

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/253496 A1

2024년 12월 12일 (12.12.2024) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/489 (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/095045

(22) 국제출원일: 2024년 1월 23일 (23.01.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:
10-2023-0074059 2023년 6월 9일 (09.06.2023) 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,

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

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

(57) Abstract: The present invention provides a separator for an electrochemical device, the separator comprising: a porous polymer substrate; and a porous coating layer which is formed on at least one surface of the porous polymer substrate and includes inorganic particles and a polymer binder, wherein the inorganic particles have been surface-modified with at least one compound selected from the group consisting of coumarin and derivatives thereof, and the separator thus being capable of removing radicals or transition metals generated during charging/discharging of the electrochemical device to prevent performance deterioration.

(57) 요약서: 본 발명은 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자, 및 고분자 바인더를 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공하여, 전기화학소자의 충전/방전 과정에서 발생하는 라디칼 또는 전이금속을 제거하여 성능 저하를 방지하는 것을 특징으로 한다.



WO 2024/253496 A1

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

기술분야

- [1] 본 출원은 2023년 6월 9일자로 한국 특허청에 출원되었으며 여기에 인용하는 것에 의해 그 내용이 전체적으로 본 출원에 포함되는 한국 특허 출원 제 10-2023-0074059호에 기초하며, 그 우선권을 주장한다.
- [2] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 전기화학소자는 전기화학 반응을 이용하여 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 것으로, 최근에는 에너지 밀도와 전압이 높고, 사이클 수명이 길며 다양한 분야에 사용 가능한 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다.
- [4] 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막으로 제조되는 전극 조립체를 포함할 수 있고, 상기 전극 조립체가 전해액과 함께 케이스에 수납되어 제조될 수 있다. 양극은 리튬 이온을 제공할 수 있으며, 리튬 이온은 다공성 소재로 이루어지는 분리막을 통과하여 음극으로 이동할 수 있다. 음극은 전기 화학 반응 전위가 리튬 금속에 가깝고, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 탄소계 활물질 등을 사용할 수 있다.
- [5] 양극 활물질은 리튬과 여러 가지 금속 또는 전이금속 원소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 니켈은 전기화학소자의 용량을 향상시킬 수 있으며, 코발트는 전기화학소자의 용량과 사이클 안정성을 향상시킬 수 있으며, 망간은 전기화학소자의 안정성을 향상시킬 수 있으며, 알루미늄은 전기화학소자의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 최근에는 보다 높은 에너지 밀도를 확보하기 위해, 전이금속의 함량이 높은 양극 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 연구가 이루어지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [6] 본 발명은 전기화학소자 내에서 생성되는 라디칼을 스캐빈지하거나, 양극으로부터 용출되는 전이금속 이온을 흡착할 수 있는 전기화학소자용 분리막과 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [7] 본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재, 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고, 상기 다공성 코팅층은 쿠마린(coumarin) 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자, 및 고분자 바인더를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

- [8] 상기 화합물은 상기 쿠마린의 4번 자리를 통해 상기 무기물 입자와 결합되는 것일 수 있다.
- [9] 상기 화합물은 상기 쿠마린의 7번 자리를 통해 상기 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼을 제거할 수 있다.
- [10] 상기 화합물은 상기 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 전이금속 이온을 흡착할 수 있는 작용기를 포함하며, 상기 작용기는, 히드록시기, 알데히드기, 카르복시기, 니트로기, 카보닐기, 에테르기, 에스테르기, 아민기, 페놀기, 벤조일기, 피리딘기 및 포스핀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [11] 상기 작용기는 상기 쿠마린의 3번 자리에 위치하는 것일 수 있다.
- [12] 상기 분리막은, 상기 무기물 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 화합물을 약 0.01 내지 1.5 중량%로 포함할 수 있다.
- [13] 상기 무기물 입자와 상기 고분자 바인더는 약 95:5 내지 70:30의 중량 비율로 포함될 수 있다.
- [14] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 양면에 형성되는 것이고, 상기 분리막의 두께는 약 6 μm 내지 20 μm 일 수 있다.
- [15] 본 발명의 다른 일 측면은 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 상기 일 측면에 다른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자를 제공한다.
- [16] 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다.
- [17] 상기 양극은, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$), $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $0.01 \leq x \leq 0.1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) 및 LiMn_2O_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양극 활물질들을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 전기 화학소자를 포함하는 전기 기기일 수 있다.
- [19] 본 발명의 또 다른 일 측면은 전기화학소자용 분리막의 제조 방법으로서,
- [20] 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 무기물 입자는 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 것인, 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [21] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 고분자 바인더, 상기 무기물 입자 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리를 제조하고, 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [22] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하기 전에, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 것을 더 포함하는 것일 수 있다.

- [23] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포된 상기 코팅 슬러리를 건조하여 상기 분산매를 증발시키는 것을 포함하는 것일 수 있다.
- [24] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼 또는 전이금속 이온을 제거하여, 전기화학소자의 성능 저하를 방지할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.
- [26] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.
- [27] 본 명세서에 사용된 "약", "대략", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [28] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.
- [29] 높은 에너지 밀도를 제공하기 위해 전이금속의 함량이 높은 양극을 포함하는 리튬 이차전지 등의 전기화학소자에서는 충방전 과정에서 라디칼이 생성되거나, 양극 활물질로부터 전이금속 이온이 용출될 수 있다. 라디칼은 전기화학소자에 사용되는 전해질이나 전극 활물질과 반응하여 원하지 않는 부산물을 형성하여 전기화학소자의 수명을 단축시키거나 출력을 감소시킬 수 있다. 양극에서 용출된 전이금속 이온은 음극으로 이동하여 음극의 표면에서 전이금속을 포함하는 불순물로 석출되고, 불균일한 막을 형성하여 전기화학소자의 용량 퇴화를 유발할 수 있다.
- [30] 이에 따라, 높은 용량을 제공하는 전기화학소자에 사용하기 위한 분리막으로서, 전기화학소자 내에서 생성되는 라디칼을 소거(scavenge)하거나 양극으로부터 용출되는 전이금속 이온을 캡처하여 상기 전기화학소자의 열화를 방지할 수 있는 분리막이 요구된다.
- [31] 본 발명의 일 구체례는 다공성 고분자 기재, 및 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자, 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하는 전기화학소자용 분리막을 제공한다.
- [32] 상기 다공성 고분자 기재는 복수 개의 기공이 형성된 다공질막으로서, 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하는 것일 수 있다. 예를 들어, 전기화학소자가 리튬 이차 전지인 경우 상기 다공성 고분자 기재는 양극과 음극의 전기

적 접촉은 차단하면서, 리튬 이온은 통과시킬 수 있는 이온 전도성 배리어일 수 있다. 상기 기공의 적어도 일부는 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 내부를 연통하는 3차원 네트워크를 형성할 수 있으며, 유체가 상기 기공을 통해 상기 다공성 고분자 기재를 통과할 수 있다.

- [33] 상기 다공성 고분자 기재는 유기 용매인 전해액에 대해 물리적 및 화학적으로 안정적인 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체 또는 혼합물 등의 수지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들면 폴리올레핀계 수지를 사용할 수 있다. 폴리올레핀계 수지는 상대적으로 얇은 두께로 가공이 가능하고 코팅용 슬러리의 도포가 용이하여 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학소자의 제조에 적합하다.
- [34] 상기 다공성 고분자 기재는 단일층 또는 다층 구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 용점(T_m)이 서로 다른 둘 이상의 고분자 수지층을 포함하여, 전지의 고온 폭주 시 섀다운 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 용점이 상대적으로 높은 폴리프로필렌층과 상대적으로 낮은 폴리에틸렌층을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 순서로 적층된 3층 구조일 수 있다. 상기 폴리에틸렌층은 전지의 온도가 미리 정해진 온도 이상으로 높아짐에 따라 녹으면서 상기 기공을 섀다운하여 전지의 열폭주를 방지할 수 있다.
- [35] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 대략 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $100\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 약 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $90\ \mu\text{m}$ 이하, $20\ \mu\text{m}$ 이상 $80\ \mu\text{m}$ 이하, $30\ \mu\text{m}$ 이상 $70\ \mu\text{m}$ 이하 또는 $40\ \mu\text{m}$ 이상 $60\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 고분자 기재의 두께는 약 $1\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 그리고 예를 들면 상기 고분자 기재의 두께는 약 $5\ \mu\text{m}$ 이상 $15\ \mu\text{m}$ 이하, 또는 $8\ \mu\text{m}$ 이상 $13\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 두께를 조절함으로써, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서 전기화학소자의 부피를 최소화하여 전기화학소자에 포함되는 활물질의 양을 증가시킬 수 있다.
- [36] 상기 다공성 고분자 기재는 평균 직경이 대략 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 기공을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재에 포함된 기공의 크기는 약 $0.01\ \mu\text{m}$ 이상 $0.09\ \mu\text{m}$ 이하, $0.02\ \mu\text{m}$ 이상 $0.08\ \mu\text{m}$ 이하, $0.03\ \mu\text{m}$ 이상 $0.07\ \mu\text{m}$ 이하 또는 $0.04\ \mu\text{m}$ 이상 $0.06\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 기공의 크기는 약 $0.02\ \mu\text{m}$ 이상 $0.06\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 기공 크기를 조절함으로써, 제조되는 분리막 전체의 통기도와 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [37] 상기 다공성 고분자 기재는 대략 $10\ \text{s}/100\text{cc}$ 이상 $100\ \text{s}/100\text{cc}$ 이하의 통기도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 약 $10\ \text{s}/100\text{cc}$ 이상

90 s/100cc 이하, 20 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하, 30 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하 또는 40 s/100cc 이상 60 s/100 cc 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 약 50 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 통기도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 통기도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.

- [38] 상기 통기도 (s/100cc)는 일정한 압력 하에서 100cc의 공기가 미리 정해진 면적의 다공성 고분자 기재 또는 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간(초)을 의미한다. 상기 통기도는 ASTM D 726-58, ASTM D726-94 또는 JIS-P8117에 따라 투기도 시험기(Gurley densometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Gurley사의 4110N 장비를 사용하여 0.304kPa의 압력의 공기나 1.215 kN/m²의 물의 압력하에서 공기 100cc가 1 평방 인치(또는 6.54 cm²)의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다. 예를 들어, Asahi Seico社 EG01-55-1MR 장비를 사용하여 상온에서 물 4.8 인치의 일정한 압력 하에, 공기 100cc가 1 평방 인치의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다.
- [39] 상기 다공성 고분자 기재는 대략 10 vol% 이상 60 vol% 이하의 기공도(porosity)를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 약 15 vol% 이상 55 vol% 이하, 20 vol% 이상 50 vol% 이하, 25 vol% 이상 45 vol% 이하 또는 30 vol% 이상 40 vol% 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 약 30 vol% 이상 50 vol% 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 기공도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 이온 전도도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.
- [40] 상기 기공도는 다공성 고분자 기재의 전체 부피에 대한 기공의 부피 비율을 의미한다. 상기 기공도는 본 기술분야에서 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 질소 가스의 흡착을 이용한 BET(Brunauer Emmett Teller) 측정법, 모세관 유동 기공 측정법(capillary flow porometer), 물 또는 수은 침투법에 의해 측정될 수 있다.
- [41] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 형성되는 것으로, 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함할 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 일면을 상기 무기물 입자, 상기 고분자 바인더와 분산매를 포함하는 코팅 슬러리로 코팅하여 형성할 수 있다. 상기 무기물 입자는 후술할 화합물에 의해 표면이 개질된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 상기 코팅 슬러리를 도포한 뒤, 건조하여 상기 분산매를 제거하여 제조될 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 무기물 입자들이 상기 고분자 바인더에 의해 연결되어 형성하는 인터스티셜 볼륨을 포함하여 리튬 이온을 통과시키면서, 상기 다공성 고분자 기재에 접촉되어 상기 다공성 고분자 기재의 열 수축을 방지할 수 있다. 예를 들면, 전기화학

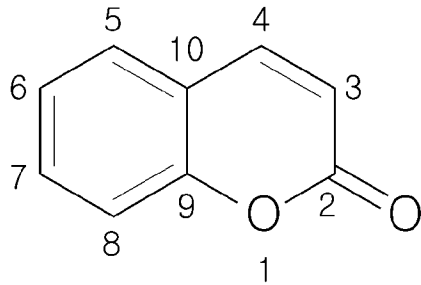
소자용 분리막은 상기 다공성 고분자 기재의 양면에 상기 다공성 코팅층이 형성된 것일 수 있다.

- [42] 상기 코팅 슬러리는 분산매를 포함하여 상기 고분자 바인더 중 적어도 일부를 용해시키거나 분산시키며, 상기 무기물 입자를 분산시킬 수 있다. 상기 코팅 슬러리는 분산매의 종류나 함량을 조절하여 고분자 바인더와 무기물 입자가 균일하게 분산된 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매는 물, 에탄올, 아세톤, 이소프로필알코올(IPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 예를 들면 물일 수 있다. 상술한 종류의 분산매를 사용하여 무기물 입자가 균일하게 분산된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.
- [43] 상기 코팅 슬러리는 대략 100 cps 이상 1,000 cps 이하의 점도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 슬러리의 점도는 약 200 cps 이상 900 cps 이하, 300 cps 이상 800 cps 이하, 400 cps 이상 700 cps 이하 또는 500 cps 이상 600 cps 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 코팅 슬러리의 점도는 약 300 cps 이상 800 cps 이하일 수 있다. 코팅 슬러리의 점도가 1,000 cps를 초과하면, 입도(D99)가 매우 큰 슬러리(D99 ~100 μm)가 형성되어 다공성 고분자 기재에 대한 연속적인 도포를 통한 분리막의 제조가 어려워져 생산성을 확보할 수 없게 된다.
- [44] 상기 코팅 슬러리는 분산제, 계면활성제, 소포제, 난연제, 습윤제 등의 첨가제를 더 포함하여, 분산성과 난연성을 향상시키고 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 분산제는 유용성 폴리아민, 유용성 아민 화합물, 지방산류, 지방 알코올류, 솔비탄 지방산 에스테르, 탄닌산, 파이로갈릭산, 폴리아크릴산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상술한 종류의 분산제를 사용하여 상기 코팅 슬러리의 안정성을 향상시키고, 상기 코팅 슬러리로 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 확보할 수 있다.
- [45] 상기 코팅 슬러리의 전체 중량을 기준으로 상기 첨가제는 대략 0 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 첨가제의 함량은 약 0.01 중량% 이상 4 중량% 이하, 0.1 중량% 이상 3 중량% 이하 또는 1 중량% 이상 2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 예를 들면 상기 첨가제의 함량은 약 3 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 첨가제의 함량을 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 포함된 무기물 입자의 균일한 분산 및 안정성을 달성할 수 있다.
- [46] 상기 코팅 슬러리에 포함된 분산매는 다공성 코팅층의 형성 이후에는 건조 또는 가열에 의해 제거되는 것일 수 있다. 예를 들어, 다공성 코팅층은 분산매를 5 ppm 이하로 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층은 아크릴계 고분자 바인더, 공중합 바인더 및 무기물 입자로 이루어진 것일 수 있다. 상기 분산매가 제거되는 과정에서 다공성 코팅층의 표면과 내부에 복수 개의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 무기물 입자간 형성되는 인터스티셜 볼륨을 포함할 수 있으며, 3차원 네트워크를 형성하여 유체가 통과할 수 있는 구조를 가질 수 있다.

- [47] 상기 다공성 코팅층의 대략 두께는 1 μm 이상 15 μm 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층의 두께는 약 2 μm 이상 14 μm 이하, 3 μm 이상 13 μm 이하, 4 μm 이상 12 μm 이하, 5 μm 이상 11 μm 이하, 6 μm 이상 10 μm 이하 또는 7 μm 이상 9 μm 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층의 두께는 약 1 μm 이상 5 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다.
- [48] 상기 무기물 입자는 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 것을 사용할 수 있다. 상기 쿠마린은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다. 화학식 1은 쿠마린의 고리에 IUPAC에서 정하는 바에 따라 자리 번호를 표시한 것(IUPAC numeration)으로, 이하에서 “n번 자리”는 하기 화학식 1에 표시한 자리 번호를 지칭한다.

[49] [화학식 1]

[50]



- [51] 쿠마린은 벤조피론계 화합물로 자연 상태에서는 식물의 대사 산물인 피토알렉신의 일종으로 발견되며, 항산화 효과가 있는 것으로 알려져 있다. 또한, 상기 쿠마린 또는 이의 유도체는 라디칼에 대한 스캐빈저로 작용할 수 있다.
- [52] 본 발명자들은 상기 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 전기화학소자의 분리막에 적용하되, 상기 분리막의 다공성 코팅층에 포함되는 무기물 입자의 표면을 상기 화합물로 개질하면 분리막의 원치 않는 성능 저하를 방지하면서 상기 전기화학소자의 충방전시 생성되는 라디칼을 제거할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다. 구체적으로, 상기 화합물이 무기물 입자가 아닌 다공성 고분자 기재 또는 전해액에 포함되면, 전기화학소자의 충방전에 따라 생성되는 부산물에 대한 배리어 효과를 제공하지 못하여 음극 표면에 형성되는 덴드라이트에 의해 분리막 표면의 직접적인 손상이 발생할 수 있다. 상기와 같은 분리막의 손상은 분리막의 통기도로 평가될 수 있으며, 셀 성능 유지율의 저하를 유발할 수 있다.
- [53] 상기 화합물은 상기 쿠마린 또는 상기 쿠마린의 1 내지 10번 자리 중 하나 이상을 포함하는 부분적인 구조가 변화된 유도체들로 이루어진 군일 수 있다. 상기 구조의 변화는 구성 원소의 치환이나 작용기의 결합을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 화합물은 후술할 무기물 입자의 표면을 개질할 수 있는 것으로서, 7번 자리를 통해 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼을 제거할 수 있

는 것이다. 상기 화합물은 화학적으로 합성한 것이거나 시판된 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [54] 상기 화합물로 무기물 입자의 표면이 개질된다는 것은, 상기 화합물과 상기 무기물 입자가 화학적으로 결합을 형성하는 것을 포괄하여 의미할 수 있다. 예를 들면, 상기 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자는 상기 화합물과 상기 무기물 입자가 화학적 결합을 형성한 것일 수 있다.
- [55] 예를 들면, 상기 화합물은 상기 무기물 입자와 화학적인 결합을 형성할 수 있다. 상기 화합물에서 상기 무기물 입자와 화학적인 결합을 형성하는 위치는 7번 자리를 제외한 나머지 하나 이상의 자리일 수 있다. 예를 들면, 상기 화합물은 상기 쿠마린의 4번 자리를 통해 상기 무기물 입자와 결합되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 상기 쿠마린의 4번 자리에 할로젠을 갖는 쿠마린 유도체일 수 있으며, 상기 무기물 입자는 실리카일 수 있다. 상기 실리카의 표면에 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropylethoxysilane; APTES) 등을 이용하여 아미노기를 도입한 뒤, 염기성 환경에서 톨루엔 용매의 존재 하에 상기 아미노기의 위치에 상기 화합물을 앵커링할 수 있다.
- [56] 이때, 상기 용매에 투입하는 무기물 입자와 상기 화합물의 상대적인 함량을 조절하여, 상기 무기물 입자의 표면 개질 정도를 조절할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 상기 톨루엔 용매의 전체 질량 대비 대략 0.05 내지 0.15 중량%의 함량으로 투입할 수 있다. 상술한 범위의 함량으로 상기 화합물을 투입하여 개질한 무기물 입자를 포함하는 코팅 슬러리로 분리막을 제조하는 경우, 분리막은 상기 무기물 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 화합물을 대략 0.01 내지 1.5 중량%의 비율로 포함하게 된다. 예를 들면, 상기 분리막은 상기 무기물 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 화합물을 대략 0.1 내지 1.0 중량%, 0.1 내지 0.5 중량% 또는 0.1 내지 0.3 중량%의 비율로 포함할 수 있다. 무기물 입자와 이를 개질하는 상기 화합물의 중량 비율이 상술한 범위를 만족하는 경우 전기화학소자의 성능이 저하되지 않으면서 상기 전기화학소자의 충방전시 생성되는 라디칼 또는 전이금속 이온을 제거할 수 있다. 무기물 입자의 전체 중량에 대한 상기 화합물의 함량이 대략 0.01 중량% 미만인 경우 셀 성능 저하 방지에 대한 유의미한 효과를 확인할 수 없다. 상기 화합물의 함량이 대략 1.5 중량%를 초과하도록 혼합하더라도 무기물 입자의 전이금속 흡착능을 유의미하게 증가시킬 수 있는 개질이 이루어지는 않는다.
- [57] 상기 화합물은 상기 쿠마린의 7번 자리를 통해 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼을 제거할 수 있다. 상기 라디칼은 전기화학소자의 충방전 과정에서 전극과 전해질의 부반응에 따라 생성되거나, 고온에서 전해액의 분해 과정에서 생성되거나, 전기화학소자 내부의 불순물에 의해 생성되는 자유 라디칼일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 라디칼은 초과산화물(superoxide), 히드록실 라디칼, 알콕실 라디칼, 카보네이트 라디칼일 수 있으며, 히드록실 라디칼일 수 있다. 상기 화합물은 상기 라디칼에 전자를 제공하여 상기

라디칼보다 안정한 라디칼을 형성하는 방식으로 전기화학소자 내에 생성된 라디칼을 스캐빈지할 수 있다. 상기 화합물은 하나 이상의 라디칼을 스캐빈지할 수 있다. 예를 들어, 전기화학소자 내부에서 생성되는 라디칼은 히드록실 라디칼일 수 있고, 상기 화합물은 쿠마린일 수 있다. 상기 쿠마린은 상기 라디칼을 스캐빈지하여 7-히드록시쿠마린을 형성할 수 있다.

- [58] 상기 화합물은 상기 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 전이금속 이온을 흡착할 수 있는 작용기를 더 포함할 수 있다. 상기 전이금속 이온은 전기화학소자의 충방전 과정에서 양극 활물질이 전해액에 용출된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 전이금속 이온은 니켈 이온, 망간 이온, 코발트 이온, 구리 이온, 알루미늄 이온일 수 있고, 예를 들면 니켈 이온, 망간 이온 또는 구리 이온일 수 있다. 상기 화합물은 상기 작용기를 통해 전해액 중에 포함된 전이금속 이온을 제거하여 상기 전이금속 이온이 전극으로 이동하여 불순물로 석출되는 것을 방지할 수 있다.
- [59] 상기 작용기는 히드록시기, 알데히드기, 카르복시기, 니트로기, 카보닐기, 에테르기, 에스테르기, 아민기, 페놀기, 벤조일기, 피리딘기 및 포스핀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 상기 작용기를 갖는 화합물은 전해액 중에 포함된 전이금속 이온과 배위하거나 수소 결합을 형성하는 방식으로 상기 전이금속 이온을 흡착할 수 있다. 상기 작용기를 갖는 화합물은 하나 이상이 전이금속 이온 하나 이상을 흡착할 수 있다.
- [60] 상기 작용기의 위치는 상기 쿠마린의 4번 및 7번 자리를 제외한 나머지 하나 이상의 자리일 수 있다. 예를 들면, 상기 작용기는 상기 쿠마린의 3번 자리에 위치할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 상기 쿠마린의 3번 자리에 벤조일기를 갖는 쿠마린 유도체일 수 있으며, 상기 벤조일기는 상기 쿠마린의 2번 자리의 케톤과 함께 전이금속 이온에 대해 배위할 수 있다. 두 개 이상의 상기 화합물이 전이금속 이온 하나에 대해 배위하는 방식으로 상기 전이금속 이온을 흡착하여 전해액으로부터 제거할 수 있다.
- [61] 상기 화합물은 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼 또는 전이금속 이온을 제거하여 상기 전기화학소자의 셀 성능 유지율 저하를 방지하고, 상기 라디칼이나 전이금속 이온에 의해 형성되는 부산물에 의한 부반응에 의해 생성되는 가스의 발생량을 저감할 수 있다.
- [62] 상기 무기물 입자는 전기 화학적으로 안정한 것을 사용할 수 있다. 상기 무기물 입자는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다. 상술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 예를 들면 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr

$_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiC , AlOOH , TiO_2 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

- [63] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉, 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 glass ($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 glass($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 glass($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [64] 또한, 무기물 입자로는 난연성을 갖는 무기물 입자로서 분리막에 난연 특성을 부여하거나, 전기화학소자 내부의 온도가 급격히 상승하는 것을 방지할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 난연성을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NiO , CaO , ZnO , Zn_2SnO_4 , ZnSnO_3 , $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$, ZrO_2 , Y_2O_3 , SiO_2 , Al_2O_3 , AlOOH , $\text{Al}(\text{OH})_3$, SiC , TiO_2 , H_3BO_3 , HBO_2 및 이들의 혼합물 등이 있다.
- [65] 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 대략 50 nm 이상 5,000 nm 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 무기물 입자의 평균 입경(D50)은 약 100 nm 이상 4,500 nm 이하, 200 nm 이상 4,000 nm 이하, 300 nm 이상 3,000 nm 이하, 400 nm 이상 2,000 nm 이하 또는 500 nm 이상 1,000 nm 이하인 것일 수 있다. 무기물 입자의 평균 입경이 대략 50 nm 미만이면, 비표면적이 증가함에 따라 무기물 입자 간의 결합을 위한 고분자 바인더가 추가로 필요하게 되어 전기 저항 측면에서 불리하다. 무기물 입자의 평균 입경이 대략 5000 nm를 초과하면, 코팅층 표면의 균일성이 낮아지고 라미네이션시 다공성 고분자 기재 또는 전극의 손상을 유발할 수 있다.
- [66] 상기 고분자 바인더는 상기 다공성 코팅층에 포함되는 상기 무기물 입자들을 결합시키고, 상기 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 아크릴계 고분자 바인더, 불소계 고분자 바인더 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [67] 예를 들어, 상기 아크릴계 고분자 바인더는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 메틸메타

크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 및 테트라 데실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함할 수 있다.

[68] 예를 들어, 상기 불소계 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[69] 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량(Mw)은 대략 30,000 이상 100,000 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량은 대략 40,000 이상 90,000 이하, 50,000 이상 80,000 이하 또는 60,000 이상 70,000 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량은 대략 50,000 이상 80,000 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량을 조절하여, 코팅 슬러리의 점도가 대략 1000 cps를 초과하지 않도록 하는 범위에서, 상기 무기물 입자들을 결합하여 다공성 코팅층의 다공성 구조를 형성하고 유지할 수 있다.

[70] 상기 고분자 바인더의 중량평균분자량은 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography, PL GPC220, Agilent Technologies)로 측정될 수 있다. 예를 들어, 중량평균분자량은 PL Olexis(Polymer Laboratories 社) 컬럼(컬럼온도는 160°C)에 용매로 TCB(Trichlorobenzene)를 사용하고, 시료의 농도 1.0 mg/mL, 유속 1.0 mL/min, 주입량 200 μ l의 조건에서 Agilent High Temperature RI detector를 이용하여 측정할 수 있다(3차 함수로 보정하며, 기준: Polystyrene).

[71] 상기 무기물 입자와 상기 고분자 바인더는 대략 95:5 내지 70:30의 중량 비율로 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 무기물 입자와 상기 고분자 바인더의 중량비는 약 90:10, 85:15, 80:20 또는 75:25일 수 있다. 상술한 범위로 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 분리막은 전해액에 함침된 상태에서도 접착력을 유지하며 전기화학소자가 작동하는 고온에서도 열 수축율이 저감될 수 있다.

[72] 상기 전기화학소자용 분리막은 대략 100 s/100cc 이상 150 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 분리막의 통기도는 약 110 s/100cc 이상 140 s/100cc 이하 또는 120 s/100cc 이상 130 s/100cc 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 분리막의 통기도는 약 100 s/100cc 이상 120 s/100cc 이하일 수 있다. 분리막의 통기

도가 상술한 범위일 때, 전기화학소자의 출력, 안정성 및 사이클 특성을 확보할 수 있다.

[73] 상기 전기화학소자용 분리막의 두께는 대략 $6\ \mu\text{m}$ 이상 $20\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 코팅층의 두께는 약 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $19\ \mu\text{m}$ 이하, $8\ \mu\text{m}$ 이상 $18\ \mu\text{m}$ 이하, $9\ \mu\text{m}$ 이상 $17\ \mu\text{m}$ 이하, $10\ \mu\text{m}$ 이상 $16\ \mu\text{m}$ 이하, $11\ \mu\text{m}$ 이상 $15\ \mu\text{m}$ 이하 또는 $12\ \mu\text{m}$ 이상 $14\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 예를 들면 상기 분리막의 두께는 약 $10\ \mu\text{m}$ 이상 $16\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 분리막의 두께를 조절하여 전극 사이의 전기적 절연을 달성함과 동시에 전극의 활물질 로딩량을 극대화하여 보다 높은 용량을 갖는 전기화학소자를 제조할 수 있다.

[74]

[75] 본 발명의 다른 일 구체례는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 전술한 구체례의 전기화학소자용 분리막인 것을 제공한다. 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 케이스나 파우치에 삽입하고 밀봉하여 제조할 수 있다. 상기 케이스나 파우치를 밀봉하기 전 전해액을 주입하여 상기 전극 조립체를 상기 전해액으로 함침시킬 수 있다. 상기 케이스나 파우치의 형상은 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다.

[76] 상기 양극 및 상기 음극은 각각의 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질이 도포 및 건조되어 코팅된 것일 수 있다. 상기 집전체는 전기화학소자에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극용 집전체는 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 음극용 집전체는 구리, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체는 금속 박판, 필름, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 등 다양한 형태일 수 있다.

[77] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 양극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.3$), $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta이고, $0.01 \leq x \leq 0.1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$

($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 0.5$) 및 LiMn_2O_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[78] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), Si, SiO_x ($0 < x < 2$), SiC, Si 합금 등의 실리콘계 재료; $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y$

O_z (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0<x≤1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[79] 상기 도전재는, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 탄소나노튜브, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp² 결합 구조를 갖는 것으로, 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 이들 탄소 나노튜브는 분산액의 용도에 따라 적절히 선택될 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.

[80] 상기 바인더 수지로는 전기화학소자의 전극에 통상적으로 사용되는 바인더 수지를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexyl acrylate), 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), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수다.

[81] 상기 전해액은 A⁺B와 같은 구조의 염으로서, A⁺는 Li⁺, Na⁺, K⁺와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B⁻는 PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻

, Br⁻, I⁻, ClO₄⁻, AsF₆⁻, CH₃CO₂⁻, CF₃SO₃⁻, N(CF₃SO₂)₂⁻, C(CF₂SO₂)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 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다.

- [82] 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다. 상기 전지는 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 단위셀을 포함하는 전지 모듈, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지 팩으로 사용될 수 있다. 상기 전지 팩은 각종 전기 기기의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 전기기기로는 컴퓨터, 휴대폰, 파워 툴(power tool) 등의 소형 디바이스와, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등의 중대형 디바이스를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [83] 본 발명의 다른 일 구체례는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 고분자 바인더 및 무기물 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 상기 전기화학소자용 분리막에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 앞선 구체례의 설명으로 같음한다.
- [84] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 고분자 바인더, 무기물 입자 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리를 제조하고, 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하고 건조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 무기물 입자는 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 것일 수 있다.
- [85] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 도포하기 전에, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계는 고온에서 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결합력 저하를 방지하며, 전해질에 의하여 상기 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결합력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [86] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅은 바 코터, 와이어바 코터, 롤 코터, 스프레이 코터, 스핀 코터, 잉크젯 코터, 스크린 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터, 나이프 코터, 슬롯다이 코터, 핫멜트 코터, 콤팩트 코터, 다이렉트 미터링 코터 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 예를 들면 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 코팅 슬러리를 바 코터

또는 슬롯다이 코터를 이용하여 다공성 고분자 기재의 양면에 동시 코팅하는 것일 수 있다.

- [87] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포한 뒤 상기 코팅층을 건조 또는 가열하여 상기 코팅층 중에 포함된 분산매를 증발시키는 것일 수 있다. 상기 분산매 제거는 상기 코팅층 중에 포함된 고분자 바인더는 변형시키지 않으면서, 상기 코팅층 중에 포함된 분산매만을 증발시킬 수 있는 온도로 수행하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매 제거는 상기 코팅층을 미리 정해진 온도로 가열하되, 상기 코팅층 표면의 온도는 60°C를 초과하지 않도록 하는 것일 수 있다. 상기 조건으로 코팅층을 가열하는 경우, 열에너지를 분산매를 가열하여 상변화시키는 데에 먼저 사용되고, 고분자 바인더를 변형시키는 데에는 사용되지 않을 수 있다.

[88]

- [89] 이하에서는, 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[90] 실시예 1

[91] 무기물 입자의 표면 개질

- [92] 상온(25°C)에서 무기물 입자로 Al₂O₃ (입경(D50): 500 nm)을 APTES:CTAB:EtOH:H₂SO₄가 대략 1:0.1:9:0.004의 몰 비율로 혼합된 혼합물에 첨가하고, 60°C에서 90분 동안 반응시킨 뒤 무기물 입자를 분리하여 24 시간 동안 공기 중에서 건조하였다.

- [93] 톨루엔 1200 mL(pH 8.6)에 3번 자리에 아민기가 도입된 쿠마린 10 g을 첨가하여 상기 톨루엔 용매에 대한 쿠마린의 함량이 0.05 w/w%인 쿠마린 용액을 준비하고, 상기 무기물 입자 30 g(무기물 입자 전체 중량 대비 쿠마린의 함량 0.01 중량%)을 첨가한 뒤 상온에서 12 시간 동안 교반하여 상기 쿠마린으로 표면이 개질된 무기물 입자를 수득하였다.

[94] 코팅 슬러리의 준비

- [95] 상온에서 증류수 100 mL에 아크릴계 고분자 바인더(Toyo ink社, CSB130, 고형분 40%, 평균 입경(D50) 177 nm): 카르복실메틸셀룰로오스(지엘캠社, SG-L02): 습윤제(wetting agent)를 8:5:1의 중량 비율로 투입하고, 표면 개질된 무기물 입자 20 g으로 투입하였다(무기물 입자:고분자 바인더의 중량 비율 90:10). 상기 혼합물을 셰이커로 60 분 동안 교반하여 코팅 슬러리를 제조하였다.

[96] 다공성 고분자 기재의 준비

- [97] 다공성 고분자 기재로는 (MI: 0.2 g/10min, T_m: 135°C, 기공도: 45%, 평균 기공크기: 45 nm)이며, 크기 20 cm × 30 cm, 두께 9 μm 인 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.

[98] 분리막의 제조

- [99] 폴리에틸렌 필름에 바 코터를 이용하여 상기 코팅 슬러리를 양면 코팅하여, 각 코팅의 두께가 3 μm인 코팅층을 형성하였다.

[100] 코팅층이 형성된 폴리에틸렌 필름에 저온 풍량을 인가하여, 분산매를 제거하는 과정을 5회 반복하여 전체 두께 15 μm 인 분리막을 제조하였다.

[101] 실시예 2

[102] 무기물 입자의 표면 개질시 톨루엔 용매에 대한 쿠마린의 함량이 0.15 w/w%인 쿠마린 용액을 준비하고, 무기물 입자 1.5 g(무기물 입자 전체 중량 대비 쿠마린의 함량 0.1 중량%)을 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[103] 비교예 1

[104] 표면을 개질하지 않은 무기물 입자를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[105] 비교예 2

[106] 실시예 1에서 사용한 쿠마린이 톨루엔 용매에 1 wt%의 농도로 용해된 용액에 폴리에틸렌 필름을 딥 코팅하고, 상기 필름을 증류수에 침지하여 상전이를 시킨 뒤, 진공 오븐에서 12시간 동안 건조하여, 다공성 코팅층이 형성되지 않은 총 두께 12 μm 인 분리막을 제조하였다.

[107] 비교예 3

[108] 무기물 입자의 표면 개질시 톨루엔 용매에 대한 쿠마린의 함량이 약 0.3 w/w%인 쿠마린 용액을 준비하고, 무기물 입자 1 g(무기물 입자 전체 중량 대비 쿠마린의 함량 30%)을 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[109]

[110] 실험예 1. 무기물 입자의 전이금속 흡착능 확인

[111] 실시예 및 비교예에서 제조한 무기물 입자 또는 표면 개질된 무기물 입자의 전이금속 흡착능을 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.

[112] 상온에서 디메틸카보네이트(DMC)에 전이금속으로 니켈 및 망간을 각각 포화되는 양(2000 ppm)으로 용해시켜 흡착 평가 용액을 제조하였다. 상기 흡착 평가 용액 15 g에 각 무기물 입자 1 g씩을 투입한 뒤, 셰이커로 12시간 동안 교반하고 원심분리기를 이용하여 무기물 입자를 회수하였다. 이후 상기 흡착 평가 용액을 ICP-OES(Thermo Fisher)를 이용하여 유도 결합 플라즈마 질량분석(ICP-MS)하여, 상기 용액에 남아 있는 전이금속 이온의 농도를 확인하여 무기물 입자가 흡착한 전이금속 이온의 양을 도출하였다.

[113] [표1]

구분	무기물 입자 개질 여부	무기물 입자의 개질 정도 (무기물 입자 중량에 대한	전이금속 이온 흡착량 (ppm)	
			Ni	Mn

		쿠마린계 화합 물의 중량%)		
비교예 1	×	0	50	5
실시예 1	○	0.01	900	1500
실시예 2	○	0.1	2000	2000
비교예 3	○	30	2000	2000

[114]

[115] 비교예 1의 무기물 입자는 표면 개질을 하지 않아 전이금속 이온에 대한 유의미한 흡착능을 나타내지 못하였다. 실시예 1, 2에서는 무기물 입자의 표면 개질 정도가 증가함에 따라 전이금속 이온의 흡착능이 증가하되, 무기물 입자 전체 중량에 대한 쿠마린계 화합물의 함량이 0.1 중량%이 되면 포화된 전해액에서 전이금속 이온의 흡착 처리가 가능한 것으로 확인하였다.

[116]

[117] **실험예 2. 분리막의 물성 확인**

[118] 실시예 및 비교예에서 제조한 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 2에 나타내었다.

[119] 통기도 측정

[120] 통기도는 Gurley densometer(Gurley사, 4110N)를 이용하여 약 100 cc의 공기가 직경 28.6 mm, 면적 645 mm²의 분리막을 투과하는 데에 걸리는 시간을 측정하였다.

[121] 셀의 성능 유지율 측정

[122] 리튬 망간계 복합 산화물(LiMnO₂) : 도전재(Denka black) : 바인더(PVdF)의 양이 95:2.5:2.5의 중량비가 되도록 계량한 후 N-메틸피롤리돈(NMP)에 넣고 믹싱(mixing)하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 상기 양극 활물질 슬러리를 200 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[123] 음극으로는 두께 200 μm의 Li 금속판을 사용하고, 실시예 또는 비교예의 분리막을 사이에 두고 양극과 음극을 적층한 뒤 알루미늄 파우치에 삽입하였다.

[124] 상기 알루미늄 파우치에 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)가 3/7의 중량 비율로 혼합된 용매에, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 3 mol, 프록산설통(PS) 1.5 mol, 에틸렌설페이트(ESa) 1 mol 및 리튬염 LiPF₆ 1mol을 포함하는 전해액을 1 g 주입하고 파우치를 실링하여 셀을 제조하였다.

[125] 제조된 셀을 25°C 챔버에서, 3.0 V 에서 4.4 V 전압 영역에서 0.1 C으로 1회 충방전하고, 0.33 C 충전과 0.33 C 방전을 400 회 반복하면서 성능 유지율을 확인하였다. 상기 성능 유지율은 최초 방전 용량 대비 400 회 사이클 반복 후 방전 용량의 비율을 계산하였다.

[126] 또한, 상기 400회 사이클 전 후의 저항을 측정하여, 저항 증가율을 확인하였다.

[127] 가스 발생량 측정

[128] 상기 400회 사이클 반복을 거친 셀을 피어싱(piercing)하여 셀 내부의 가스를 포집한 뒤, 불꽃 이온화 검출기(FID)와 열전도 검출기(TCD)를 사용하여 상기 가스 중에 포함된 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 및 에탄의 양을 정량하였다.

[129] [표2]

구분	분리막의 두께 (μm)	분리막의 통기도 (s/100cc)	400 사이클 후 셀 성능 유지율 (%)	400 사이클 후 저항 증가율 (%)	가스 발생량(μl)			
					CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₄
비교예 1	15	112	76	29	118	137	44	< 5
비교예 2	12	86	56	15	154	183	49	< 5
실시예 1	15	118	89	11	73	48	21	< 5
실시예 2	15	119	88	10	71	50	20	< 5
비교예 3	15	126	86	11	70	53	22	< 5

[130]

[131] 이상에서는 본 발명 다양한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 다공성 고분자 기재; 및
 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하고,
 상기 다공성 코팅층은 쿠마린 및 이의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화합물로 표면이 개질된 무기물 입자, 및 고분자 바인더를 포함하는 것인 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 화합물은 상기 쿠마린의 4번 자리를 통해 상기 무기물 입자와 결합되는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 화합물은 상기 쿠마린의 7번 자리를 통해 상기 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 라디칼을 제거하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 화합물은 상기 전기화학소자의 충방전 과정에서 생성되는 전이금속 이온을 흡착할 수 있는 작용기를 포함하며,
 상기 작용기는,
 히드록시기, 알데히드기, 카르복시기, 니트로기, 카보닐기, 에테르기, 에스테르기, 아민기, 페놀기, 벤조일기, 피리딘기 및 포스핀기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
 상기 작용기는 상기 쿠마린의 3번 자리에 위치하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 분리막은,
 상기 무기물 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 화합물을 0.01 내지 1.5 중량%로 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 무기물 입자와 상기 고분자 바인더는 95:5 내지 70:30의 중량 비율로 포함되는 것인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 양면에 형성되는 것이고,
 상기 분리막의 두께는 6 μm 내지 20 μm 인, 전기화학소자용 분리막.
- [청구항 9] 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서,
 상기 분리막은 제1항에 따른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자.

- [청구항 10] 제9항에 있어서,
 상기 양극은,
 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$
 ($0.01 \leq x \leq 0.3$), $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta이고,
 $0.01 \leq x \leq 0.1$), $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$
 ($0 < x < 0.5$) 및 LiMn_2O_4 로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 양극
 활물질을 포함하는 것인, 전기화학소자.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/095045

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/446(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 50/431(2021.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 50/403(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), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 쿠마린 (coumarin), 분리막 (separate membrane), 이차전지 (secondary battery)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0041774 A (LG CHEM, LTD.) 01 April 2022 (2022-04-01) See abstract; and claim 1.	1-10
A	WO 2014-183656 A1 (SHENZHEN BYD AUTO R&D COMPANY LIMITED et al.) 20 November 2014 (2014-11-20) See entire document.	1-10
A	KR 10-2015-0073615 A (NEUROELICIT CO., LTD.) 01 July 2015 (2015-07-01) See entire document.	1-10
A	LEE, H. S. et al. Multifaceted excited state dynamics of coumarin dyes anchored on Al ₂ O ₃ film. <i>Molecules</i> . 2022, vol. 28, 111, pp. 1-12. See entire document.	1-10
A	ZHANG, H. et al. Amino-functionalized Al ₂ O ₃ particles coating separator with excellent lithium-ion transport properties for high-power density lithium-ion batteries. <i>Advanced engineering materials</i> . 2020, vol. 22, 1901545, pp. 1-7. See entire document.	1-10
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 07 May 2024		Date of mailing of the international search report 07 May 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/KR2024/095045

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0041774 A	01 April 2022	CN 116210121 A	02 June 2023
		EP 4207469 A1	05 July 2023
		JP 2023-544010 A	19 October 2023
		US 2023-0344080 A1	26 October 2023
		WO 2022-065960 A1	31 March 2022
WO 2014-183656 A1	20 November 2014	CN 104157810 A	19 November 2014
		CN 104157810 B	08 February 2017
KR 10-2015-0073615 A	01 July 2015	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/489(2021.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/431(2021.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 50/403(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 내부검색 시스템), STN (Registry, Caplus), Google & 키워드: 쿠마린 (coumarin), 분리막 (separate membrane), 이차전지 (secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2022-0041774 A (주식회사 엔지화학) 2022.04.01 요약; 청구항 1	1-10
A	WO 2014-183656 A1 (SHENZHEN BYD AUTO R&D COMPANY LIMITED 등) 2014.11.20 전문	1-10
A	KR 10-2015-0073615 A (뉴로엔리짓 주식회사) 2015.07.01 전문	1-10
A	LEE, H. S. 등, "Multifaceted excited state dynamics of coumarin dyes anchored on Al2O3 film", Molecules, 2022, 28권, 111, 페이지 1-12 전문	1-10
A	ZHANG, H. 등, "Amino-functionalized Al2O3 particles coating separator with excellent lithium-ion transport properties for high-power density lithium-ion batteries", Advanced engineering materials, 2020, 22권, 1901545, 페이지 1-7 전문	1-10
<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 "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		
국제조사의 실제 완료일 2024년05월07일 (07.05.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년05월07일 (07.05.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0041774 A	2022/04/01	CN 116210121 A	2023/06/02
		EP 4207469 A1	2023/07/05
		JP 2023-544010 A	2023/10/19
		US 2023-0344080 A1	2023/10/26
		WO 2022-065960 A1	2022/03/31
WO 2014-183656 A1	2014/11/20	CN 104157810 A	2014/11/19
		CN 104157810 B	2017/02/08
KR 10-2015-0073615 A	2015/07/01	없음	