 입경(D_{50})이 입자의 장축을 기준으로 $0.01\mu\text{m}$ 이상, $0.05\mu\text{m}$ 이상, 또는 $0.1\mu\text{m}$ 이상, 또는 $0.3\mu\text{m}$ 이상, 또는 $0.5\mu\text{m}$ 이상인 것이다. 구형 무기물 입자의 입경이 상기 범위에 현저히 미치지 못하는 경우에는 다공성 코팅층의 기공 직경이 작아져 투기도가 낮아질 수 있다. 한편, 구형 무기물 입자의 지름이 너무 크면 다공성 코팅층의 내열성 향상 효과가 저하될 우려가 있어 구형 입자의 입경(D_{50})은 $15\mu\text{m}$ 이하, 또는 $5\mu\text{m}$ 이하, 또는 $2\mu\text{m}$ 또는 $1\mu\text{m}$ 이하인 것이다.

[71]

[72] 본 발명에 있어서 상기 입자들의 입경(D_{50})은 일반적인 입도 분포계에 의해 분급 후의 입자의 입도 분포를 측정하고, 그 측정결과에 근거하여 산출되는 작은 입경 측으로부터의 적산값 50%의 입도(D_{50})를 의미한다. 이러한 입도 분포는 입자에 광이 닿음으로써 발생하는 회절이나 산란의 강도 패턴에 의해 측정할 수 있고, 이러한 입도 분포계로는 예컨대 닛키소사제의 마이크로 트랙 9220FRA나 마이크로 트랙 HRA 등이 예시된다.

[73]

[74] 한편 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 다공성 코팅층에

포함되는 무기물 입자는 전부 또는 적어도 일부가 1차 입자가 응집한 2차 입자 구조를 가질 수 있다. 이를 통해 더욱 우수한 단락 방지 효과를 확보할 수 있고 또한 입자끼리의 밀착을 어느 정도 방지하여 입자끼리의 공극을 적당히 유지할 수 있어 다공성 코팅층의 이온 투과성이 높은 수준으로 유지되는 효과가 있다.

[75]

[76]

본 발명에 있어서, 상기 바인더 수지는 무기물 입자가 입자간 결착 및 상기 다공성 기재와 결착할 수 있도록 한다. 또한, 분리막과 전극의 계면 접촉에도 기여할 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면, 상기 바인더 수지는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-cohexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸아크릴레이트, 폴리메틸아크릴레이트, 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 또는 카르복실 메틸셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 바인더 수지 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함한다.

[77]

본원 발명에 따른 분리막은 전술한 구성적 특징으로부터 사용상 내열 안전성이 확보될 수 있다. 즉, 구형 무기물 입자가 다공성 기재의 표면에 분포되도록 함으로써 표면 코팅이 균일하게 되므로 다공성 기재와의 계면 접착력이 우수한 특징이 있다. 또한, 상층부인 전극 대면부는 판상형 미립자가 분포하도록 구성되어 있어 덴드라이드 성장이 억제되며, 덴드라이트에 대한 천공 강도가 개선되는 효과가 있다. 본 발명에 따른 분리막은 표면의 판상형 무기물 입자가 분포됨으로써 천공강도가 약 0.26kgf 이상으로 확보된다. 본원 명세서에서 사용되는 용어, 천공강도 (puncture strength)는 외부로부터의 위협, 예컨대 외부 물체의 관통에 대한 분리막의 저항을 의미한다. 이의 단위로서 gf 또는 kgf를 사용하며, 관통강도 또는 돌자강도 등과 상호 교환하여 사용할 수 있다. 통상적으로 이 값이 높을수록 세퍼레이터의 내부 단락 불량율이 낮다. 이러한 관통 시험은 예를 들어 소정 직경을 갖는 침을 분리막에 대해 소정의 속도로 수직으로 관통시켜 이때 가하여진 힘을 측정한다.

[78]

- [79] 또한, 본 발명은 전술한 특징을 갖는 분리막 제조 방법을 제공한다. 본 발명에 따른 분리막 제조 방법은 다음과 같이 설명될 수 있다.
- [80]
- [81] 우선, 다공성 기체를 준비한다. 다음으로 하층부용 제1 슬러리, 상층부용 제2 슬러리, 및 제3 슬러리를 준비한다. 상기 제1 슬러리(하층부용)는 무기물 입자 및 바인더 수지를 포함하며, 상기 무기물 입자는 모두 구형 무기물 입자이거나, 또는 구형 무기물 입자가 무기물 입자 총량 대비 50중량% 이상인 것이다. 상기 제2 슬러리(상층부용)는 무기물 입자 및 바인더 수지를 포함하며, 상기 무기물 입자는 모두 판상형 무기물 입자이거나, 또는 판상형 무기물 입자가 무기물 입자 총량 대비 50중량% 이상인 것이다. 상기 제3 슬러리(상층부와 하층부의 중간 위치)는 상층부와 하층부 사이의 중간층을 형성하는 데 사용되는 것으로서, 무기물 입자 및 바인더 수지를 포함한다. 상기 중간층에서 무기물 입자는 판상형 무기물 입자와 구형 무기물 입자가 동량 포함되거나 어느 한쪽이 다량 함유될 수 있다. 상기 각 슬러리는 상기 무기물 입자와 바인더를 분산시키기 위한 용매가 더 포함된다. 또한, 상기 슬러리는 증점제, 분산제 등 필요에 따라 적절한 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [82]
- [83] 이와 같이 다공성 기체와 각 슬러리가 준비되면 상기 다공성 기체의 표면으로부터 제1 슬러리, 제3 슬러리, 및 제2 슬러리를 순차적으로 도포하고 건조시킨다. 이때 상기 슬러리의 도포는 하층의 슬러리를 건조시킨 후 상층 슬러리를 도포할 수 있다. 또는 상기 슬러리들의 도포는 wet on wet 방식으로 수행된 후 동시에 건조 처리가 적용될 있다.
- [84] 상기 제3 슬러리는 임의요소인 것으로서, 구체적인 일 실시양태에 있어서는 제1 슬러리 도포 후 제3 슬러리를 도포하지 않고, 제2 슬러리를 바로 도포할 수 있다.
- [85] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 슬러리들의 도포 방식은 딥코팅, 닥터 블레이드 코팅 등 공지의 도포 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들어 도 3과 같이 다중 슬롯다이를 이용한 동시 도포도 가능하다. 그러나 도포 방법이나 코팅 방법은 여기에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [86]
- [87] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 상기 전기화학소자용 분리막을 포함하는 전극 조립체를 제공한다. 본 발명에 있어서 상기 전극 조립체는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 본원 발명에 따른 것이다. 만일 상기 분리막에서 다공성 기체의 일측면에만 전술한 특징을 갖는 다공성 코팅층이 형성되어 있는 경우에는 상기 전극 조립체에서 상기 다공성 코팅층은 음극과 대면하는 것을 특징으로 한다.
- [88]
- [89] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 양극은 예를 들어, 화학식 Li_{1+x}

$Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0~0.33임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, $M=Mn$ 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, $M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, $M = Fe, Co, Ni, Cu$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; $LiNi_xMn_{2-x}O_4(0.01 \leq x \leq 0.6)$ 등을 양극 활물질로 포함할 수 있다.

[90]

[91] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극은 음극 활물질로, 예를 들어 리튬 금속, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소 섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연 재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연 재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 리튬 금속을 포함하는 것이 바람직하다.

[92]

[93] 또한, 이 외에 본 명세서에서 상술하지 않은 전지 소자들, 예를 들어 도전제, 바인더 수지, 전해액 등에 대해서는 전지 분야, 특히 리튬 이차 전지 분야에서 통상적으로 사용되는 소자들이 사용될 수 있다.

[94]

[95] 이하, 본 발명을 하기 실시예를 통해 더욱 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 구성에 대한 이해도를 높이고자 하는 목적으로 제공되는 것이며 본 발명의 권리범위가 하기 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[96]

[97] 1. 분리막의 제조

[98]

[99] 실시예 1

[100] 우선, 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재를 준비하였다(폴리에틸렌, 두께 $7\mu m$, 공극율 32%). 다음으로 제1 및 제2 슬러리를 준비하였다. 상기 제1 슬러리는 용매(증류수: 에탄올 95:5 중량비 혼합) 알루미늄(Al_2O_3 , D_{50} : $0.5\mu m$) 입자, 폴리아크릴레이트(polyacrylate) 및 증점제인 CMC(carboxymethyl cellulose)를 98:1:1의 비율로 혼합한 것이다. 상기 알루미늄 입자의 중형비는 1 내지 1.5인 것을 사용하였다. 또한, 제2 슬러리는 상기 용매에 $Mg(OH)_2$ (D_{50} : $1.1\mu m$,), 폴리아크릴레이트 및 증점제인 CMC를 98:1:1의 비율로 혼합한 것이다. 상기 $Mg(OH)_2$ 의 중형비는 약 3.1 내지 5인 것을 사용하였다. 상기 각 슬러리에서 고형분의 함량은 5%로 하였다. 상기 제1 및 제2 슬러리는 무기물 입자의 응집을 방지하기 위해, 무기물 입자와 동량의 비드를 투입하였으며, 상기 비드 및 용매의 접촉각을 감소시키기 위한 습윤제(wetting agent, anionic compound,

sodium sulfate <1%) 하고 페인트 셰이커 장비를 이용하여 50분씩 2회 혼합시켰다.

- [101] 닥터 블레이드 장비를 이용하여 고분자 기재 상에 상기 제1 슬러리를 도포하고 용매의 표면장력에 의한 액몰림 방지를 위해 건조기를 이용하여 상온 건조하였다. 다음으로 상기 제2 슬러리를 도포하고 동일한 방법으로 건조하였다. 수득된 분리막에서 하층은 구형 입자가 주로 분포하며 두께가 약 $3.8\mu\text{m}$ 였다. 또한, 상층은 평판형 입자가 주로 분포하며 두께가 약 $3.0\mu\text{m}$ 였다.

[102]

[103] **비교예 1**

- [104] 우선, 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재를 준비하였다(폴리에틸렌, 두께 $7\mu\text{m}$, 기공도 32%). 다음으로 제1 및 제2 슬러리를 준비하였다. 상기 제1 슬러리는 용매(증류수: 에탄올 95:5 중량비 혼합) 알루미늄(Al_2O_3 , D_{50} : $0.5\mu\text{m}$) 입자, 폴리아크릴레이트(polyacrylate) 및 증점제인 CMC(carboxymethyl cellulose)를 98:1:1의 비율로 혼합한 것이다. 상기 알루미늄 입자의 중형비는 1 내지 1.5인 것을 사용하였다. 또한, 제2 슬러리는 상기 용매에 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (D_{50} : $1.1\mu\text{m}$), 폴리아크릴레이트 및 증점제인 CMC를 98:1:1의 비율로 혼합한 것이다. 상기 각 슬러리에서 고형분의 함량은 5%로 하였다. 한편, 상기 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 의 중형비는 약 3.1 내지 5인 것을 사용하였다.

- [105] 상기 제1 및 제2 슬러리는 무기물 입자의 응집을 방지하기 위해, 무기물 입자와 동량의 비드를 투입하였으며, 상기 비드 및 용매의 접촉각을 감소시키기 위한 습윤제(wetting agent, anionic compound, sodium sulfate <1%) 하고 페인트 셰이커 장비를 이용하여 50분씩 2회 혼합시켰다.

- [106] 닥터 블레이드 장비를 이용하여 고분자 기재 상에 상기 제2 슬러리를 도포하고 용매의 표면장력에 의한 액몰림 방지를 위해 건조기를 이용하여 상온 건조하였다. 다음으로 상기 제1 슬러리를 도포하고 동일한 방법으로 건조하였다. 수득된 분리막에서 하층은 평판형 입자가 주로 분포하며 두께가 약 $3.0\mu\text{m}$ 였다. 또한, 상층은 구형 입자가 주로 분포하며 두께가 약 $3.2\mu\text{m}$ 였다.

[107]

[108] **비교예 2**

- [109] 폴리에틸렌 다공성 고분자 기재를 준비하였다(폴리에틸렌, 두께 $7\mu\text{m}$, 기공도 32%). 다음으로 다공성 코팅층용 준비하였다. 상기 슬러리는 용매(아세톤)에 알루미늄(Al_2O_3 , D_{50} : $0.5\mu\text{m}$) 입자, PVDF-HFP 및 cyano계열의 바인더(cyanoethylated poly[vinyl alcohol])를 9:1:2의 비율로 혼합하였다. 상기 알루미늄 입자의 중형비는 1 내지 1.5인 것을 사용하였다. 상기 슬러리에서 고형분의 함량은 18%였다. 상기 슬러리는, 무기물 입자의 응집을 방지하기 위해, 무기물 입자와 동량의 비드를 투입하고 페인트 셰이커 장비를 이용하여 50분씩 2회 혼합시켰다. 상기 슬러리에 상기 고분자 기재를 함침시켜 딥코팅의 방법으로 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 수득하였다.

[110]

[111] **2. 분리막 특성 평가**

[112] 1) 천공강도 실험

[113] 천공 강도는 직경 1 mm(0.5 mmR)의 바늘을 이용하여 속도 120mm/min으로 각 실시예 및 비교예의 분리막을 찢었을 때의 최대 하중값을 측정했다. 실시예, 비교예 1 및 비교예 2의 분리막 각각에 대해서 서로 다른 세 부분에 대해 천공을 수행하였으며, 이의 평균값을 나타내었다.

[114]

[115] [표1]

최대 찢림 강도 (kgf)	실시예	비교예 1	비교예 2
#1	0.2969	0.2766	0.2568
#2	0.2707	0.2719	0.2634
#3	0.2740	0.2759	0.2620
평균	0.2739	0.2748	0.2607

[116]

[117] 상기 실험 결과를 살펴보면 실시예에 따른 분리막의 경우 비교예 1 및 2에 비해 우수한 천공강도를 나타내는 것으로 확인되었다. 특히 실시예에 따른 분리막은 비교예 2에 따른 분리막에 비해 약 천공강도가 5.1% 정도 향상된 것으로 확인되었다.

[118]

[119] 2) 내열성 실험

[120] 실시예, 비교예 1 및 비교예 2를 통해 수득한 분리막으로부터 각각 시편(사방 10cm) 3개씩을 준비하였다. 이를 150°C의 오븐에서 30분간 방치하였다. 이후 오븐에서 시편을 꺼내어 치수를 확인하고 최초 분리막의 치수와 대비하여 각 분리막의 수축율을 확인하였다. 그 결과는 하기 표 2와 같다.

[121]

[122] [표2]

면적 감소율(%)	실시예		비교예 1			비교예 2		
	면적감소율(&)	가로/세로 길이수축율(%)	면적감소율(&)	가로/세로 길이수축율(%)	면적감소율(&)	가로/세로 길이수축율(%)	면적감소율(&)	가로/세로 길이수축율(%)
시편 1	3.96	2 2	7.84	4 4	14.46	9 6	14.46	9 6
시편 2	3.96	2 2	10.7	5 6	14.46	9 6	14.46	9 6
시편 3	6.88	3 4	7.85	5 3	14.46	9 6	14.46	9 6
평균	4.93	2.33 2.67	8.80	4.67 4.33	14.46	9 6	14.46	9 6

[123]

[124] 상기에서 확인할 수 있는 바와 같이 실시예에 따른 분리막에서 현저히 높은 내열특성을 확인하였다.

[125]

[126] 이상과 같이, 본 발명의 비록 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

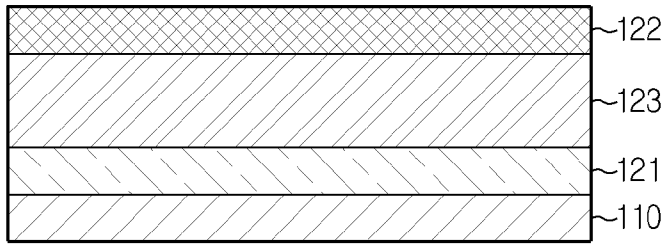
청구범위

- [청구항 1] 고분자 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및
 상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된
 다공성 코팅층;을 포함하며,
 여기에서 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성
 고분자 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 상기 a) 무기물
 입자의 함량이 단계적으로 또는 순차적으로 증가하고, 다공성 고분자
 기재와 가까운 하부로부터 상부에 이르기까지 b) 무기물 입자의 함량이
 단계적으로 또는 순차적으로 감소하며,
 여기에서 상기 a) 무기물 입자는 판상형 무기물 입자인 것이며, b) 무기물
 입자는 구형 무기물 입자인 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와
 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 중 b)의 함량이
 높으며, 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물
 입자 중 a)의 함량이 높은 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와
 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100
 중량% 대비 b) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것인
 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 전극과 대면하는
 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와
 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것인
 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 a) 판상형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 3 초과 내지 100인
 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
 상기 a) 판상형 무기물 입자는 보헤마이트인 것인, 전기화학소자용
 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 b) 구형 무기물 입자는 종횡비(aspect ratio)가 1 내지 3인 것인
 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 a) 판상형 무기물 입자, b) 구형 무기물 입자, 및

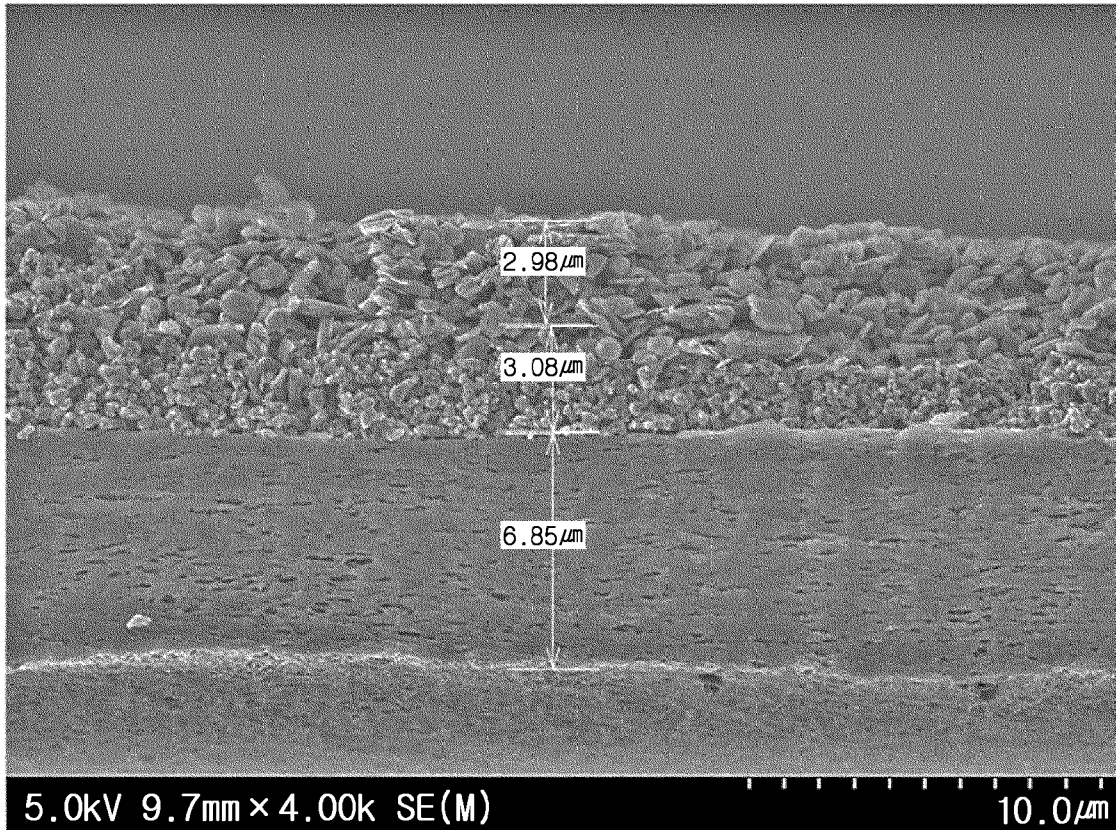
바인더 수지의 혼합물을 포함하고, 상기 다공성 코팅층 중 바인더 수지의 함량은 3 내지 10중량%인 것인, 전기화학소자용 분리막.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 분리막은 천공강도가 0.26kgf 이상인 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 10] 양극, 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속이며, 상기 분리막은 1항 내지 9 항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 11] 고분자 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및
상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며,
여기에서 상기 다공성 코팅층은 a) 판상형 무기물 입자 및 b) 구형 무기물 입자를 포함하되, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a) 대비 무기물 입자 b)의 함량이 더 많으며, 전극과 대면하는 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량% 이상인 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 12] 열가소성 수지를 포함하는 다공성 고분자 기재; 및
상기 다공성 고분자 기재의 양 표면 중 적어도 하나의 표면에 형성된 다공성 코팅층;을 포함하며,
여기에서, 상기 다공성 코팅층은 무기물 입자와 바인더 수지를 포함하며 상기 무기물 입자가 바인더 수지를 매개로 하여 점결착 및/또는 면결착되어 집적된 것이며,
상기 다공성 코팅층은 a) 종횡비가 3 초과 20이하인 판상형 무기물 입자 및 b) 종횡비가 1 내지 3인 구형 무기물 입자를 포함하되, 상기 다공성 코팅층은 이의 두께 방향을 기준으로 다공성 고분자 기재와 가까운 하부로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a) 대비 무기물 입자 b)의 함량이 더 많으며, 전극과 대면하는 다공성 코팅층의 표면으로부터 두께 10%까지의 부분은 무기물 입자 a)와 b)의 합 100 중량% 대비 a) 무기물 입자의 함량이 50중량%인 것이며,
상기 종횡비는 [장축방향의 길이/장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

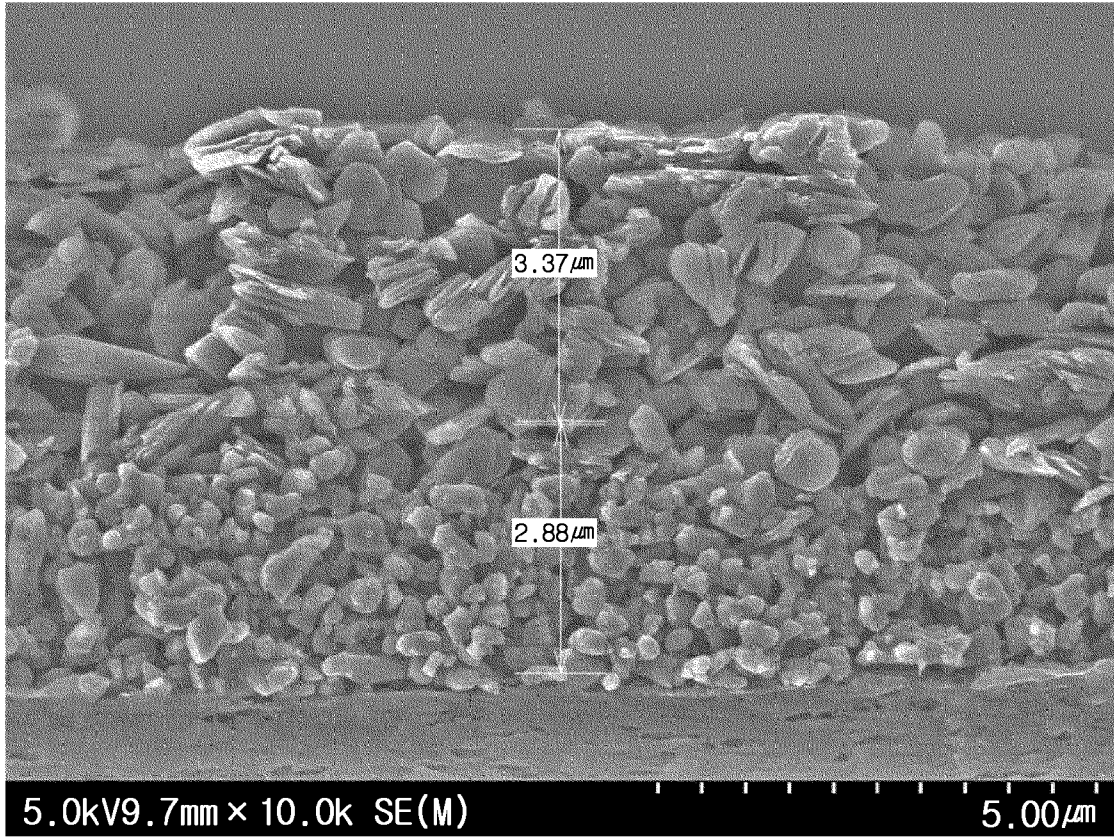
[도1]



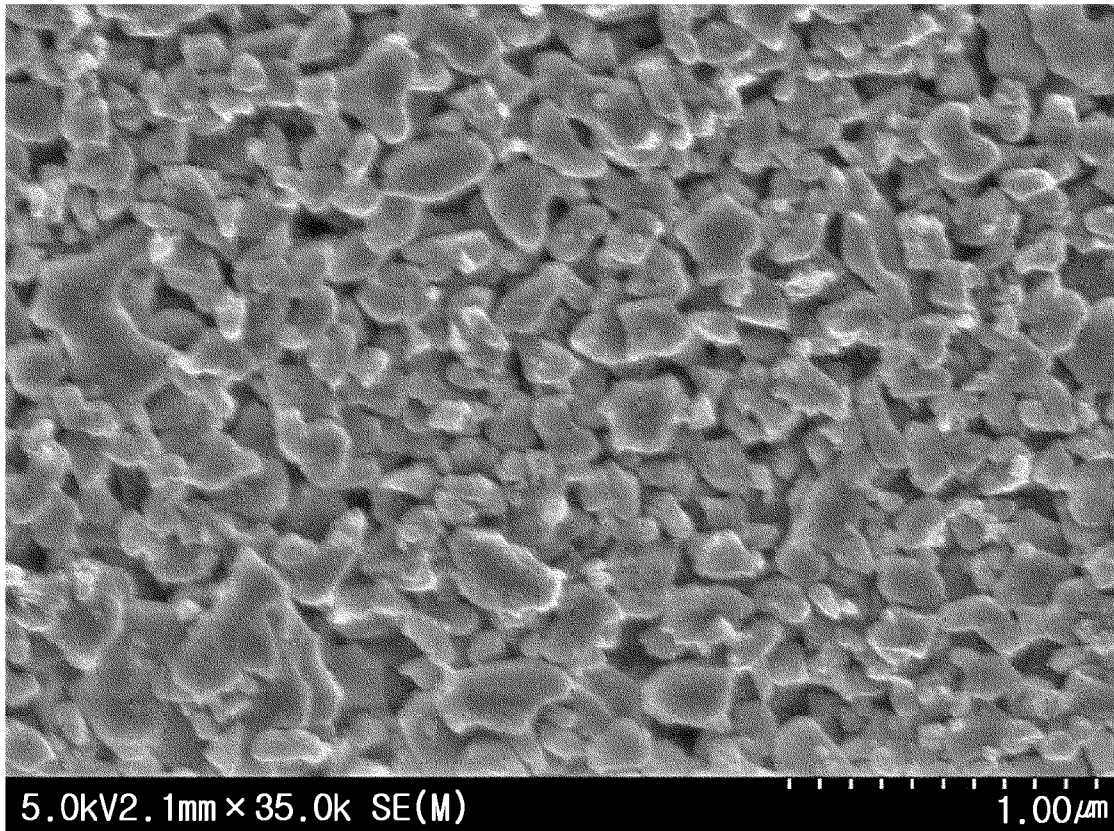
[도2a]



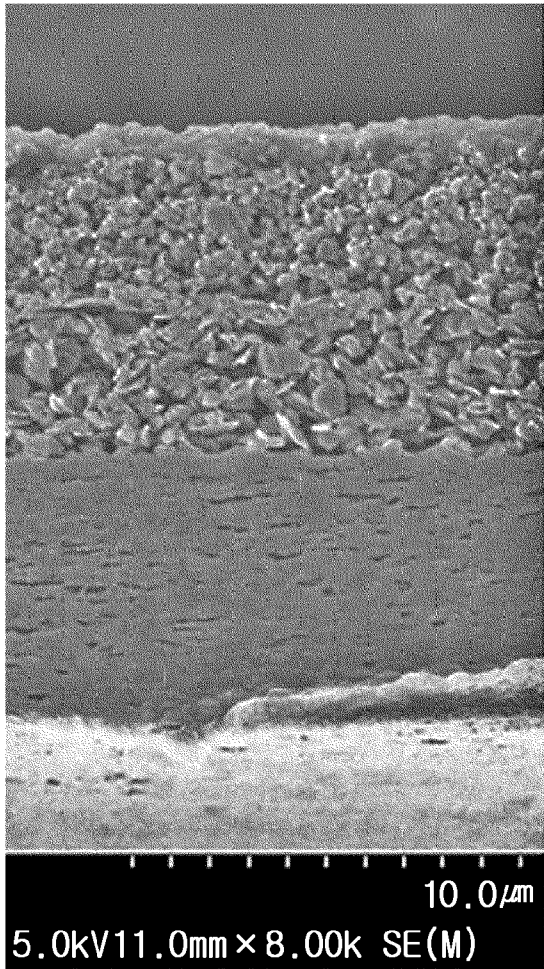
[도2b]



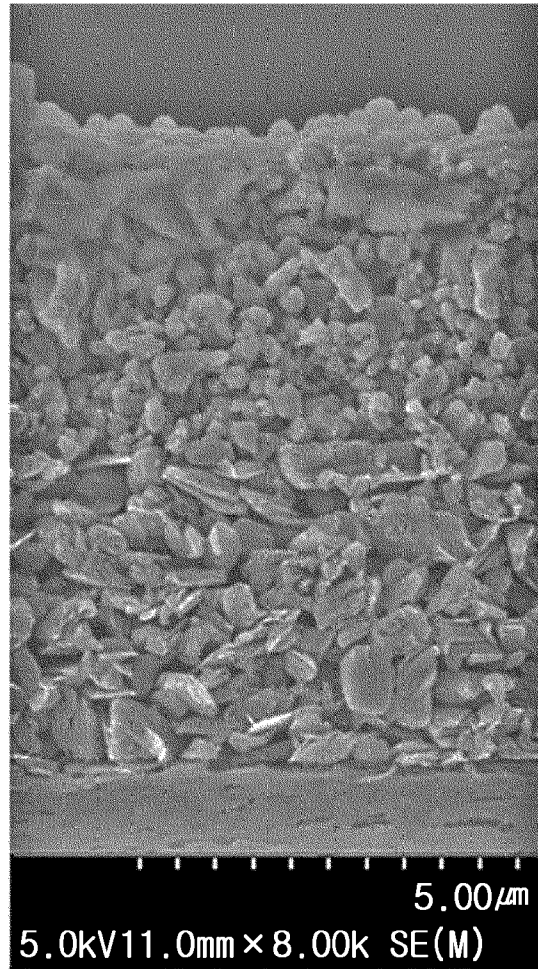
[도2c]



[도3]

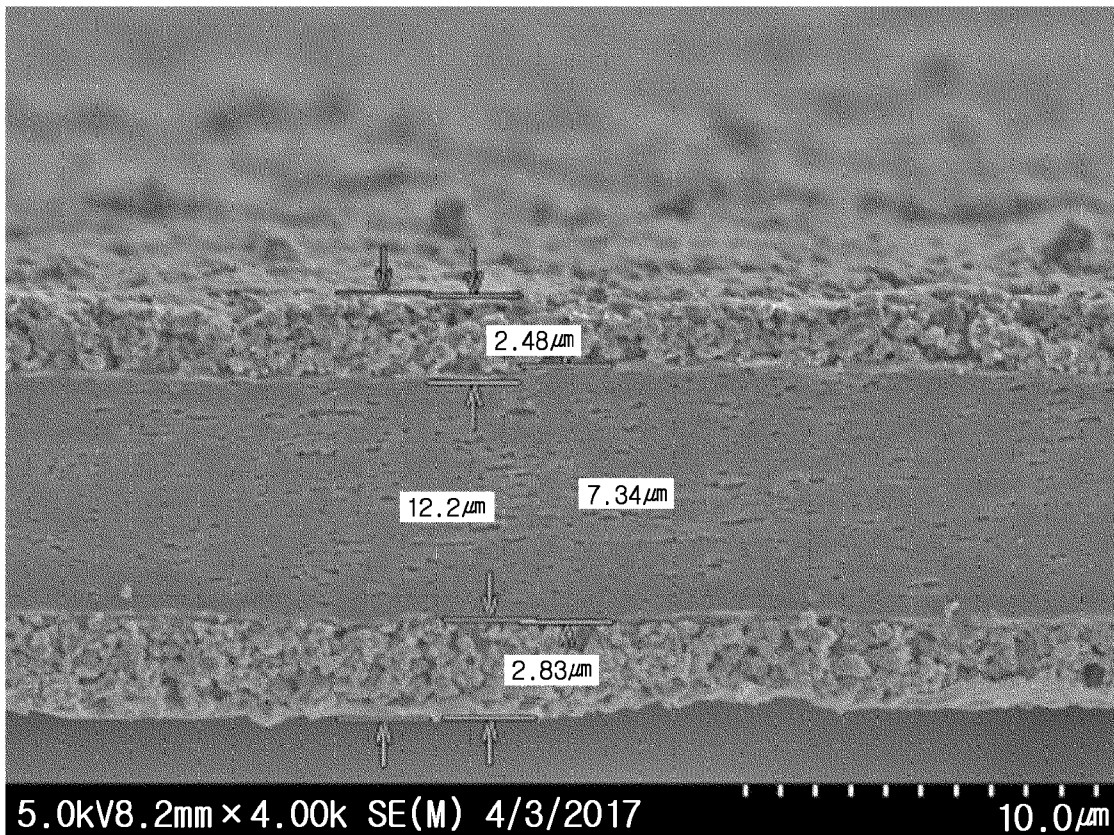


(a)

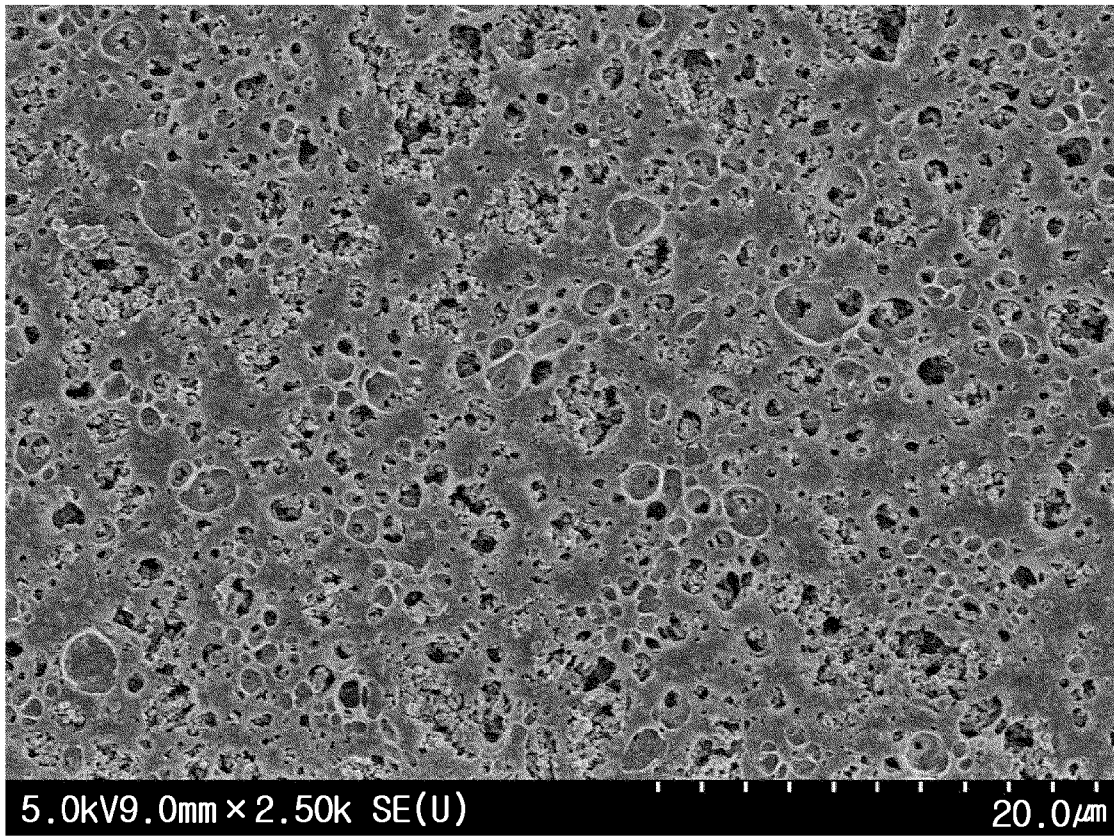


(b)

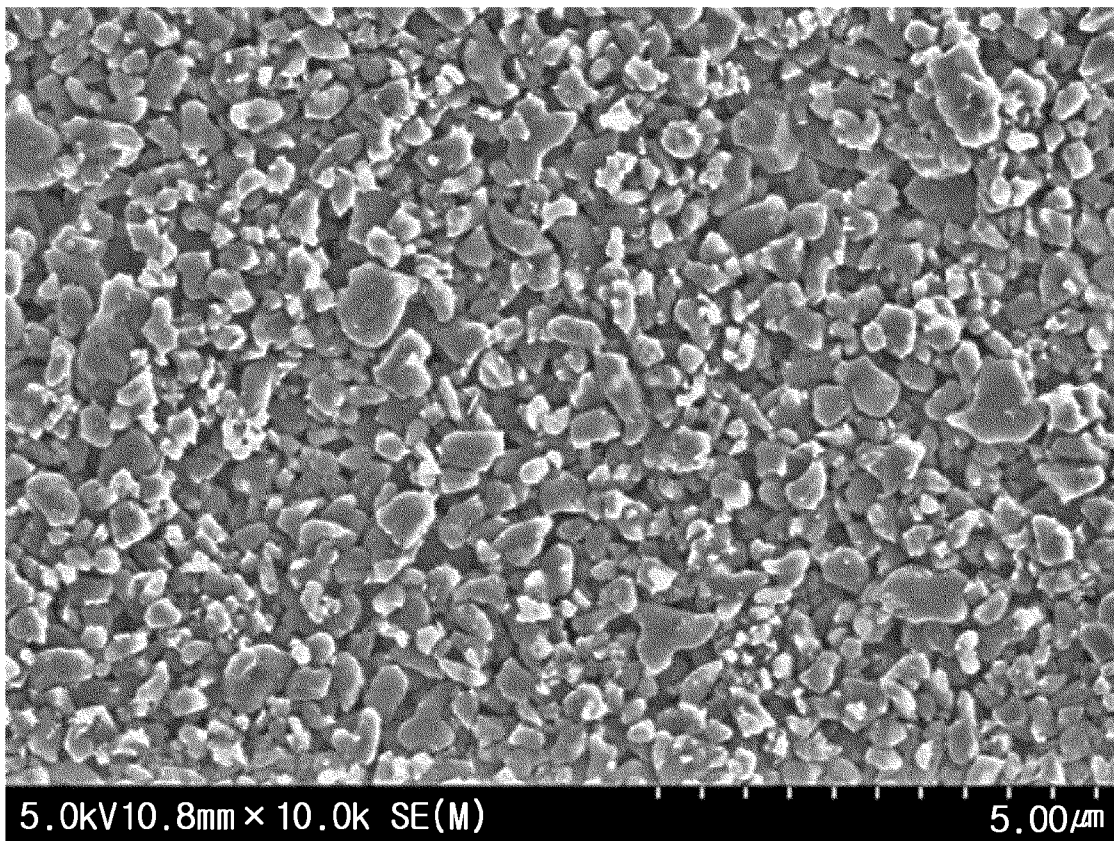
[도4a]



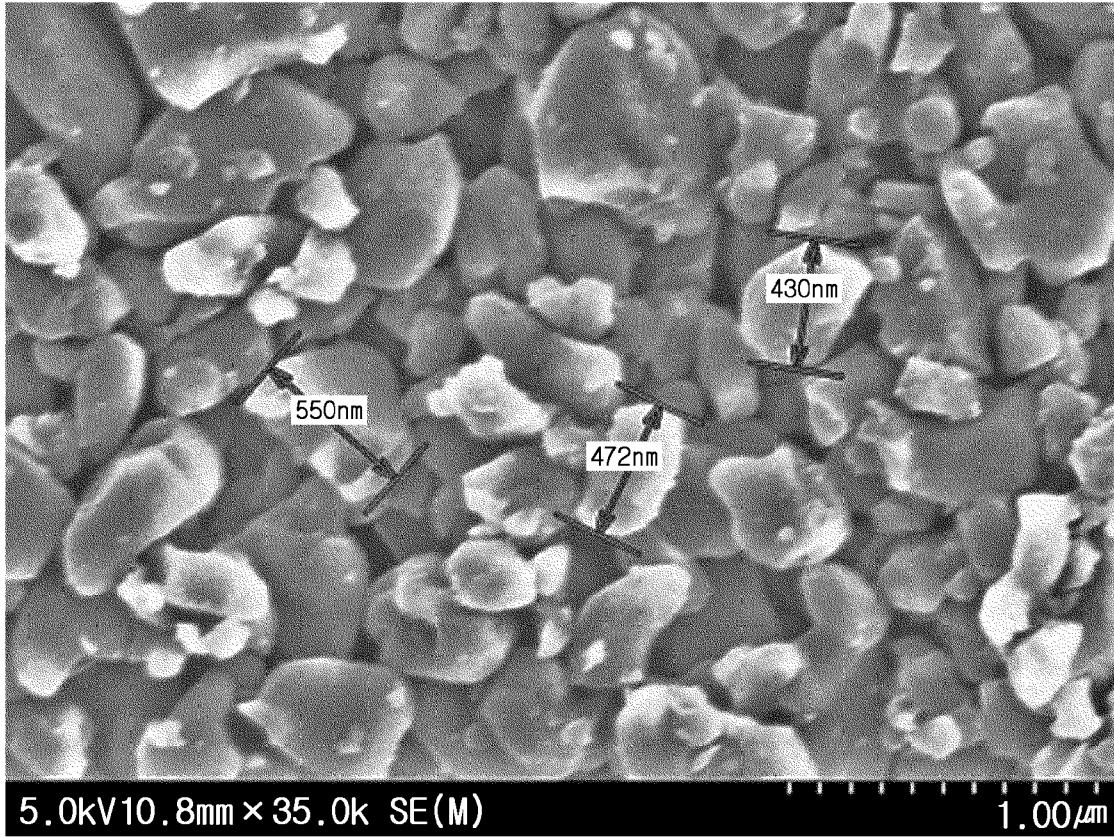
[도4b]



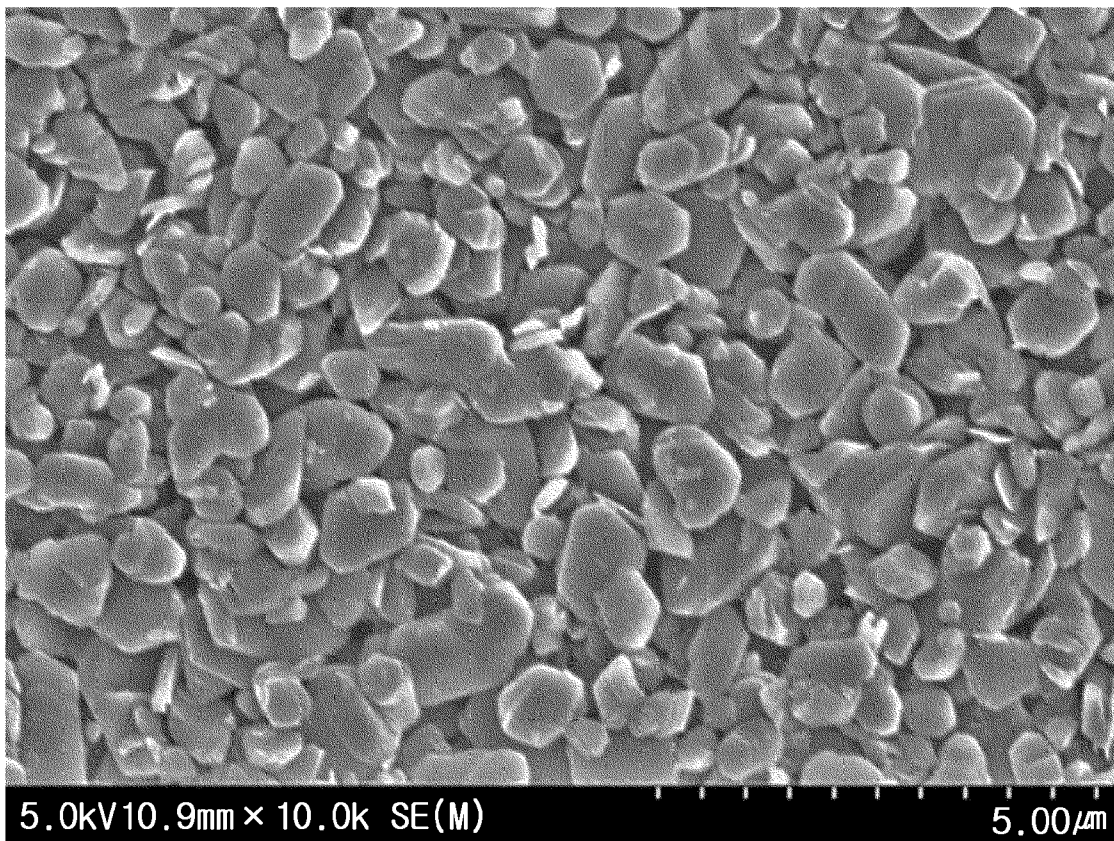
[도5a]



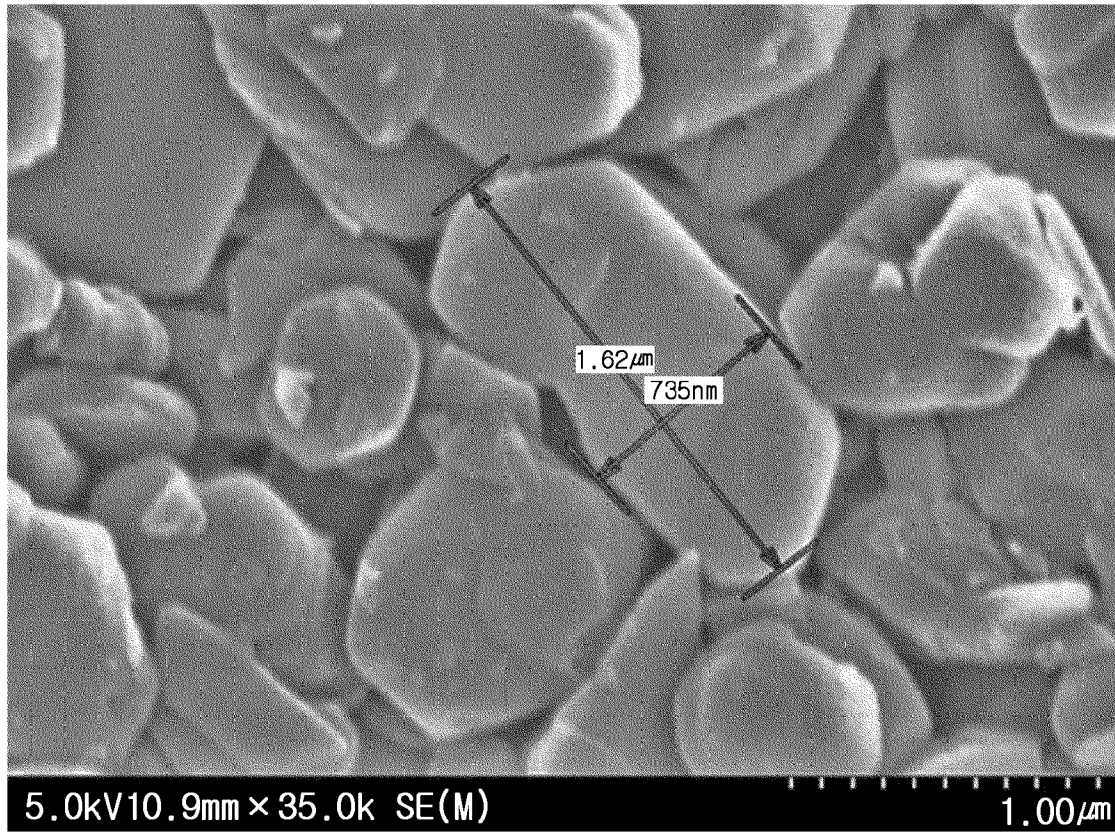
[도5b]



[도6a]



[도6b]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009382

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; H01M 10/40; H01M 4/62; H01M 2/14; H01M 10/052

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: separation membrane, porous coating layer, inorganic particle, plate shape, spherical, content, aspect ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-115321 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 22 June 2015 See the entire document.	1-12
A	WO 2007-066768 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 14 June 2007 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2014-0070484 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2014 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0050498 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0051556 A (LG CHEM, LTD.) 13 May 2015 See the entire document.	1-12



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

27 NOVEMBER 2017 (27.11.2017)

Date of mailing of the international search report

28 NOVEMBER 2017 (28.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2017/009382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2015-115321 A	22/06/2015	TW 201523979 A	16/06/2015
		TW 1580098 B	21/04/2017
		US 2015-0162585 A1	11/06/2015
		US 9698399 B2	04/07/2017
WO 2007-066768 A1	14/06/2007	CA 2586062 A1	15/06/2006
		CA 2586062 C	02/04/2013
		CN 100511769 C	08/07/2009
		CN 101048892 A	03/10/2007
		CN 101218695 A	09/07/2008
		CN 101218695 B	20/07/2011
		CN 102244220 A	16/11/2011
		CN 102244221 A	16/11/2011
		EP 1826842 A1	29/08/2007
		EP 1826842 B1	27/11/2013
		EP 1965454 A1	03/09/2008
		JP 2006-164761 A	22/06/2006
		JP 2008-123988 A	29/05/2008
		JP 2008-123996 A	29/05/2008
		JP 2008-177595 A	31/07/2008
		JP 2008-243825 A	09/10/2008
		JP 2008-305783 A	18/12/2008
		JP 2012-238621 A	06/12/2012
		JP 2013-008690 A	10/01/2013
		JP 4151852 B2	17/09/2008
		JP 4743747 B2	10/08/2011
		JP 5038186 B2	03/10/2012
		JP 5093882 B2	12/12/2012
		JP 5148360 B2	20/02/2013
		JP 5158678 B2	06/03/2013
		JP 5219191 B2	26/06/2013
		JP 5477985 B2	23/04/2014
		KR 10-0911742 B1	10/08/2009
		KR 10-0935003 B1	31/12/2009
		KR 10-1105748 B1	17/01/2012
		KR 10-1166091 B1	23/07/2012
		KR 10-2008-0073371 A	08/08/2008
		KR 10-2011-0079744 A	07/07/2011
		US 2007-0264577 A1	15/11/2007
US 2009-0067119 A1	12/03/2009		
US 8405957 B2	26/03/2013		
WO 2006-062153 A1	15/06/2006		
WO 2007-066768 A1	14/06/2007		
KR 10-2014-0070484 A	10/06/2014	CN 104205415 A	10/12/2014
		EP 2806483 A1	26/11/2014
		JP 2015-524991 A	27/08/2015
		JP 6045121 B2	14/12/2016
		US 2014-0322586 A1	30/10/2014

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009382

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		US 9698396 B2	04/07/2017
		WO 2014-084681 A1	05/06/2014
KR 10-2015-0050488 A	08/05/2015	NONE	
KR 10-2015-0051556 A	13/05/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; H01M 10/40; H01M 4/62; H01M 2/14; H01M 10/052 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 코팅층, 무기물 입자, 관상형, 구형, 함량, 중형비		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2015-115321 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2015.06.22 전체 문헌 참조.	1-12
A	WO 2007-066768 A1 (HITACHI MAXELL, LTD.) 2007.06.14 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0070484 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0050498 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0051556 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.13 전체 문헌 참조.	1-12
<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 2017년 11월 27일 (27.11.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 11월 28일 (28.11.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2015-115321 A	2015/06/22	TW 201523979 A TW I580098 B US 2015-0162585 A1 US 9698399 B2	2015/06/16 2017/04/21 2015/06/11 2017/07/04
WO 2007-066768 A1	2007/06/14	CA 2586062 A1 CA 2586062 C CN 100511769 C CN 101048892 A CN 101218695 A CN 101218695 B CN 102244220 A CN 102244221 A EP 1826842 A1 EP 1826842 B1 EP 1965454 A1 JP 2006-164761 A JP 2008-123988 A JP 2008-123996 A JP 2008-177595 A JP 2008-243825 A JP 2008-305783 A JP 2012-238621 A JP 2013-008690 A JP 4151852 B2 JP 4743747 B2 JP 5038186 B2 JP 5093882 B2 JP 5148360 B2 JP 5158678 B2 JP 5219191 B2 JP 5477985 B2 KR 10-0911742 B1 KR 10-0935003 B1 KR 10-1105748 B1 KR 10-1166091 B1 KR 10-2008-0073371 A KR 10-2011-0079744 A US 2007-0264577 A1 US 2009-0067119 A1 US 8405957 B2 WO 2006-062153 A1 WO 2007-066768 A1	2006/06/15 2013/04/02 2009/07/08 2007/10/03 2008/07/09 2011/07/20 2011/11/16 2011/11/16 2007/08/29 2013/11/27 2008/09/03 2006/06/22 2008/05/29 2008/05/29 2008/07/31 2008/10/09 2008/12/18 2012/12/06 2013/01/10 2008/09/17 2011/08/10 2012/10/03 2012/12/12 2013/02/20 2013/03/06 2013/06/26 2014/04/23 2009/08/10 2009/12/31 2012/01/17 2012/07/23 2008/08/08 2011/07/07 2007/11/15 2009/03/12 2013/03/26 2006/06/15 2007/06/14
KR 10-2014-0070484 A	2014/06/10	CN 104205415 A EP 2806483 A1 JP 2015-524991 A JP 6045121 B2 US 2014-0322586 A1	2014/12/10 2014/11/26 2015/08/27 2016/12/14 2014/10/30

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 9698396 B2 WO 2014-084681 A1	2017/07/04 2014/06/05
KR 10-2015-0050498 A	2015/05/08	없음	
KR 10-2015-0051556 A	2015/05/13	없음	