

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 10월 6일 (06.10.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/159658 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 2/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003270
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 30일 (30.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0044449 2015년 3월 30일 (30.03.2015) KR
10-2016-0037844 2016년 3월 29일 (29.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 박종필 (PARK, Jong-Pil); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong-Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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.

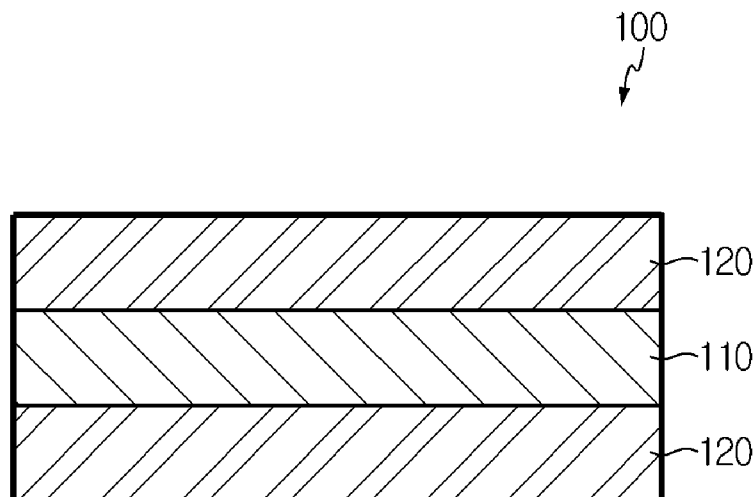
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, 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 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: CELLULOSE-BASED MULTILAYER SEPARATION MEMBRANE

(54) 발명의 명칭: 셀룰로오스계 다층 분리막



(57) Abstract: The present invention relates to a separation membrane for a secondary battery which is capable of improving a shut-down function of a cellulose-based multilayer separation membrane physically having high strength, and provides a separation membrane for a secondary battery comprising: a base layer formed of cellulose-based nanofibers and polyethylene nanoparticles; and a resin layer formed on one surface or both surfaces of the base layer, and formed of a polyolefin resin.

(57) 요약서: 본 발명은 물리적으로 높은 강도를 갖는 셀룰로오스 계열의 분리막의 섀다운 기능을 개선할 수 있는 이차 전지용 분리막에 관한 것으로, 셀룰로오스계 나노섬유 및 폴리에틸렌 나노입자로 이루어진 기재층 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 형성되며, 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 구비하는 이차 전지용 분리막을 제공한다.



WO 2016/159658 A1

명세서

발명의 명칭: 셀룰로오스계 다층 분리막

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 분리막에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 섀트다운 기능이 개선된 이차전지용 분리막에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2015년 3월 30일에 출원된 한국출원 제10-2015-0044449호 및 2016년 03월 29일에 출원된 한국출원 제10-2016-0037844호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 최근에는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로서 이차전지의 사용이 실현화되고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 이차전지에 대해 많은 연구가 행해지고 있고, 특히, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.
- [6] 리튬 이차전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성되며, 이 중에서 분리막의 요구 특성은 양극과 음극을 분리하여 전기적으로 절연시키면서도 높은 기공도(porosity)를 바탕으로 리튬 이온의 투과도(permeability, 통기도)를 높여 이온전도도를 높이는 것이다. 일반적으로 사용되고 있는 분리막은 크게 폴리올레핀 계열의 물질을 사용하거나, 셀룰로오스를 이용할 수 있다. 폴리올레핀계 고분자 기체는 기공 형성에 유리하고 내화학적, 기계적 물성 및 열적 특성이 우수한 반면, 고온에서 열수축이 심하며, 물리적으로도 취약하다. 셀룰로오스 기체는 물리적으로 높은 강도를 갖는 분리막으로 제조할 수 있으나, 비정상적인 작동환경에서 전류를 차단하는 작용을 할 수가 없는 문제점을 갖는다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술을 인식하여 안출된 것으로서, 물리적으로 높은 강도를 갖는 셀룰로오스 계열의 분리막의 섯다운 기능을 개선할 수 있는 이차전지용 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 기술적 과제를 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차 전지용 분리막은 셀룰로오스계 나노섬유 및 폴리에틸렌 나노입자를 포함하는 기재층 및
- [9] 상기 기재층의 일면 또는 양면에 형성되며, 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 구비한다.
- [10] 바람직하게는, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [11] 상기 폴리에틸렌 나노입자는 80 내지 100°C의 용점을 가지며, 상기 폴리올레핀 수지는 100 내지 140 °C의 용점을 가질 수 있다.
- [12] 바람직하게는, 상기 수지층은 무기물 입자 및 고분자 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [13] 상기 수지층은 라미네이션 방식으로 적층될 수 있다.
- [14] 상기 수지층의 두께는 3 내지 20 μm 이고, 상기 기재층의 두께는 5 내지 20 μm 일 수 있다.
- [15] 바람직하게는, 상기 셀룰로오스계 나노섬유는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 및 셀룰로오스 부틸레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종으로 이루어진 것일 수 있다.
- [16] 바람직하게는, 상기 셀룰로오스계 나노섬유의 직경은 10 nm 내지 500 nm이고, 길이는 1 μm 내지 10 mm이며, 상기 폴리에틸렌 나노입자는 50 nm 내지 500 nm의 입자크기를 가질 수 있다.
- [17] 바람직하게는, 상기 셀룰로오스계 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자는 7:3 내지 9:1의 중량비로 포함될 수 있다.
- [18] 또한, 본 발명에 따른 이차 전지용 분리막의 제조방법은, 셀룰로오스 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자를 용매에 분산시킨 혼합물을 이용하여, 시트를 제조하는 단계; 상기 혼합물의 용매를 제거하여 다공성의 기재층을 제조하는 단계; 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 라미네이션 방식으로 적층시키는 단계;를 포함한다.
- [19] 바람직하게는, 상기 용매는 기공형성용 수지에 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 아세톤, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1 종이상을 첨가한 것일 수 있다.
- [20] 바람직하게는, 상기 기공형성용 수지는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐탈콜 및 폴리비닐프로필렌로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 분리막은 물리적인 강도가 높아 안전성이 뛰어나며, 섀다운 기능이 개선되어 높은 안전성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 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.
- [23] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 분리막의 단면구조를 개략적으로 도시한 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [24] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [25]
- [26] 종래의 셀룰로오스 기재로 이루어진 분리막은 물리적으로 높은 강도는 높은 반면, 비정상적인 작동환경에서 전류를 차단하는 작용을 할 수가 없는 문제점이 있었다.
- [27] 본 발명은 셀룰로오스계 나노섬유를 포함하는 기재층의 적어도 일면에 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 구비함으로써, 섀다운 기능을 제공할 수 있으며, 셀룰로오스계 나노섬유를 포함하는 기재층에, 상대적으로 용점이 낮은 폴리에틸렌 나노입자를 포함함으로써, 섀다운 특성을 보다 개선할 수 있다.
- [28]
- [29] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 분리막의 단면구조를 개략적으로 도시한 도면이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 양태에 따른, 이차전지용 분리막(100)은, 셀룰로오스계 나노섬유 및 폴리에틸렌 나노입자를 포함하는 기재층(110); 및 상기 기재층의 양면에 형성된 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층(120)을 구비한다.
- [30] 상기 기재층에 포함되는 폴리에틸렌 나노입자는 80 내지 100°C의 용점을 가지며, 50 nm 내지 500 nm의 입자크기를 가질 수 있다. 상기 폴리에틸렌 나노입자는 통상의 폴리에틸렌과는 달리 상대적으로 낮은 범위의 용점을 가짐으로써, 셀룰로오스 기재를 포함하는 분리막의 섀다운 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 폴리에틸렌 나노입자는 500 g/mole 내지 900 g/mole의 평균 분자량을 가질 수 있다.
- [31] 상기 폴리에틸렌 나노입자는 이하 제조예를 예를 들어 상술하나, 이에

한정되는 것은 아니다.

- [32] 1. 실온에서 100ml의 증류수에 Ni-메틸 복합물($\text{Me}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$)을 첨가하였고, 상기 혼합물을 2분동안 교반하여, 균일한 용액을 제조하였다.
- [33] 2. 상기 용액을 40 bar의 압력으로 압력이 가해지는 반응기에 넣고, 교반 하에서, 일정량의 에틸렌을 지속적으로 주입하였다.
- [34] 3. 적정 반응시간 후에, 반응기를 개방하여, 글래스울 플러그를 통해 분산물을 수득하였다.
- [35] 4. 수득한 분산물을 메탄올을 이용하여 3회 세척하였으며, 50°C의 진공 조건에서 건조시켜 폴리에틸렌 나노입자를 제조하였다.
- [36] 상기 폴리에틸렌 나노입자는 Ni 촉매를 이용하여, 나노입자의 형태로 제조될 수 있으며, 산화철입자와 함께 PE magnetic 복합 입자의 형태로 제조한 뒤, 산처리를 통해 금속성분을 제거하는 방법을 통해 제조될 수 있다.
- [37] 상기 셀룰로오스계 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자는 7:3 내지 9:1의 중량비로 포함될 수 있다. 상기 중량비를 만족하는 경우, 셀룰로오스 나노섬유 간의 결합을 방해하지 않고, 분리막으로 용이하게 제조할 수 있으며, 적정 수준의 섫다운 특성을 제공할 수 있다.
- [38] 상기 수지층은 필름형태로 제조되어 라미네이션 방식으로 기재층의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다. 일반적인 코팅 방식의 경우, 고분자 수지를 용제에 녹여서 도포하는 방식을 사용하며, 공정이 길어지고, 생산성이 낮은 문제점을 갖는다. 본 발명에 따른, 수지층은 필름형태로 제조되어 라미네이션 방식으로 적층되는 것으로 용제를 사용할 필요가 없어 공정을 간소화 시킬 수 있다. 또한, 수지층을 따로 제조하므로, 수지층의 두께, 다공도, 조성 등 특성을 용이하게 조절할 수 있다.
- [39] 상기 수지층의 두께는 3 내지 20 μm 일 수 있으며, 상기 기재층의 두께는 5 내지 20 μm 일 수 있다.
- [40] 상기 수지층은 섫다운 기능을 제공하는 것으로, 상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 폴리에틸렌은 저밀도 폴리에틸렌(LDPE)일 수 있다. 또한 바람직하게는 상기 폴리올레핀 수지는 100 ~ 140°C의 융점을 갖는 것을 사용할 수 있다.
- [41]
- [42] 또한, 상기 수지층은 무기물 입자 및 고분자 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [43] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0 내지 약 5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다.

- [44] 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [45] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 약 5 이상, 예컨대 약 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 유전율 상수가 약 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , 보헤마이트 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [46] 특히, 전술한 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT), $\text{PB}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) 및 하프니아(HfO_2)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 약 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [47] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 상기 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($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O}$ - $9\text{Al}_2\text{O}_3$ - 38TiO_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.
- [48] 상기 고분자 바인더는 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌-코-비닐아세테이트(polyethyleneco-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로스 아세테이트부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로스 아세테이트

프로피오네이트(cellulose acetate propionate),
 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan),
 시아노에틸폴리비닐알코올(cyanoethylpolyvinylalcohol),
 시아노에틸셀룰로스(cyanoethylcellulose),
 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카복실 메틸
 셀룰로스(carboxyl methyl cellulose), 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔
 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 등을
 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 제한되는
 것은 아니다.

[49]

[50] 상기 셀룰로오스계 나노섬유는 에틸셀룰로스(Ethylcellulose),
 메틸셀룰로스(Methylcellulose), 하이드록시프로필 셀룰로스(Hydroxypropyl
 cellulose), 하이드록시에틸셀룰로스(Hydroxyethyl cellulose), 하이드록시프로필
 메틸 셀룰로스(Hydroxypropyl methyl cellulose), 하이드록시에틸 메틸
 셀룰로스(Hydroxyethyl methyl cellulose), 카르복시메틸 셀룰로스(Carboxymethyl
 cellulose), 셀룰로스 아세테이트(Cellulose acetate), 셀룰로스
 트리아세테이트(Cellulose triacetate), 셀룰로스 아세테이트 프탈레이트(Cellulose
 acetate phthalate), 니트로셀룰로스(Nitrocellulose), 셀룰로스아세테이트
 부틸레이트, 셀룰로스아세테이트 프로피오네이트 및 그들의 암모늄 혹은
 염(salt)중에서 선택된 어느 하나 이상으로 이루어질 수 있다.

[51] 상기 셀룰로오스계 나노섬유의 직경은 10 내지 500 nm이고, 길이는 1 μm 내지
 10 mm일 수 있다.

[52]

[53] 또한, 본 발명의 다른 측면에 따라, 전술한 이차 전지용 분리막의 제조방법으로,
 셀룰로오스 나노섬유 및 폴리에틸렌 나노입자를 용매에 분산시킨 혼합물을
 이용하여, 시트를 제조하는 단계; 상기 시트의 용매를 제거하여 다공성의
 기재층을 제조하는 단계; 및 상기 기재층의 일면 또는 양면에 폴리올레핀 수지로
 이루어진 수지층을 라미네이션 방식으로 적층시키는 단계;를 포함하는, 이차
 전지용 분리막의 제조방법이 제공된다.

[54] 상기 혼합물에 포함되는 셀룰로오스 나노 섬유와 용매의 혼합비를
 조절함으로써, 기재층의 공극률 및 두께를 용이하게 조절할 수 있다.
 바람직하게는, 상기 셀룰로오스 나노 섬유와 용매는 6:4 내지 8:2의 중량비로
 포함될 수 있다.

[55] 상기 용매는 기공형성용 수지는 셀룰로오스 나노섬유들을 결합시키고,
 기재층의 다공성 구조를 형성하기 기공형성용 수지를 포함하며, 물, 메틸알코올,
 에틸알코올, 프로필알코올, 아세톤, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및
 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 더 포함할 수 있다. 상기
 기공형성용 수지는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐탈콜 및 폴리비닐프로필렌로

이루어진 균에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [56] 구체적으로, 시트를 제조하는 공정은, 셀룰로오스 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자를 용매에 분산시킨 혼합물을 호모지나이저(homogenizer)에 통과시켜 현탁액을 제조하고, 이를 감압하여 시트형태로 제조할 수 있다. 제조된 시트는 셀룰로오스 섬유들 간의 강한 수소 결합을 통해 높은 인장강도를 나타낸다. 호모지나이저를 통과하는 횟수는 5 내지 20 사이클일 수 있다. 이후 감압을 통해, 셀룰로오스 섬유가 균일하게 배열되어 다공성 구조의 시트로 형성된다.
- [57] 감압을 통한 다공성 구조의 시트는 잔여 기공형성용 수지를 제거하기 위해, 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 아세톤, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 톨루엔으로 이루어진 균에서 선택된 1종 이상을 이용하여 세척단계를 거칠 수 있다. 이후 기공형성용 수지가 제거된, 시트를 건조과정을 통해, 상기 시트의 용매를 제거하여 다공성 구조의 기재층을 제조한다.
- [58] 시트를 건조하는 과정은 40°C 내지 80°C 온도에서, 1 시간 내지 30 시간 동안 공기 또는 비활성기체, 진공 환경에서 진행할 수 있다. 예를 들어, 시트를 건조하는 과정은 50 내지 70°C 온도에서, 20 내지 30 시간 동안 공기중에서 진행할 수 있다. 건조과정을 통해 용매를 제거하고, 용매가 제거된 부분은 공극을 형성하게 된다. 상기 시트를 건조하는 과정은 감압 여과장치를 사용하여 탈수 건조하는 과정을 포함할 수 있으며, 상기 방법으로 제한되는 것은 아니다.
- [59] 또한, 상기 수지층을 상기 기재층의 양면에 적층시키는 경우, 각각 다른 수지층을 사용할 수 있다. 따라서, 섀터된 기능이 개선된 수지층과 통기도가 개선된 수지층을 사용하여, 양면의 특성이 다른 분리막을 제조할 수 있다.
- [60]
- [61] 본 발명의 다른 측면에 따라, 양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 전술된 분리막을 포함하는 전기화학 소자를 제조할 수 있다. 본 발명의 전기화학 소자는 전기화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예로는 모든 종류의 일차전지, 이차전지, 연료전지, 태양전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 이차전지 중에서 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- [62] 양극, 음극 등은 당해 분야에 공지되어 있는 공정 및/또는 방법에 의해 용이하게 제조될 수 있다.
- [63] 구체적으로, 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 결합제의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.
- [64] 양극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 양극 활물질을 양극 전류집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 양극 활물질로는 종래 전기화학 소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극 활물질이 사용 가능하며, 비제한적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$,

$0 < b < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기서, $0 \leq Y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기서, $0 < Z < 2$), LiCoPO_4 , LiFePO_4 및 이들의 혼합물 등이 있다. 또한, 양극 전류집전체로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등을 사용할 수 있다.

- [65] 음극은 당업계에서 알려진 통상적인 방법에 따라 음극 활물질을 음극 전류집전체에 결합시킨 형태로 제조된다. 이때, 음극 활물질은 예컨대 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$)의 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 , Bi_2O_5 등의 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni계 재료 등을 사용할 수 있다. 한편, 음극 전류집전체로는 스테인레스강, 니켈, 구리, 티탄 또는 이들의 합금 등을 사용할 수 있다.
- [66] 또한, 상기 전극과 분리막 사이에 삽입될 수 있는 전해질은 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^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 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.
- [67] 상기 전해질의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다.
- [68] 본 발명의 분리막을 전지에 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [69]
- [70] 한편, 본 명세서에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 셀룰로오스계 나노섬유 및 폴리에틸렌 나노입자를 포함하는 기재층 및
상기 기재층의 일면 또는 양면에 형성되며, 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 구비하는 이차 전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 폴리올레핀 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 폴리에틸렌 나노입자는 80 내지 100°C의 용점을 가지며, 상기 폴리올레핀 수지는 100 내지 140 °C의 용점을 갖는 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 수지층은 무기물 입자 및 고분자 바인더를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 수지층은 라미네이션 방식으로 적층된 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 수지층의 두께는 3 내지 20 μm 이고, 상기 기재층의 두께는 5 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 나노섬유는 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트 및 셀룰로오스 부틸레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종으로 이루어진 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 나노섬유의 직경은 10 nm 내지 500 nm이고, 길이는 1 μm 내지 10 mm이며, 상기 폴리에틸렌 나노입자는 50 nm 내지 500 nm의 입자크기를 갖는 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스계 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자는 7:3 내지 9:1의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막.
- [청구항 10] 셀룰로오스 나노섬유와 폴리에틸렌 나노입자를 용매에 분산시킨 혼합물을 이용하여, 시트를 제조하는 단계;

상기 혼합물의 용매를 제거하여 다공성의 기재층을 제조하는 단계; 및

상기 기재층의 일면 또는 양면에 폴리올레핀 수지로 이루어진 수지층을 라미네이션 방식으로 적층시키는 단계;를 포함하는, 이차 전지용 분리막의 제조방법.

[청구항 11]

제10항에 있어서,

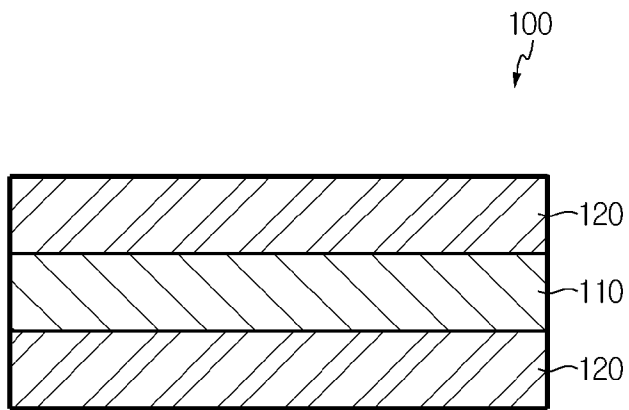
상기 용매는 기공형성용 수지에 물, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올, 아세톤, 에틸아세테이트, 메틸에틸케톤 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 첨가한 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막의 제조방법.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

상기 기공형성용 수지는 폴리에틸렌글리콜, 폴리비닐탈콜 및 폴리비닐프로필렌로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 이차 전지용 분리막의 제조방법.

[Fig. 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003270**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/05(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 10/0525; D04H 1/4382; B32B 27/32; H01M 10/02; C08J 9/26; C08J 5/22; H01M 2/14

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: cellulose, polyethylene, nano, polyolefin, melting point, lamination

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0109257 A (SAMSUNG ELECTRO-MECHANICS CO., LTD.) 08 October 2012 See abstract; paragraphs [0031]-[0035], [0040]-[0061], [0078]; claims 1-4 and 9-11; and figure 1.	1-12
Y	KR 10-2014-0085728 A (UPEX-CHEM.) 08 July 2014 See abstract; paragraphs [0011]-[0014]; and claims 1-3.	1-12
Y	KR 10-1040572 B1 (REPUBLIC OF KOREA) 16 June 2011 See abstract; paragraphs [0022]-[0029]; and claims 1-3.	10-12
A	KR 10-2014-0078966 A (FIBRANE. CO., LTD.) 26 June 2014 See abstract; paragraphs [0010]-[0021]; and claim 1.	1-12
A	KR 10-2014-0146094 A (DIC CORPORATION) 24 December 2014 See abstract; paragraphs [0016]-[0051]; and claims 1-4.	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

02 AUGUST 2016 (02.08.2016)

Date of mailing of the international search report

03 AUGUST 2016 (03.08.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003270

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0109257 A	08/10/2012	JP 2012-209234 A KR 10-1301446 B1 US 2011-236744 A1 US 2013-300033 A1	25/10/2012 28/08/2013 29/09/2011 14/11/2013
KR 10-2014-0085728 A	08/07/2014	KR 10-1433010 B1	27/08/2014
KR 10-1040572 B1	16/06/2011	CN 103270639 A EP 2629355 A1 JP 2013-542069 A JP 5612217 B2 US 2013-0251890 A1 WO 2012-050277 A1	28/08/2013 21/08/2013 21/11/2013 22/10/2014 26/09/2013 19/04/2012
KR 10-2014-0078966 A	26/06/2014	KR 10-1490883 B1 KR 10-1490890 B1 WO 2014-073750 A1	09/02/2015 06/02/2015 15/05/2014
KR 10-2014-0146094 A	24/12/2014	CN 104508027 A JP 5590430 B2 US 2015-0171395 A1 WO 2014-017335 A1	08/04/2015 17/09/2014 18/06/2015 30/01/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 2/14(2006.01)i, H01M 10/05(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 2/16; H01M 10/0525; D04H 1/4382; B32B 27/32; H01M 10/02; C08J 9/26; C08J 5/22; H01M 2/14

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 셀룰로오스, 폴리에틸렌, 나노, 폴리올레핀, 음점, 라미네이션

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0109257 A (삼성전기주식회사) 2012.10.08 요약; 단락 [0031]-[0035], [0040]-[0061], [0078]; 청구항 1-4 및 9-11; 및 도면 1 참조.	1-12
Y	KR 10-2014-0085728 A (유펙스캠(주)) 2014.07.08 요약; 단락 [0011]-[0014]; 및 청구항 1-3 참조.	1-12
Y	KR 10-1040572 B1 (대한민국) 2011.06.16 요약; 단락 [0022]-[0029]; 및 청구항 1-3 참조.	10-12
A	KR 10-2014-0078966 A ((주) 파이프라인) 2014.06.26 요약; 단락 [0010]-[0021]; 및 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-2014-0146094 A (다아이씨 가부시끼가이샤) 2014.12.24 요약; 단락 [0016]-[0051]; 및 청구항 1-4 참조.	1-12

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 02일 (02.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 03일 (03.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

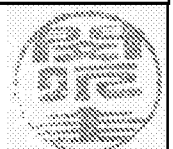
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0109257 A	2012/10/08	JP 2012-209234 A KR 10-1301446 B1 US 2011-236744 A1 US 2013-300033 A1	2012/10/25 2013/08/28 2011/09/29 2013/11/14
KR 10-2014-0085728 A	2014/07/08	KR 10-1433010 B1	2014/08/27
KR 10-1040572 B1	2011/06/16	CN 103270639 A EP 2629355 A1 JP 2013-542069 A JP 5612217 B2 US 2013-0251890 A1 WO 2012-050277 A1	2013/08/28 2013/08/21 2013/11/21 2014/10/22 2013/09/26 2012/04/19
KR 10-2014-0078966 A	2014/06/26	KR 10-1490883 B1 KR 10-1490890 B1 WO 2014-073750 A1	2015/02/09 2015/02/06 2014/05/15
KR 10-2014-0146094 A	2014/12/24	CN 104508027 A JP 5590430 B2 US 2015-0171395 A1 WO 2014-017335 A1	2015/04/08 2014/09/17 2015/06/18 2014/01/30