(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 10 월 24 일 (24.10.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/219773 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 50/426* (2021.01)
H01M 50/434 (2021.01) *H01M 50/489* (2021.01)
H01M 50/443 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 50/42 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/005029

(22) 국제출원일: 2024 년 4 월 15 일 (15.04.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0051554 2023 년 4 월 19 일 (19.04.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김영하 (**KIM, Yeong Ha**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 정소미 (**JEONG, So Mi**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 윤여주 (**YOON, Yeo Ju**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 김성준 (**KIM, Seong Jun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR). 방지현 (**BANG, Ji Hyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 천지 (**IPCJ PATENT & LAW FIRM**); 06224 서울특별시 강남구 논현로76길 24, 2층(역삼동, 신한빌딩), Seoul (KR).

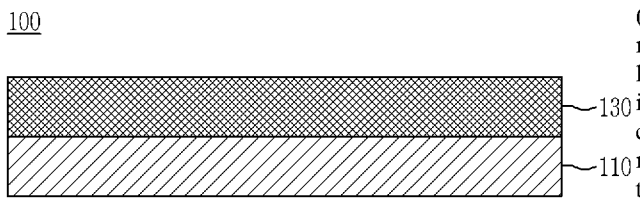
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

(54) Title: SELF-SUPPORTING CERAMIC SEPARATOR FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention relates to a self-supporting ceramic separator for an electrochemical device and an electrochemical device comprising same and, more specifically, to a self-supporting ceramic separator for an electrochemical device and an electrochemical device comprising same, wherein the self-supporting ceramic separator for an electrochemical device appropriately controls the quantity and arrangement of first inorganic particles which are flat and second inorganic particles which are a zeolite-based inorganic material so as to improve the heat resistance of the separator, prevents an electrical short circuit between electrodes so as to improve the safety of a battery, and exhibits excellent cell life characteristics.

(57) 요약서: 본 발명은 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 구체적으로 판상형의 제1 무기물 입자 및 제올라이트계 무기물인 제2 무기물 입자의 함량 및 배열을 적절히 조절함으로써 분리막의 내열성을 향상시키고, 전극 사이의 전기적 단락을 방지하여 전지의 안전성을 향상시키며, 높은 셀수명 특성을 나타내는 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

WO 2024/219773 A1

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

[1] 본 발명은 2023년 04월 19일에 한국특허청 제출된 특허출원 제10-2023-0051554호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 발명에 포함된다.

[2] 본 발명은 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로, 구체적으로 제1 무기물 입자 및 제2 무기물 입자를 포함하여 내열성이 향상되고, 높은 셀수명 특성을 나타내는 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

[3] 전기화학소자의 구성요소 중 분리막은 양극과 음극 사이에 위치한 다공성 구조를 가지는 고분자 기재를 포함한 것으로서 양극과 음극을 격리하고, 두 전극 사이의 전기적 단락을 방지하는 역할 및 전해질과 이온을 통과시키는 역할을 한다. 분리막은 그 자체로는 전기화학적 반응에 참여하지 않지만 전해액에 대한 젖음성, 다공성의 정도, 열수축율 등과 같은 물리적 성질이 전기화학소자의 성능 및 안전성에 영향을 미친다.

[4] 이에, 분리막의 물리적 성질을 강화하기 위해 다공성의 고분자 기재에 코팅층을 추가하고, 상기 코팅층에 다양한 물질을 부가하여 코팅층의 물성을 바꾸기 위한 다양한 방법들이 시도되고 있다. 일례로, 상기 분리막의 기계적 강도를 향상시키기 위하여 상기 코팅층에 무기물을 부가하거나, 고분자 기재의 난연성 및 내열성을 향상시키기 위한 무기물 또는 수화물이 상기 코팅층에 부가될 수 있다.

[5] 분리막은 라미네이션 공정을 통해 전극과 접착될 수 있으며, 전극과 분리막 간의 접착력을 확보하기 위하여, 분리막의 코팅층 조성물에 고분자 바인더를 부가할 수 있다.

[6] 한편, 전기화학소자의 다공성 고분자 기재로 많이 사용되는 폴리올레핀계 수지는 고온 노출 시 수축이 발생하여 양극과 음극이 닿아 두 전극 사이의 전기적 단락이 발생하고, 발열이 생겨 전해액과 활물질의 분해반응으로 열폭주가 발생하는 문제점이 있었다.

[7] 따라서, 다공성 고분자 기재인 폴리올레핀계 수지 없이 무기물 입자를 적절히 조합하여 내열성 및 내구성을 향상시키고, 전극 사이의 전기적 단락을 방지하여 전지의 안전성 및 전지 수명 특성을 향상시킬 수 있는 자립형 세라믹 분리막에 대한 연구가 필요하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 판상형으로 조밀한 적층 구조를 형성하여 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 막아줄 수 있는 제1 무기물 입자 및 높은 비표면적을 가지고 가스 흡착 및 전이금속 흡착을 할 수 있는 제2 무기물 입자를 포함하되 다공성 고분자 기재가 없는 구성으로 내열성 및 내구성이 향상되고, 전지의 안정성 및 전지 수명 특성을 향상시킬 수 있는 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

[9] 다만, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 하기의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 실시상태는 제1 무기물 입자, 제2 무기물 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 제1 무기물 입자는 판상형이며, 상기 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)는 10 이상 300 이하인 것인 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막을 제공한다.

[11] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자의 일면과 상기 분리막의 일면이 대향하도록 배열되는 것일 수 있다.

[12] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제1 층; 및 상기 제1 층의 일면에 구비되며, 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제2 층을 포함하는 것일 수 있다.

[13] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 층의 일면의 반대면은 음극과 대향하도록 구비되는 것일 수 있다.

[14] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자는, 질화붕소, 보헤마이트, 카올린 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[15] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자는 제올라이트계 무기물이며, 상기 제2 무기물 입자는 0.5 nm 이상 0.9 nm 이하의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것이고, 상기 제2 무기물 입자의 공극은 금속이온으로 치환된 것일 수 있다.

[16] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 1 ㎛이하인 것일 수 있다.

[17] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 층의 두께는 1 ㎛ 이상 3 ㎛ 이하인 것일 수 있다.

[18] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자의 함량은 상기 코팅층 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상 10 중량부 이하인 것일 수 있다.

[19] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더, 폴리비닐리덴계 바인더 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[20] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 두께는 7 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것일 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 통기도는 170 sec/100cc 이하인 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 저항은 0.6 Ω 이상 1.2 Ω 이하인 것일 수 있다.

[23] 본 발명의 일 실시상태는 양극; 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되며, 상기 분리막;을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

발명의 효과

[24] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막은 고온에서 열수축이 억제될 수 있다.

[25] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막은 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 방지하여 전지의 안정성 및 전지 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[26] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막의 개략도이다.

[27] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자의 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[28] 본 명세서에 있어서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[29] 본 명세서에서, "A 및/또는 B"는 "A 및 B, 또는 A 또는 B"를 의미한다.

[30] 본 명세서에 있어서, 한 구성요소의 "상에" 구비된다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소가 사이에 배치되는 것을 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소가 더 배치될 수 있는 것을 의미한다.

[31] 본 명세서에서 "기공을 갖는다"는 특성은 대상물이 복수의 기공을 포함하여 상기 기공들 상호 간에 서로 연결된 구조에 의해서 상기 대상물의 일측면에서 타측면으로 기상 및/또는 액상의 유체가 통과 가능한 것을 의미한다.

[32] 본 명세서에서 분리막은 다수의 기공을 포함하는 다공성 특성을 갖는 것으로서, 전기화학소자에서 음극과 양극 사이의 전기적 접촉을 차단하면서 이온을 통과시키는 이온 전도성 배리어(porous ion-conducting barrier)의 역할을 하는 것이다.

[33] 이하, 본 발명에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[34]

[35] 본 발명의 일 실시상태는 제1 무기물 입자, 제2 무기물 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 제1 무기물 입자는 판상형이며, 상기 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)는 10 이상 300 이하인 것인 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막을 제공한다.

[36] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막은 고온에서의 열수축을 억제할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막은 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 방지하여 전지의 안정성 및 전지 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[37] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막의 개략도이다. 상기 도 1을 참고하여 본 발명의 일 실시상태인 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막을 구체적으로 설명한다. 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자의 개략도이다. 상기 도 2를 참고하여 본 발명의 일 실시상태인 전기화학소자를 구체적으로 설명한다.

[38] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막(100)은 다공성 고분자 기재를 포함하지 않는다. 상기 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막이 상기 다공성 고분자 기재를 포함하지 않음으로써, 상기 분리막의 내열성을 향상시키며, 고온에서 분리막이 수축하여 전극이 전기적 단락이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[39] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막(100)은 제1 무기물 입자, 제2 무기물 입자 및 고분자 바인더를 포함한다. 상술한 것과 같이 상기 분리막이 제1 무기물 입자, 제2 무기물 입자 및 고분자 바인더를 포함함으로써, 상기 분리막의 내열성을 향상시키며, 고온에서 분리막이 수축하여 전극이 전기적 단락이 발생하는 것을 방지할 수 있다. 나아가, 상기 분리막 내부에 기공을 형성할 수 있다.

[40] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막(100)은 복수의 기공을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 분리막은 내부에 복수의 기공을 포함하는 다공성 분리막인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 분리막이 복수의 기공을 포함함으로써, 음극과 양극을 물리적으로 차단하면서도 리튬이온이 통과하여 전류가 흐르도록 할 수 있다.

[41] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막(100)은 무기물 입자가 고분자 바인더에 의해 결착되고 측 내에 집적되어 형성될 수 있다. 상기 분리막 내부의 기공은 상기 무기물 입자들 사이의 빈 공간인 인터스티셜볼륨(interstitial volume)에서 기인한 것일 수 있다. 구체적으로 후술하는 것과 같이 제1 무기물 입자와 제2 무기물 입자의 형태 및 조합의 차이에 따라 기공의 구조 및 크기에 차이가 있을 수 있다. 나아가, 상기 기공의 구조 및 크기의 차이에 따라, 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 방지할 수 있다.

[42] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기물 입자는 제1 무기물 입자 및 제2 무기물 입자를 포함하는 것일 수 있다. 상기 무기물 입자의 비제한적인 예로는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$(PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$(PLZT, $0<x<1$, $0<y<1$), $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3}$

$)O_3$-$PbTiO_3$(PMN-PT), 하프니아(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, $Mg(OH)_2$, NiO, CaO, ZnO, ZrO_2, SiO_2, Y_2O_3, Al_2O_3, SiC, $Al(OH)_3$, TiO_2, 알루미늄 과산화물, 아연주석수산화물 ($ZnSn(OH)_6$), 주석-아연 산화물(Zn_2SnO_4, $ZnSnO_3$), 삼산화안티몬(Sb_2O_3), 사산화안티몬(Sb_2O_4), 오산화안티몬(Sb_2O_5), 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y 등을 들 수 있으며 이 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 한편, 이에 더하여 질화붕소(BN), 보헤마이트 및 카올린 중 하나 이상의 판상형 무기물 입자를 포함할 수 있다.

[43] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자는 판상형이다. 상술한 것과 같이 상기 제1 무기물 입자가 판상형이기 때문에, 조밀한 적층 구조의 형성이 가능하여 분리막의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[44] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)는 10 이상 300 이하인 것이다. 상술한 것과 같이 상기 제1 무기물 입자는 판상형의 무기물 입자로 에스펙트비(aspect ratio)는 10 이상 300 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 제1 무기물 입자는 판상형의 무기물 입자로 에스펙트비(aspect ratio)가 20 이상 290 이하, 30 이상 280 이하, 40 이상 270 이하, 50 이상 260 이하, 60 이상 250 이하, 70 이상 240 이하, 80 이상 230 이하, 90 이상 220 이하, 100 이상 210 이하, 110 이상 200 이하, 120 이상 190 이하, 130 이상 180 이하, 140 이상 170 이하 또는 150 이상 160 이하인 것일 수 있다. 본 명세서에서 상기 에스펙트비(aspect ratio)는 상기 판상형의 무기물 입자의 [장축방향의 길이]/[장축방향과 직교하는 방향의 폭]으로 정의할 수 있다. 상술한 범위에서 상기 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)를 조절함으로써, 상기 코팅층의 두께를 얇게 구현할 수 있으며, 조밀한 적층 구조 형성이 가능하여 분리막의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[45] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자의 일면과 상기 분리막의 일면이 대향하도록 배열되는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제1 무기물 입자는 판상형의 무기물 입자로 장축방향으로 긴 형태를 가지고 있기 때문에 상기 장축방향이 상기 분리막의 일면과 대향하도록 배열되어 조밀한 적층 구조를 형성함으로써, 분리막의 내구성을 향상시킬 수 있다. 또한, 기공 구조를 복잡하게 형성함으로써, 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 억제할 수 있다.

[46] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제1층(110); 및 상기 제1층의 일면에 구비되며, 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제2층(130)을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1층 및 상기 제2층에는 상기 제1 무기물 입자 및 상기 제2 무기물 입자가 혼재할 수 있으나, 상기 제1 무기물 입자를 더 큰 중량으로 포함하는 제1층 및 상기 제2 무기물 입자를 더 큰 중량으로 포함하는 제2층으로 구분되어 적층될 수 있다. 상술한 것과 같

이 상기 제1층 및 상기 제2층으로 구분하여 적층함으로써, 상기 제2층은 가스 및 전이금속을 흡착하고, 상기 제1층은 상기 제2층에서 흡착된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 방지하여 전지 단락의 발생을 억제할 수 있다.

[47] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1층의 일면의 반대면은 음극(300)과 대향하도록 구비되는 것일 수 있다. 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자의 개략도이다. 상기 도 2를 참고하면, 제1 무기물 입자가 과량 포함되거나 제1 무기물 입자만 포함된 제1 층이 음극과 접촉하여 형성된 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제1층의 일면에는 상기 제2층이 구비되고, 상기 제1층의 일면의 반대면은 음극과 대향하도록 구비됨으로써, 상기 제1층은 양극에서 용출된 전이금속이 상기 제2 층에서 흡착되지 않고 통과한 경우에 음극 대면으로 넘어가는 것을 방지하여 전지 단락의 발생을 억제할 수 있다.

[48] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자는, 질화붕소, 보헤마이트, 카올린 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제1 무기물 입자는 판상형의 무기물 입자일 수 있다. 구체적으로 육방정 결정구조의 질화붕소(BN), 육방정 결정구조의 보헤마이트(AlOOH), 카올린($Al_2O_3 2SiO_2 2H_2O$)과 같은 판상형 클레이 파우더를 포함함으로써, 상기 제1 무기물 입자를 더 큰 중량으로 포함하는 상기 제1층이 상기 분리막의 일면과 대향하도록 배열되어 조밀한 적층 구조를 형성할 수 있다. 나아가, 조밀한 적층 구조를 통해 상기 판상형의 무기물 입자 사이에 형성되는 기공 구조를 복잡하게 형성함으로써, 양극에서 용출된 전이금속이 상기 분리막을 통과해 음극 대면으로 넘어가는 것을 억제할 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자는, 제올라이트계 무기물일 수 있다. 구체적으로 상기 제올라이트계 무기물은 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 L, ZSM-5, 베타-제올라이트, ZSM-8, ZSM-11 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함할 수 있다. 상기 제올라이트계 무기물은 높은 비표면적을 가질 수 있으며, 바람직하게는 상기 제올라이트계 무기물은 제올라이트 Y인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제2 무기물 입자로 제올라이트계 무기물을 사용함으로써, 가스 및 전이금속을 흡착하는 능력이 향상될 수 있다.

[50] 본 발명의 일 실시상태에 다르면, 상기 제2 무기물 입자는 0.5 nm 이상 0.9 nm 이하의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제2 무기물 입자는 입자 내부에 공간을 포함하는 것으로 상기 내부 공간에 직경이 0.5 nm 이상 0.9 nm 이하인 것일 수 있다. 나아가, 상기 공극의 직경은 공극의 내부를 통과하는 직선이 상기 공극 표면과 만나는 두 지점의 길이 중 가장 긴 것을 의미할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 제2 무기물 입자의 공극은 0.55 nm 이상 0.85 nm 이하, 0.6 nm 이상 0.8 nm 이하 또는 0.65 nm 이상 0.75 nm 이하의 직경을 갖는 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 공극의 직경을 조절함으로써, 일산화탄소(CO) 또

는 이산화탄소(CO_2) 등과 같은 리튬이온 전지에서 발생하는 가스를 흡착하는 능력이 향상될 수 있다.

[51] 본 발명의 일 실시상태에 다르면, 상기 제2 무기물 입자의 공극은 금속이온으로 치환된 것일 수 있다. 구체적으로 상기 금속이온은 리튬 이온과 전기음성도가 같거나 낮은 금속이온인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 금속이온은 알칼리 금속이온인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 금속이온은 리튬(Li), 소듐(Na), 칼륨(K), 루비듐(Rb), 세슘(Cs) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 상술한 것으로부터 선택된 금속이온을 상기 제2 무기물 입자의 공극에 치환시킴으로써, 양극활물질로 과량 포함된 망간이온을 흡착하고 치환된 리튬이온이 전해액에 용출됨으로써, 전지의 전기 전도도를 유지할 수 있으며, 양극에서 음극으로 이동하는 전이금속인 망간이 음극에 쌓여 발생하는 리튬 덴드라이트를 감소시킬 수 있다.

[52] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 0.3 ㎛ 이상 1 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 0.4 ㎛ 이상 0.9 ㎛ 이하, 0.5 ㎛ 이상 0.8 ㎛ 이하 또는 0.6 ㎛ 이상 0.7 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)을 조절함으로써, 상기 고분자 바인더가 물에 분산되어 포함된 에멀젼인 코팅층용 슬러리에서 상기 고분자 바인더 및 상기 제2 무기물 입자 간의 상분리 속도 및 상분리 효율을 향상시킬 수 있다. 나아가, 0.3 ㎛ 미만인 경우 분리막 제조를 위해 준비된 슬러리에서 제2 무기물 입자의 분산성이 저하될 수 있고, 1 ㎛를 초과하는 경우 형성되는 분리막의 두께가 증가할 수 있다.

[53] 본 명세서에서, "D50 입경"은, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50 % 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50 %가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D50 입경을 측정할 수 있다.

[54] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막에 사용 가능한 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정한 것일 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시상태에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li^+ 기준으로 0 V 내지 5 V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것일 수 있다.

[55] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2층은 두께가 1 ㎛ 이상 3 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제2층의 두께는 1.1 ㎛ 이상 2.9 ㎛ 이하, 1.2 ㎛ 이상 2.8 ㎛ 이하, 1.3 ㎛ 이상 2.7 ㎛ 이하, 1.4 ㎛ 이상 2.6 ㎛ 이하, 1.5 ㎛ 이상 2.5 ㎛ 이하, 1.6 ㎛ 이상 2.4 ㎛ 이하, 1.7 ㎛ 이상 2.3 ㎛ 이하, 1.8 ㎛ 이상 2.2 ㎛ 이하 또는 1.9 ㎛ 이상 2.1 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제2층을 구성하는

상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)이 1 ㎛ 이하이기 때문에 상술한 범위에서 상기 제2 층의 두께를 조절할 수 있다.

[56] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상 10 중량부 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제1 무기물 입자의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 6 중량부 이상 9 중량부 이하 또는 7 중량부 이상 8 중량부 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 제1 무기물 입자의 함량을 조절함으로써, 상기 분리막의 내열성을 향상시킬 수 있으며, 상기 코팅층의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[57] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상 10 중량부 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 제2 무기물 입자의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 6 중량부 이상 9 중량부 이하 또는 7 중량부 이상 8 중량부 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 제2 무기물 입자의 함량을 조절함으로써, 상기 분리막의 내열성을 향상시킬 수 있으며, 가스 및 전이금속의 흡착률을 향상시킬 수 있다.

[58] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상 10 중량부 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 고분자 바인더의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 6 중량부 이상 9 중량부 이하 또는 7 중량부 이상 8 중량부 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 고분자 바인더의 함량을 조절함으로써, 상기 분리막의 기공도를 유지할 수 있으며, 전지의 활성화 이후 전해액에 의하여 코팅층이 젖더라도 접착력을 유지할 수 있다.

[59] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 입자형 또는 비입자형인 것일 수 있다. 구체적으로 후술하는 것과 같이 상기 고분자 바인더가 분산매 또는 용매에 의하여 용해되지 않고 입자형상을 유지하는 것일 수 있으며, 상기 고분자 바인더가 분산매 또는 용매에 용해되어 입자형상을 유지하지 않는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 고분자 바인더는 입자형 또는 비입자형인 것으로 선택함으로써, 상기 코팅층의 기계적 물성 및 기공도를 조절할 수 있다.

[60] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 입자형 고분자 바인더의 평균 입경(D50)은 1.0 ㎛ 이하인 것이다. 구체적으로 상기 입자형 고분자 바인더 입자의 평균 입경(D50)은 0.10 ㎛ 이상 0.90 ㎛ 이하, 0.15 ㎛ 이상 0.85 ㎛ 이하, 0.20 ㎛ 이상 0.70 ㎛ 이하, 0.25 ㎛ 이상 0.65 ㎛ 이하, 0.30 ㎛ 이상 0.60 ㎛ 이하, 0.35 ㎛ 이상 0.55 ㎛ 이하 또는 0.40 ㎛ 이상 0.50 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 입자형 고분자 바인더의 평균 입경(D50)을 조절함으로써, 상기 입자형 고분자 바인더가 물에 분산되어 포함된 에멀젼인 무기물 슬러리에서 상기 입자형 고분자 바인더 및 무기물 입자 간의 상분리 속도 및 상분리 효율을 향상시킬 수 있다.

[61] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더, 폴리비닐리덴계 바인더 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[62] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 2 종 이상의 고분자 바인더를 포함하는 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 고분자 바인더가 2 종 이상의 고분자 바인더를 포함함으로써, 상기 분리막의 접착력을 향상시키며, 분리막의 기공도를 향상시키고, 전해액을 주입하기 전 상태인 dry 접착력 및 전해액을 주입한 후의 wet 접착력을 동시에 향상시킬 수 있다.

[63] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더를 포함하는 것일 수 있다. 상기 아크릴계 바인더를 사용함으로써, 상기 분리막의 기공도를 유지할 수 있으며, 전지의 라미네이션 공정에서 상기 전극과 상기 분리막의 접착력을 향상시켜 전지 제조의 용이성을 향상시킬 수 있으며, 스태킹 공정을 안정적으로 구현할 수 있다.

[64] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아크릴계 바인더는 카르복실산 에스테르를 반복단위로 포함하는 중합체로서 바람직하게는 (메트)아크릴산에스테르 또는 아크릴-스타이렌 공중합체일 수 있다.

[65] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 (메트)아크릴산에스테르의 구체예로서는, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 i-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 i-부틸, (메트)아크릴산 n-아밀, (메트)아크릴산 i-아밀, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산2-에틸헥실, (메트)아크릴산 n-옥틸, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산히드록시메틸, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산프로필렌글리콜, 트리(메트)아크릴산트리메틸올프로판, 테트라(메트)아크릴산펜타에리트리톨, 헥사(메트)아크릴산디펜타에리트리톨, (메트)아크릴산알릴, 디(메트)아크릴산에틸렌 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이들 중에서, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸 및 (메트)아크릴산2-에틸헥실로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, (메트)아크릴산메틸인 것이 특히 바람직하다.

[66] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 아크릴-스타이렌 공중합체는 아크릴계 바인더를 포함할 수 있으며, 상기 아크릴계 바인더는 폴리아크릴레이트계일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(styrenebutadiene rubber), 니트릴-부타디엔 고무(nitril-butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무(acrylonitrile-butadiene-styrene rubber), 및 아크릴레이트계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상세하게는 아크릴레이트를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[67] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 폴리비닐리덴계 바인더를 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리비닐리덴계 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드와 헥사플루오르프로필렌의 공중합체인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 고분자 바인더는 폴리비닐

리덴계 바인더인 것으로 선택함으로써, 상기 분리막의 기공도를 유지할 수 있으며, 전지의 활성화 이후 전해액에 의하여 코팅층이 젖더라도 접착력을 유지할 수 있다. 나아가, 상기 전지의 stiffness를 향상시키며, 분리막의 밴딩을 방지할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리비닐리덴계 바인더는 수계 바인더인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 폴리비닐리덴계 바인더를 수계 바인더인 것으로 선택함으로써, 상기 분리막의 제조과정에서 배출되는 오염물질을 최소화하여 전지의 제조비용을 절감시킬 수 있다.

[69] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 폴리비닐리덴계 바인더는 헥사플루오로프로필렌의 함량이 1 중량% 이상 50 중량% 이하인 폴리비닐리덴계 바인더인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 제2 고분자 바인더 입자를 헥사플루오로프로필렌의 함량이 1 중량% 이상 50 중량% 이하인 폴리비닐리덴계 바인더인 것으로 선택함으로써, 상기 분리막의 기공도를 유지할 수 있으며, 전지의 활성화 이후 전해액에 의하여 코팅층이 젖더라도 접착력을 유지할 수 있다.

[70] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 두께는 7 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것일 수 있으나 이에 특별히 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 분리막의 두께는 8 ㎛ 이상 14 ㎛ 이하, 9 ㎛ 이상 13 ㎛ 이하 또는 10 ㎛ 이상 12 ㎛ 이하인 것일 수 있다. 상기 두께는 내열성이나 전기 저항의 측면에서 당업자가 적절한 범위로 조절할 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 분리막을 구성하는 상기 판상형의 제1 무기물 입자가 상기 분리막의 일면과 대향하도록 배열되어 조밀한 적층 구조를 형성하고, 상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)이 1 ㎛ 이하이기 때문에 상술한 범위에서 상기 분리막의 두께를 적절한 범위로 조절할 수 있다.

[71] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2층 및/또는 상기 분리막 등의 두께는 접촉식 두께 측정기를 적용하여 측정할 수 있다. 상기 접촉식 두께 측정기는 예를 들어 Mitutoyo 사의 VL-50S-B를 사용할 수 있다.

[72] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 통기도는 170 sec/100cc 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 분리막의 통기도는 100 sec/100cc 이상 170 sec/100cc 이하, 110 sec/100cc 이상 160 sec/100cc 이하, 120 sec/100cc 이상 150 sec/100cc 이하 또는 130 sec/100cc 이상 140 sec/100cc 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 무기물 입자가 판상형이거나 평균 입경(D50)이 작기 때문에 통기도가 우수하게 나타날 수 있다.

[73] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 저항은 0.6 Ω 이상 1.2 Ω 이하인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 분리막의 저항은 0.7 Ω 이상 1.1 Ω 이하 또는 0.8 Ω 이상 1.0 Ω 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 무기물 입자가 판상형이거나 평균 입경(D50)이 작기 때문에 상기 분리막 저항 값이 낮게 나타나는 것으로 사료된다.

[74] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 절연파괴전압은 3700V 이상일 수 있다. 구체적으로 상기 분리막의 절연파괴전압은 3700V 이상 5000V 이하,

3800V 이상 4900V 이하, 3900V 이상 4800V 이하, 4000V 이상 4700V 이하, 4100V 이상 4600V 이하, 4200V 이상 4500V 이하 또는 4300V 이상 4400V 이하인 것일 수 있다. 상술한 것과 같이 상기 무기물 입자가 판상형이거나 평균 입경(D50)이 작기 때문에 상기 분리막의 절연파괴전압이 높게 나타나며, 내전압 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[75] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 기공도는 30 부피% 이상인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 분리막의 기공도는 30 부피% 이상 70 부피% 이하, 32 부피% 이상 68 부피% 이하, 34 부피% 이상 66 부피% 이하, 36 부피% 이상 64 부피% 이하, 38 부피% 이상 62 부피% 이하, 40 부피% 이상 60 부피% 이하, 42 부피% 이상 58 부피% 이하, 44 부피% 이상 56 부피% 이하, 46 부피% 이상 54 부피% 이하 또는 48 부피% 이상 52 부피% 이하인 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 분리막의 기공도를 조절함으로써, 상기 분리막에서 이온의 이동을 유지하며, 상기 분리막의 저항 상승을 방지할 수 있다. 구체적으로 기공도가 70 부피% 이하이면 전극과 접착시키는 프레스 공정에 견딜 수 있는 역학 특성을 확보할 수 있고 또한 표면 개구율이 너무 높아 지지 않아 접착력을 확보하는데 적합하다. 한편, 상기 기공도가 30 부피% 이상이면 이온 투과성의 관점에서 유리하다.

[76] 본 명세서에서, "기공도(porosity)"는 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위로서 부피%를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다.

[77] 본 명세서에서, 기공도는 상기 분리막의 두께, 가로, 및 세로로 계산한 부피에서, 상기 분리막의 각 구성성분의 무게와 밀도로 환산한 부피를 차감(subtraction)한 값에 해당한다.

[78] 본 발명의 일 실시상태에서, 상기 분리막의 기공도 및 기공 크기는 주사 전자 현미경(SEM) 이미지, 수은 포로시미터(Mercury porosimeter), 모세관 유동 기공분포 측정기(capillary flow porometer), 또는 기공 분포 측정기(Porosimetry analyzer; Bell Japan Inc, Belsorp-II mini)를 사용하여 질소 가스 흡착 유통법에 의해 BET 6 점법으로 측정할 수 있다. 이 때, 모세관 유동 기공분포 측정기를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[79] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막을 형성하는 방법은 예를 들어 다음과 같다. 우선, 고분자 바인더를 적절한 용매에 용해시키거나 분산매에 분산시킨 고분자 용액 또는 고분자 에멀젼을 제조한다. 용매 또는 분산매로는 사용하고자 하는 고분자 바인더와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 또는 분산매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매 또는 분산매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다.

[80] 다음으로 제조된 제1 고분자 용액 또는 제1 고분자 에멀젼에 제1 무기물 입자를 첨가 및 분산시켜 제1 무기물 슬러리를 제조한다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제1 무기물 입자와 고분자 바인더의 함량비는 전술한 바와 같으며 최종 제조되는 본 발명의 분리막의 두께, 기공 크기 및 기공도를 고려하여 적절하게 조절한다.

[81] 다음으로 상기에서 제조된 제1 무기물 슬러리를 준비된 PET 이형필름의 적어도 일측면에 도포하고 건조한다. 상기 제1 무기물 슬러리를 PET 이형필름의 표면에 도포하는 방법은 특별히 어느 한 방법으로 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.

[82] 다음으로 같은 방법으로 제조된 제2 고분자 용액 또는 제2 고분자 에멀젼에 제2 무기물 입자를 첨가 및 분산시켜 제2 무기물 슬러리를 제조한다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 제2 무기물 입자와 고분자 바인더의 함량비는 전술한 바와 같으며 최종 제조되는 본 발명의 분리막의 두께, 기공 크기 및 기공도를 고려하여 적절하게 조절한다.

[83] 다음으로 상기에서 제조된 제2 무기물 슬러리를 상기에서 도포된 제1 무기물 입자를 포함하는 제1 층 상에 도포하고 건조한다. 상기 제2 무기물 슬러리를 상기 제1 층의 표면에 도포하는 방법은 특별히 어느 한 방법으로 한정되는 것은 아니며, 당업계에 알려진 통상적인 방법을 사용할 수 있다. 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.

[84] 상기 건조 공정은 상기 분리막의 표면 결함 발생을 최소화할 수 있도록 온도와 시간 조건을 적절하게 설정한다. 상기 건조는 적절한 범위 내에서 건조 오븐이나 열풍 등 건조 보조 장치가 사용될 수 있다.

[85] 상기 건조 공정 이후 상기 PET 이형필름을 제거하여 상기 분리막을 제조할 수 있다.

[86] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 고분자 바인더 즉, 제1 고분자 바인더 및 제2 고분자 바인더를 습윤제와 함께 적절한 분산매인 물에 분산시켜 고분자 에멀젼을 제조하여 제1 및/또는 제2 무기물 슬러리를 구비하는 것일 수 있다. 상기 습윤제는 물 100부당 0 내지 5부, 바람직하게는 0 내지 3부의 1종 이상의 습윤제로 상기 제1 및/또는 제2 무기물 슬러리에 존재할 수 있다. 계면활성제는 습윤제로서 제공될 수 있지만, 습윤제는 또한 비-계면활성제를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 습윤제는 유기 용매일 수 있다. 임의의 습윤제가 존재하면 폴리비닐리덴계 바인더의 수성 분산액에 분말 재료(들)이 균일하게 분산된다. 유용한 습윤제는 이온성 및 비이온성 계면활성제, 예컨대 TRITON 시리즈(Dow사) 및 PLURONIC 시리즈(BASF사), BYK-346(BYK Additives사), 및 NMP, DMSO, 및 아세톤을 포함하지만 이에 한정되지 않으며 수성 분산액과 양립되는 유기 액체를 포함하지만

이에 한정되지 않는다. 상술한 것과 같이 고분자 바인더를 습윤제와 함께 적절한 분산매인 물에 분산시켜 고분자 에멀젼을 제조하여 제1 및/또는 제2 무기물 슬러리를 구비함으로써, 제조과정에서 발생하는 오염물질을 최소화할 수 있다.

[87] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막(100)은 음극(300)과 양극(500) 사이에 개재되고 열 및/또는 압력을 가하여 결착시키는 라미네이션 공정에 의해 전기화학소자로 제조된다. 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 라미네이션 공정은 한 쌍의 가압 롤러를 포함하는 롤 프레스 장치에 의해서 수행될 수 있다. 즉, 음극, 분리막 및 양극을 순차적으로 적층하고 이를 상기 가압 롤러의 사이에 투입하여 층간 결착을 달성할 수 있다. 이때 상기 라미네이션 공정은 열간 가압의 방법으로 수행될 수 있다.

[88] 본 발명의 일 실시상태는 양극(300); 음극(500); 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되며, 상기 분리막(100);을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[89] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자는 판상형으로 조밀한 적층 구조를 형성하여 양극에서 용출된 전이금속이 음극 대면으로 넘어가는 것을 막아줄 수 있는 제1 무기물 입자 및 높은 비표면적을 가지고 가스 흡착 및 전이금속 흡착을 할 수 있는 제2 무기물 입자를 포함하되, 다공성 고분자 기재가 없는 분리막을 포함함으로써, 내열성 및 내구성이 향상되고, 전지의 안정성 및 전지 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[90] 본 발명에 있어서 상기 전기화학소자는 전기화학적 반응에 의해 화학적 에너지를 전기적 에너지로 변환시키는 장치로서, 일차 전지와 이차 전지(Secondary Battery)를 포괄하는 개념이다. 본 명세서에 있어서, 상기 이차 전지는 충전과 방전이 가능한 것으로, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 의미한다. 상기 리튬 이차 전지는 이온 전도체로 리튬 이온이 사용되는 것으로서, 액체 전해질을 포함하는 비수 전해질 이차 전지, 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지, 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 폴리머 전지, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬 금속 전지 등을 예로 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[91] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 양극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물($LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등), 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, LiV_3O_4, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{1-x}MxO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 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 알칼리

토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[92] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq 1$; $1\leq y\leq 3$; $1\leq z\leq 8$) 등의 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, 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[93] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 도전재는, 예를 들어, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[94] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[95] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 바인더 수지로는 당업계에서 전극에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyetylexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethy

lpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[96] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극 활물질층을 제조하기 위한 양극 슬러리는 분산제를 포함할 수 있으며, 상기 분산제는 피롤리돈계 화합물인 것일 수 있다. 구체적으로 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, ADC-01, 엘지화학사)일 수 있다.

[97] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극 슬러리에 포함되는 분산제의 함량은 상기 양극 슬러리 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 0.5 중량부 이하일 수 있다, 구체적으로 상기 양극 슬러리에 포함되는 분산제의 함량은 상기 양극 슬러리 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 초과 0.4 중량부 이하인 것일 수 있다.

[98] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 음극 활물질층을 제조하기 위한 음극 슬러리는 분산제를 포함할 수 있으며, 상기 분산제는 폴리피롤리돈계 화합물인 것일 수 있다. 구체적으로 상기 분산제는 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, 일본 Junsei사)일 수 있다.

[99] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 음극 슬러리에 포함되는 분산제의 함량은 상기 음극 슬러리 100 중량부에 대하여 0 중량부 초과 0.5 중량부 이하일 수 있다, 구체적으로 상기 음극 슬러리에 포함되는 분산제의 함량은 상기 음극 슬러리 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 초과 0.4 중량부 이하인 것일 수 있다.

[100] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기와 같이 준비된 전기화학소자는 적절한 케이스에 장입하고 전해액을 주입하여 전지를 제조할 수 있다.

[101] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해액은 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^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)^{2-}$, $C(CF_2SO_2)^{3-}$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 (γ-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[102] 본 발명의 일 실시상태는, 상기 전기화학소자를 포함하는 전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기

차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[103] 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 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[104]

[105] **<실시예 1>**

[106] 판상형인 제1 무기물 입자로 에스펙트비(aspect ratio)가 50인 합성된 육방정계 질화붕소(hBN, hexagonal Boron Nitride) 및 분산제인 폴리아크릴애씨드(PAA)를 용매인 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 투입하고 약 30 분 간 소니케이터로 분산시켜 유계 슬러리를 준비하였다.

[107] 고분자 바인더로 아크릴계 수분산 에멀젼(Toyo ink社, CSB130) 및 계면활성제(FC-4430, Kemis 社)를 포함하는 제1 고분자 바인더 용액을 상기 유계 슬러리에 첨가하여 약 30 분간 소니케이터로 분산시켜 제1 무기물 슬러리를 준비하였다.

[108] 이후 상기 제1 무기물 슬러리를 PET 이형필름의 일면에 도포하여 건조하였다. 상기 제1 무기물 입자 및 상기 고분자 바인더의 중량비는 9:1로 하였다.

[109] 제2 무기물 입자로 제올라이트 Y (SAR, Silicon Aluminum ratio 1.5 이상)를 물에 투입하고 분산시켜 바스켓 밀링(basket milling)을 1400 rpm 과 1800 rpm에서 각각 10분과 50분 진행하여 입도 사이즈를 줄인 (D50: 1 μm 이하) 수계 슬러리를 준비하였다.

[110] 고분자 바인더로 아크릴계 수분산 에멀젼(Toyo ink社, CSB140) 및 계면활성제(BYK사, BYK348)를 포함하는 제2 고분자 바인더 용액을 코팅 1시간 전에 상기 수계 슬러리에 첨가하여 Sonication 30분 진행 후 제2 무기물 슬러리를 준비하였다.

[111] 이후 상기 제2 무기물 슬러리를 상기 제1 무기물 입자를 포함하는 제1 층의 표면에 도포하여 건조하였다. 상기 제2 무기물 입자 및 상기 고분자 바인더의 중량비는 92:8 로 하였다.

[112] 상기 제2 무기물 입자를 포함하는 제2 층의 표면에 닥터블레이드를 이용하여 바코팅의 방법으로 상기 분산액을 도포하고 heat gun을 이용하여 50 ℃의 바람으로 건조하였다.

[113] 이후 상기 PET 이형필름을 제거하여 총 13 ㎛ 두께의 분리막을 제조하였다.

[114]

[115] **<실시예 2>**

[116] 상기 실시예 1에서 판상형인 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)가 200인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[117]

[118] **<비교예 1>**

[119] 상기 실시예 1에서 판상형인 제1 무기물 입자를 포함하는 제1층이 없이 제2 무기물 입자인 제올라이트 Y를 첨가하여 하나의 층으로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 14 ㎛ 두께의 분리막을 제조하였다.

[120]

[121] **<비교예 2>**

[122] 상기 실시예 1에서 제2 무기물 입자를 포함하는 제2 층이 없이 판상형인 제1 무기물 입자인 육방정계 질화붕소(hBN, hexagonal Boron Nitride)를 첨가하여 하나의 층으로 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 11 ㎛ 두께의 분리막을 제조하였다.

[123]

[124] **<비교예 3>**

[125] 상기 실시예 1에서 판상형인 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)가 10 미만인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 14 ㎛ 두께의 분리막을 제조하였다.

[126]

[127] **<비교예 4>**

[128] 상기 실시예 1에서 판상형인 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)가 300 초과인 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 12 ㎛ 두께의 분리막을 제조하였다.

[129]

[130] **<전기화학소자의 제조>**

[131] 1) 양극의 제조

[132] 양극 활물질($LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O_2$), 도전재(카본블랙), 분산제(N-methylpyrrolidone, ADC-01, 엘지화학사) 및 바인더 수지(PVDF-HFP 과 PVDF 혼합)를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 물을 제외한 나머지 성분 50 wt% 농도의 양극 활물질층용 슬러리를 준비하였다. 다음으로 상기 슬러리를 알루미늄 박막(두께 10 ㎛)의 표면에 도포하고 건조하여 양극 활물질층(두께 120 ㎛)을 갖는 양극을 제조하였다.

[133] 2) 음극의 제조

[134] 흑연(천연흑연 및 인조흑연 블렌드), 도전재(카본블랙), 분산제(Polyvinylpyrrolidone, 일본 Junsei 사) 및 바인더 수지(PVDF-HFP 과 PVDF 혼합)를 97.5:0.7:0.14:1.66의 중량비로 물과 혼합하여 물을 제외한 나머지 성분 50 wt% 농도의 음극 활물질층용 슬러리를 준비하였다. 다음으로 상기 슬러리를 구리 박

막(두께 10 ㎛)의 표면에 도포하고 건조하여 음극 활물질층(두께 120㎛)을 갖는 음극을 제조하였다.

[135] 3) 라미네이션 공정

[136] 상기 제조된 음극과 양극 사이에 실시예 및 비교예의 분리막을 개재하여 적층시키고 라미네이션 공정을 수행하여 전극 조립체를 수득하였다. 상기 라미네이션 공정은 핫 프레스를 이용해서 70 ℃, 5.2 MPa의 조건으로 10 초 동안 수행되었다.

[137]

[138] **<실험예 1: 분리막의 통기도>**

[139] 실시예 및 비교예의 분리막에 대하여 통기도(통기시간, 걸리)는 ASTM D-2873 방법에 의해 측정하였다. 걸리값은 일본 산업 표준의 걸리(JIS Gurlye) 측정방법에 따라 Toyoseiki사 Gurley type Densometer(No.158)를 사용하여 측정하였다. 통기도 값은 100 ml의 공기가 12.2 in H_2O의 압력 하에서, 분리막 1 in^2의 단면을 통과하는 데 걸리는 시간(초), 즉 통기시간으로 나타내었다.

[140]

[141] **<실험예 2: 분리막의 저항>**

[142] 실시예 및 비교예의 분리막을 SUS 사이에 개재하고 코인셀을 제조하였다. 상기 코인셀의 전해액으로는 에틸렌카보네이트:에틸메틸카보네이드를 1:2(부피비)로 혼합하였으며, $LiPF_6$를 1M 농도로 첨가하였다. 각 코인셀에 대해 분석 장치(VMP3, Bio logic cience instrument)를 사용하여, 25 ℃에서 amplitude 10mV 및 scan range 0.1hz 지 1Mhz 조건으로 전기화학적 임피던스 분광 분석 결과를 통해 저항을 측정하였다.

[143]

[144] **<실험예 3: 분리막의 절연파괴전압>**

[145] Aluminum 지그(상부 지그 직경 30mm, 하부 지그 50x100mm)사이에 준비된 실시예 및 비교예의 분리막 시료를 올려놓고 하이-팟 테스터(Hi-pot tester)로 단락(short circuit)이 발생하는 전압을 측정하였다. 이 때 측정 조건은 DC, 전류0.5mA, 승압 100V/s (up to 3kV)로 설정하였다.

[146]

[147] **<실험예 4: 전기화학소자의 성능 유지율>**

[148] 실시예 및 비교예의 분리막을 포함하여 제조된 전기화학소자들의 수명 평가를 진행하기 위하여, 각 전기화학소자들을 0.33C로 4.35V까지 충전하고 0.33C로 2.0V까지 방전하는 과정을 500 cycle 진행하였고, 초기 용량과 잔존 용량을 측정하였다.

[149]

[150] **<실험예 5: 전기화학소자의 가스 발생량>**

[151] 실시예 및 비교예의 분리막을 포함하여 제조된 전기화학소자들의 가스 발생량을 측정하기 위하여, 각 전기화학소자들을 25℃에서 0.1C/0.1C 조건으로 1회 충방전을 실시하여 화성(formation)을 진행하면서, 발생되는 가스량을 측정하였다. 퇴화된 셀의 가스 발생량을 측정하기 위하여, 실험예 4 와 같이 500cycle까지 평가된 셀을 0.33C로 2.0V까지 완전 방전시킨 후 가스량을 측정하였다.

[152]

[153] **<실험예 6: 전기화학소자의 전이금속 용출량>**

[154] 실시예 및 비교예의 분리막을 포함하여 제조된 전기화학소자들의 음극 전이금속 용출량을 측정하기 위하여, SOC 30%로 Formation 한 뒤, 방전 전류 밀도 0.33C, 방전전압 2.0V의 조건으로 방전하고, 충전 전류 밀도 0.33C, 충전전압 4.35V, CC-CV(Constant Current-Constant Voltage) 조건으로 충전하는 충방전 시험을 500회 시행하였다. 500사이클 시험 후, 음극대면에 용출된 전이금속의 양을 측정하였다.

[155]

[156] [표1]

	분리막 물성				전기화학소자 평가				
	두께 (μm)	통기도 (sec/100cc)	저항 (Ω)	절연파괴전압 (V)	성능 유지율 (% / 0.33C 500cycle)	가스 발생량 (μl)	음극대면 ICP 분석 (ppm/500cycle)		
							Ni	Co	Mn
비교예1	14	120	0.9	3650	85	120	70	<5	510
비교예2	11	140	1.4	1670	73	550	170	<5	860
비교예3	14	125	1.0	3430	80	230	100	<5	680
비교예4	12	140	1.7	2150	74	210	35	<5	290
실시예1	13	130	1.0	4360	83	220	53	<5	460
실시예2	13	133	1.1	4120	89	215	42	<5	340

[157]

[158] 상기 표 1을 참고하면, 본 발명의 일 실시상태에 따른 실시예 1 및 실시예 2는 제2 층의 기능성 무기물 입자에 의해 흡착되지 못한 부산물들도 제1 층인 판상형 무기물층을 지나며 음극대면까지 도달하지 못하는 경우가 늘어나 500 cycle 방전하여 퇴화된 전기화학소자의 음극대면에서 현저히 줄어든 전이금속 용출량을 확인할 수 있었다. 같은 효과로 향상된 전기화학소자의 성능 유지율과 줄어든 가스 발생량도 확인하였다.

[159]

[160] 이에 대하여 비교예 1은 전기화학소자 퇴화시 발생하는 부산물을 흡착할 수 있는 제2 무기물 입자만으로 구성된 자립형 세라믹 분리막으로 500 cycle 방전하여 퇴화된 전기화학소자의 음극 대면에서 전이금속 용출량이 일반 분리막 대비 줄어든 결과를 보인다. 비교예 2는 제1 무기물 입자인 판상형의 무기물 입자만으로 이루어진 분리막으로 보다 조밀한 무기물의 조립이 가능해 전이금속이온의 경로를 복잡하게 하여 음극대면에 쌓이는 부산물이 감소할 것을 예상했으나 비교예 1에 비해 열위의 수준이다. 비교예 3과 같이 판상형 무기물 입자의 aspect ratio 값이 너무 낮은 경우(AR<10)에는 판상형 무기물 입자를 사용함으로써 기대할 수 있는 효과가 미비해져 음극대면의 전이금속 용출량이나 전기화학소자의 성능 유지율, 가스 발생량에서 열등한 성질을 보였다. 비교예 4와 같이 판상형 무기물 입자의 aspect ratio 값이 너무 큰 경우(AR>300)에는 판상형 무기물 입자가 분리막의 내구성을 방해하는 성질이 강해져 절연파괴전압이 확연히 낮아지며 전기화학소자의 성능 유지율도 낮은 수준인 것을 확인하였다.

[161]

[162] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막은 기능성 무기물과 판상형 무기물을 포함함으로써 전기화학소자 퇴화시 가스 흡착과 음극대면 부산물 쌓임을 방지하여 전기화학소자의 성능 향상을 기대할 수 있다.

[163]

[164] <부호의 설명>

[165] 100: 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막

[166] 110: 제1층

[167] 130: 제2층

[168] 300: 음극

[169] 500: 양극

청구범위

[청구항 1] 제1 무기물 입자, 제2 무기물 입자 및 고분자 바인더를 포함하고,
상기 제1 무기물 입자는 판상형이며,
상기 제1 무기물 입자의 에스펙트비(aspect ratio)는 10 이상 300 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 무기물 입자의 일면과 상기 분리막의 일면이 대향하도록 배열되는 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제1층; 및
상기 제1층의 일면에 구비되며, 상기 제2 무기물 입자가 포함된 중량이 상기 제1 무기물 입자가 포함된 중량보다 큰 제2층;을 포함하는 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 4] 청구항 3에 있어서,
상기 제1층의 일면의 반대면은 음극과 대향하도록 구비되는 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 무기물 입자는,
질화붕소, 보헤마이트, 카올린 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 무기물 입자는 제올라이트계 무기물이며,
상기 제2 무기물 입자는 0.5 nm 이상 0.9 nm 이하의 직경을 갖는 공극을 포함하는 것이고,
상기 제2 무기물 입자의 공극은 금속이온으로 치환된 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 1 ㎛ 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 8] 청구항 3에 있어서,
상기 제2층의 두께는 1 ㎛ 이상 3 ㎛ 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 무기물 입자의 함량은 상기 분리막 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상 10 중량부 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 고분자 바인더는 아크릴계 바인더, 폴리비닐리덴계 바인더 또는 이들의 조합인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 분리막의 두께는 7 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 분리막의 통기도는 170 sec/100cc 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

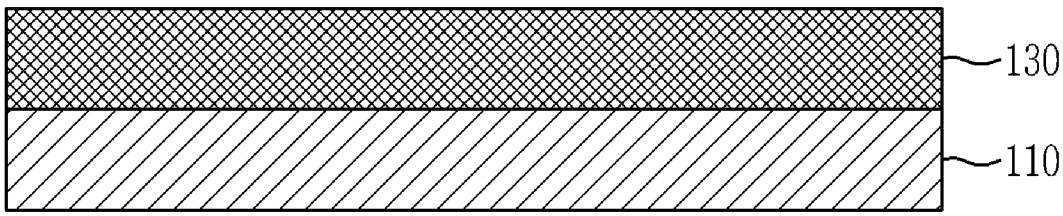
[청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 분리막의 저항은 0.6 Ω 이상 1.2 Ω 이하인 것인, 전기화학소자용 자립형 세라믹 분리막.

[청구항 14] 양극; 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재되며, 청구항 1의 분리막;을 포함하는, 전기화학소자.

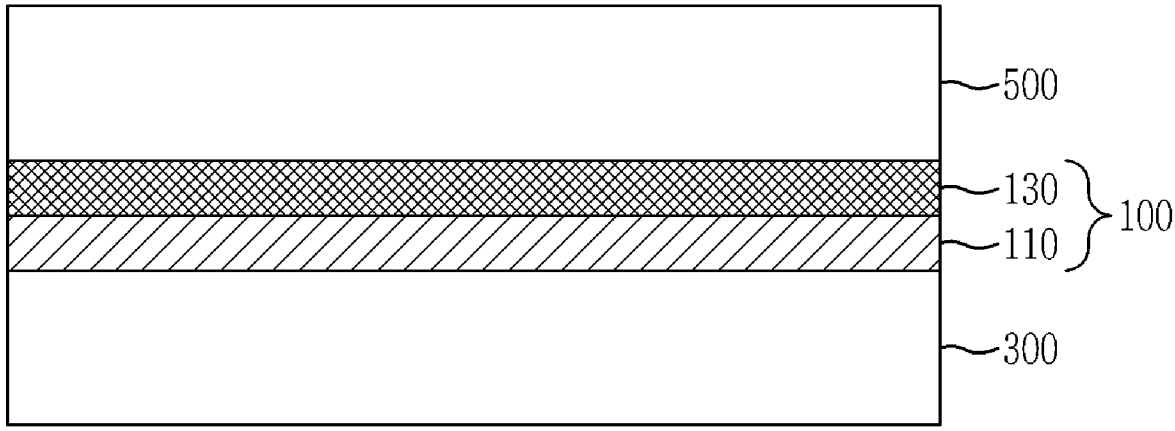
WO 2024/219773 PCT/KR2024/005029

[도1]

100



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/005029

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/446(2021.01)i; **H01M 50/434**(2021.01)i; **H01M 50/443**(2021.01)i; **H01M 50/42**(2021.01)i; **H01M 50/426**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)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 50/446(2021.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/449(2021.01)

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: 무기물(inorganic), 고분자(polymer), 바인더(binder), 제올라이트(zeolite), 보헤마이트(boehmite), 분리막(separator), 전기화학소자(electrochemical device)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2020-0041691 A (LG CHEM, LTD.) 22 April 2020 (2020-04-22) See claims 1-4, 10, 12 and 13, paragraph [0067], and figure 6.	1-5,7-14
A		6
A	KR 10-2021-0098330 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 10 August 2021 (2021-08-10) See claim 15.	1-14
A	KR 10-2022-0009917 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 25 January 2022 (2022-01-25) See claims 1 and 6.	1-14
A	KR 10-2021-0106920 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 31 August 2021 (2021-08-31) See claims 1 and 6.	1-14
A	KR 10-2021-0017843 A (LG CHEM, LTD.) 17 February 2021 (2021-02-17) See claims 1, 2 and 8.	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
"D" document cited by the applicant in the international application
"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	Date of mailing of the international search report
26 July 2024	**26 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/005029

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0041691 A	22 April 2020	CN 112514153 A	16 March 2021
		CN 117954786 A	30 April 2024
		EP 3828959 A1	02 June 2021
		EP 3828959 B1	16 August 2023
		ES 2955565 T3	04 December 2023
		HU E062820 T2	28 December 2023
		JP 2021-534562 A	09 December 2021
		JP 7186878 B2	09 December 2022
		KR 10-2388261 B1	14 April 2022
		PL 3828959 T3	27 December 2023
		US 12002990 B2	04 June 2024
		US 2022-0052421 A1	17 February 2022
		WO 2020-076121 A1	16 April 2020
KR 10-2021-0098330 A	10 August 2021	CN 114902483 A	12 August 2022
		EP 4064442 A1	28 September 2022
		JP 2023-506824 A	20 February 2023
		KR 10-2648386 B1	18 March 2024
		US 11978921 B2	07 May 2024
		US 2023-0066443 A1	02 March 2023
		WO 2021-153966 A1	05 August 2021
KR 10-2022-0009917 A	25 January 2022	CN 115769431 A	07 March 2023
		EP 4152508 A1	22 March 2023
		US 2023-0207968 A1	29 June 2023
		WO 2022-015118 A1	20 January 2022
KR 10-2021-0106920 A	31 August 2021	CN 115191061 A	14 October 2022
		EP 4106094 A1	21 December 2022
		US 2023-0077425 A1	16 March 2023
		WO 2021-167411 A1	26 August 2021
KR 10-2021-0017843 A	17 February 2021	CN 114207928 A	18 March 2022
		EP 4007058 A1	01 June 2022
		US 2022-0320683 A1	06 October 2022
		WO 2021-029630 A1	18 February 2021

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/005029

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/446(2021.01)i; **H01M 50/434**(2021.01)i; **H01M 50/443**(2021.01)i; **H01M 50/42**(2021.01)i; **H01M 50/426**(2021.01)i; **H01M 50/489**(2021.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/446(2021.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 50/449(2021.01)

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: 무기물(inorganic), 고분자(polymer), 바인더(binder), 제올라이트(zeolite), 보헤마이트(boehmite), 분리막(separator), 전기화학소자(electrochemical device)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2020-0041691 A (주식회사 엘지화학) 2020.04.22 청구항 1-4, 10, 12, 13, 단락 [0067], 도면 6	1-5,7-14
A		6
A	KR 10-2021-0098330 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2021.08.10 청구항 15	1-14
A	KR 10-2022-0009917 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.01.25 청구항 1, 6	1-14
A	KR 10-2021-0106920 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2021.08.31 청구항 1, 6	1-14
A	KR 10-2021-0017843 A (주식회사 엘지화학) 2021.02.17 청구항 1, 2, 8	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
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년07월26일(26.07.2024)	**2024년07월26일(26.07.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 **+82-42-481-8578**

심사관

이강하

전화번호 **+82-42-481-5687**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/005029

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0041691 A	2020/04/22	CN 112514153 A	2021/03/16
		CN 117954786 A	2024/04/30
		EP 3828959 A1	2021/06/02
		EP 3828959 B1	2023/08/16
		ES 2955565 T3	2023/12/04
		HU E062820 T2	2023/12/28
		JP 2021-534562 A	2021/12/09
		JP 7186878 B2	2022/12/09
		KR 10-2388261 B1	2022/04/14
		PL 3828959 T3	2023/12/27
		US 12002990 B2	2024/06/04
		US 2022-0052421 A1	2022/02/17
		WO 2020-076121 A1	2020/04/16
KR 10-2021-0098330 A	2021/08/10	CN 114902483 A	2022/08/12
		EP 4064442 A1	2022/09/28
		JP 2023-506824 A	2023/02/20
		KR 10-2648386 B1	2024/03/18
		US 11978921 B2	2024/05/07
		US 2023-0066443 A1	2023/03/02
		WO 2021-153966 A1	2021/08/05
KR 10-2022-0009917 A	2022/01/25	CN 115769431 A	2023/03/07
		EP 4152508 A1	2023/03/22
		US 2023-0207968 A1	2023/06/29
		WO 2022-015118 A1	2022/01/20
KR 10-2021-0106920 A	2021/08/31	CN 115191061 A	2022/10/14
		EP 4106094 A1	2022/12/21
		US 2023-0077425 A1	2023/03/16
		WO 2021-167411 A1	2021/08/26
KR 10-2021-0017843 A	2021/02/17	CN 114207928 A	2022/03/18
		EP 4007058 A1	2022/06/01
		US 2022-0320683 A1	2022/10/06
		WO 2021-029630 A1	2021/02/18