



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0033028
 (43) 공개일자 2019년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *B01D 67/00* (2006.01)
B01D 71/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
B01D 67/0079 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2018-0112453
 (22) 출원일자 2018년09월19일
 심사청구일자 2018년09월19일
 (30) 우선권주장
 1020170121024 2017년09월20일 대한민국(KR)

(71) 출원인
더블유스코프코리아 주식회사
 충청북도 청주시 청원구 오창읍 과학산업4로 106
 (72) 발명자
최광호
 충청북도 청주시 흥덕구 옥산면 가락길 60, 105동 603호 (흥덕코오롱하늘채아파트)
이기용
 충청북도 청주시 청원구 오창읍 2산단로 125, 601동 1204호 (충북오창사랑으로부영6단지)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인 하나

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **부직포 필름이 합지된 무기 코팅 다공성 분리막 및 그 제조방법**

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는, 다공성 원단; 상기 다공성 원단의 적어도 일면에 위치하는 무기물 코팅층; 및 상기 무기물 코팅층의 표면에 위치하는 부직포 필름을 포함하는 다공성 분리막 및 그 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B01D 71/00 (2013.01)

H01M 2/162 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

B01D 2325/02 (2013.01)

(72) 발명자

연대용

대전광역시 동구 동부로 55-58, 601동 505호 (관암
동, 주공아파트6단지)

김우진

서울특별시 은평구 불광로18길 21-5, 501호 (불광
동, 삼우빌리지)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 원단;

상기 다공성 원단의 적어도 일면에 위치하는 무기물 코팅층; 및

상기 무기물 코팅층의 표면에 위치하는 부직포 필름을 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 원단은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진, 다공성 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 원단의 두께는 1~100 μ m인, 다공성 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 원단의 기공률은 30~80부피%인, 다공성 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기물 코팅층은 무기 입자 및 바인더를 포함하는, 다공성 분리막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 무기 입자는 SiO₂, Al(OH)₃, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, Al₂O₃, SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BPO₆ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 다공성 분리막.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 다공성 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 부직포 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진, 다공성 분리막.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 부직포 필름의 두께는 10~100 μ m인, 다공성 분리막.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 분리막의 두께는 20~120 μ m이고, 130 $^{\circ}$ C에서 폭 방향(transverse direction, TD) 열수축률은 1% 미만인, 다공성 분리막.

청구항 11

- (a) 무기 입자 및 바인더를 포함하는 코팅 슬러리를 다공성 원단의 적어도 일면에 도포하는 단계; 및
- (b) 상기 코팅 슬러리 상에 부직포 필름을 합지하고 건조조에 투입하는 단계;를 포함하는, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 다공성 원단은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 다공성 원단의 두께는 1~100 μ m인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 다공성 원단의 기공률은 30~80부피%인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 무기 입자는 SiO₂, AlOOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, Al₂O₃, SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BPO₆ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트,

폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 17

제11항에 있어서,
상기 코팅 슬러리는 고형분의 함량이 10~50중량%인 수계 코팅 슬러리인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 18

제11항에 있어서,
상기 부직포 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어진, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 19

제11항에 있어서,
상기 부직포 필름의 두께는 10~100 μ m인, 다공성 분리막의 제조방법.

청구항 20

제11항에 있어서,
상기 (b) 단계에서 상기 합지는 상기 부직포 필름을 5~30gf의 힘으로 가압하여 이루어지는, 다공성 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부직포 필름이 합지된 무기 코팅 다공성 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이차전지는 스마트폰, 노트북, 태블릿 PC 등 소형화, 경량화가 요구되는 각종 전기 제품들의 전원으로 널리 이용되고 있으며, 스마트 그리드, 전기 자동차용 중대형 배터리에 이르기까지 그 적용 분야가 확대됨에 따라, 용량이 크고, 수명이 길며, 안정성이 높은 리튬이차전지의 개발이 요구되고 있다.

[0003] 특히, 양극과 음극을 분리시켜 내부 단락(internal short)을 방지하고 충전, 방전 과정에서 리튬 이온의 이동을 원활하게 하는 미세기공이 형성된 분리막(separator)에 대한 연구개발이 활발하다.

[0004] 이러한 분리막의 대표적인 소재로는 폴리올레핀 계열의 폴리에틸렌이나 폴리프로필렌 등이 사용된다. 소형 전지에서 중대형 전지로 시장이 확장되면서 분리막에 요구되는 특성이 상향되었고, 이를 충족시키기 위해 현재 무기 입자를 분리막의 일면 또는 양면에 코팅한 분리막이 주를 이루고 있다.

[0005] 관련하여, 한국공개특허 제10-2011-0101768호, 제2010-0028009호, 제10-2011-0035847호 등은 폴리올레핀 계열의 다공성 분리막 원단의 일면 또는 양면에 무기 입자를 코팅하여 고온에서의 내열성을 높이고, 무기 입자에 친수성을 부여하여 분리막과 전해질 간의 친화력을 개선할 수 있음을 개시한다.

[0006] 한편, 리튬이차전지에서 분리막은 전극 사이에 위치하여 두 전극의 물리적 접촉을 차단하는 역할을 한다. 다만, 선행기술에 개시된 분리막은 금속 성분으로 구성된 전극 표면의 거칠기에 직접 접촉하므로 스크래치, 핀홀 등과 같은 손상이 불가피하게 발생할 수 있고, 이러한 손상은 전지 조립 간 불량률 유발하고, 자가방전, 쇼트현상 등을 유발하여 전지의 성능을 저하시키는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은 전극의 거친 표면에 의해 물리적으로 접촉하고 있는 분리막의 손상을 최소화할 수 있는 분리막과 그 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면은, 다공성 원단; 상기 다공성 원단의 적어도 일면에 위치하는 무기물 코팅층; 및 상기 무기물 코팅층의 표면에 위치하는 부직포 필름을 포함하는 다공성 분리막을 제공한다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단의 두께는 1~100 μ m일 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단의 기공률은 30~80부피%일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 무기물 코팅층은 무기 입자 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자는 SiO₂, AlOOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, Al₂O₃, SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BPO₆ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 부직포 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 부직포 필름의 두께는 10~100 μ m일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 분리막의 두께는 20~120 μ m이고, 130℃에서 폭 방향(transverse direction, TD) 열수축률은 1% 미만일 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 무기 입자 및 바인더를 포함하는 코팅 슬러리를 다공성 원단의 적어도 일면에 도포하는 단계; 및 (b) 상기 코팅 슬러리 상에 부직포 필름을 합지하고 건조조에 투입하는 단계;를 포함하는, 다공성 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단의 두께는 1~100 μ m일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 원단의 기공률은 30~80부피%일 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자는 SiO₂, AlOOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, Al₂O₃, SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂,

Mn_3O_4 , $Sn_2P_2O_7$, $Sn_2B_2O_5$, Sn_2BPO_6 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.

- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅 슬러리는 고형분의 함량이 10~50중량%인 수계 코팅 슬러리일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 부직포 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 부직포 필름의 두께는 10~100 μ m일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에 있어서, 상기 (b) 단계에서 상기 합지는 상기 부직포 필름을 5~30gf의 힘으로 가압하여 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0028] 본 발명의 일 측면에 따른 무기물 코팅층의 표면에 위치하는 부직포 필름은 분리막과 전극에 충분한 이격을 부여하여 분리막 중 전극과 직접 접촉하는 부분을 최소화함으로써 전극 표면의 거칠기에 의한 손상을 최소화할 수 있고, 그에 따라 전지의 자가방전, 쇼트현상을 방지하여 전기화학적 특성을 안정화시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 부직포 필름은 충분한 기공을 가지므로 이온의 원활한 이동을 위한 경로를 제공할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따른 다공성 분리막의 제조방법은, 건조되지 않은 코팅 슬러리를 매개로 하여 다공성 원단과 부직포 필름을 합지시키고, 상기 부직포 필름이 합지된 상태에서 상기 코팅 슬러리를 건조시켜 다공성 원단-코팅층-부직포 필름의 층상 구조를 가지는 다공성 분리막을 제조함으로써, 상기 부직포 필름의 결합력과 그에 따른 상기 다공성 분리막의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 본 발명의 효과는 상기한 효과로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 상세한 설명 또는 청구범위에 기재된 발명의 구성으로부터 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 단면을 도식화한 것이고,
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막을 촬영한 이미지이고,
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 부직포 필름의 표면에 대한 광학현미경 이미지이고,
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 단면에 대한 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0033] 이하에서는 첨부한 도면을 참조하여 본 발명을 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 따라서 여기에서 설명하는 실시예로 한정되는 것은 아니다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0034] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 부재를 사이에 두고 "간접적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다. 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 구비할 수 있다는 것을 의미한다.

[0035] 다공성 분리막

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다공성 분리막의 단면을 도식화한 것이다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 일 측면에 따른 다공성 분리막(100)은, 다공성 원단(110); 상기 다공성 원단의 적어도 일면에 위치하는 무기물 코팅층(120); 및 상기 무기물 코팅층의 표면에 위치하는 부직포 필름(130)을 포함할 수 있다.
- [0037] 상기 다공성 원단은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있고, 바람직하게는, 폴리에틸렌, 더 바람직하게는, 고밀도 폴리에틸렌으로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0038] 상기 다공성 원단의 두께는 1~100 μ m, 바람직하게는, 5~20 μ m일 수 있다. 상기 다공성 원단의 두께가 1 μ m 미만이면 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 100 μ m 초과이면 이온전도성이 저하될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 다공성 원단의 평균 기공 크기는 20~50nm일 수 있고, 기공률은 30~80부피%일 수 있다. 상기 다공성 원단의 평균 기공 크기 및 기공률이 상기 범위 미만이면 다공성 분리막의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 이온전도성이 저하될 수 있다.
- [0040] 상기 무기물 코팅층은 상기 다공성 원단의 일면 및/또는 양면에 위치할 수 있다. 상기 무기물 코팅층은, 무기 입자 및 바인더가 일정 비율로 수중에 분산된 수계 코팅 조성물을 상기 다공성 원단의 일면 및/또는 양면에 코팅한 다음, 일정 조건 하에서 건조하여 분산매인 물을 제거함으로써 형성될 수 있다. 즉, 상기 무기물 코팅층은 무기 입자 및 바인더를 포함할 수 있고, 이 때, 상기 무기 입자의 함량은 상기 무기물 코팅층의 총 중량을 기준으로 80중량% 이상, 바람직하게는, 90~99.9중량%일 수 있다. 상기 무기 입자의 함량이 80중량% 미만이면 다공성 분리막에 요구되는 내열성을 부여할 수 없다.
- [0041] 상기 무기 입자는 SiO₂, AlOOH, Mg(OH)₂, Al(OH)₃, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, Al₂O₃, SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BP₆ 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 바인더는 상기 무기물 코팅층에서 상기 무기 입자를 상호 연결, 결합, 고정할 수 있고, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 상기 부직포 필름은 전지에서 상기 무기물 코팅층과 전극 사이에 개재되어 이들이 상호 이격되도록 한다. 상기 부직포 필름은 상기 무기물 코팅층 중 전극과 직접 접촉하는 부분을 최소화함으로써 전극 표면의 거칠기에 의한 상기 무기물 코팅층 및/또는 상기 다공성 원단의 손상을 최소화할 수 있고, 그에 따라 전지의 자가방전, 쇼트현상을 방지하여 전기화학적 특성을 안정화시킬 수 있다. 또한, 상기 부직포 필름은 충분한 기공을 가지므로 이온의 원활한 이동을 위한 경로를 제공할 수 있다.
- [0044] 상기 부직포 필름은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이소부틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 나일론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알코올, 폴리(에틸렌-co-비닐알코올), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 및 이들 중 2 이상의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 하나로 이루어질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 상기 부직포 필름의 두께는 10~100 μ m일 수 있고, 이 때, 상기 다공성 분리막의 두께는 20~120 μ m, 바람직하게는, 40~100 μ m, 더 바람직하게는, 60~80 μ m일 수 있다. 상기 부직포 필름의 두께가 10 μ m 미만이면 전극 표면의 거칠기로 인해 상기 무기물 코팅층 및/또는 상기 다공성 원단이 손상될 수 있고, 100 μ m 초과이면 전지 중 분리막이 차지하는 부피가 증가하여 전지의 용량이 감소할 수 있다.
- [0046] 다공성 분리막의 제조방법
- [0047] 본 발명의 다른 일 측면은, (a) 무기 입자 및 바인더를 포함하는 코팅 슬러리를 다공성 원단의 적어도 일면에

도포하는 단계; 및 (b) 상기 코팅 슬러리 상에 부직포 필름을 합지하고 건조로에 투입하는 단계;를 포함하는, 다공성 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0048] 상기 코팅 슬러리는 고형분의 함량이 10~50중량%인 수계 코팅 슬러리일 수 있다. 상기 코팅 슬러리는 무기 입자 및 바인더가 수계 용매, 예를 들어, 물과 혼합되어 사용 분산된 것일 수 있다. 일반적으로, 유기 용매를 매질로 사용하는 유기 코팅 슬러리가 건조 시 다량의 VOC를 방출하여 작업 환경에 악영향을 미치는 것에 반해, 상기 수계 코팅 슬러리는 건조 시 실질적으로 VOC가 방출되지 않아 작업 환경을 현저히 개선할 수 있다.

[0049] 상기 다공성 원단, 무기 입자, 바인더 및 부직포 필름의 소재, 종류, 두께, 기공률 및 그에 따른 작용효과는 전술한 것과 같다.

[0050] 상기 (b) 단계에서 상기 합지는 상기 부직포 필름을 5~30gf의 힘으로 가압하여 이루어질 수 있다. 상기 합지는 상기 다공성 원단의 적어도 일면에 도포된 코팅 슬러리 상에 상기 부직포 필름을 미리 정해진 압력으로 가압하여 이루어질 수 있고, 이 때, 상기 압력을 정밀하게 제어하여 상기 코팅 슬러리에 포함된 무기 입자와 바인더를 코팅층 중에 균일하게 분산시킬 수 있고, 이에 따라 균일한 두께의 코팅층을 포함하는 다공성 분리막을 얻을 수 있다. 상기 압력이 5gf 미만이면 상기 부직포 필름이 상기 코팅 슬러리 상에 유효하게 합지되기 어렵고, 30gf 초과이면 상기 코팅층의 두께가 과도하게 얇아져 필요한 수준의 내열성을 구현할 수 없고, 도포된 코팅 슬러리 중 일부가 상기 다공성 원단으로부터 이탈, 즉, 흘러나오게 되어 생산성, 경제성 측면에서도 불리하다.

[0051] 이하, 본 발명의 실시예에 관하여 상세히 설명하기로 한다.

[0052] 실시예

[0053] 평량 5~20g/m²에 두께 15~90 μ m의 100% 폴리프로필렌(Polypropylene, PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET), 폴리에스터(Polyester), 폴리아크릴레이트(Polyacrylate, PA), 폴리페닐렌설파이드(Polyphenylenesulfide, PPS) 소재의 부직포를 건조로 투입 전 가이드롤(Guide roll)에 위치시켰다.

[0054] 알루미늄 94중량%와 아크릴-아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체 3중량%, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 2중량% 및 잔량의 분산제를 포함하는 고형분과 증류수를 각각 30 : 70의 중량비로 균일하게 혼합, 분산시켜 수계 코팅 슬러리를 제조하였다. 상기 수계 코팅 슬러리를 두께가 16 μ m, 통기도 160sec/100cc인 폴리에틸렌(Polyethylene) 다공성 원단에 바(Bar) 코팅 방법으로 단면 기준 4 μ m의 두께로 양면 코팅하였다.

[0055] 이 때, 롤 투 롤(Roll to Roll) 방식의 코터를 이용하여 분당 3m의 속도로 코팅을 진행하였고, 플로우(Flow) 방식의 건조로 온도는 1-Zone 50 $^{\circ}$ C, 2-Zone 55 $^{\circ}$ C로 유지하였다. 가이드 롤에 위치한 부직포 또한 분당 3m 수준의 5rpm으로 회전한다. 상기 다공성 원단에 상기 수계 코팅 슬러리가 코팅된 상태로 건조로에 투입되기 전 건조로 1-Zone 상단에 5rpm으로 회전하는 부직포를 10gf의 힘으로 코팅된 상기 수계 코팅 슬러리 상에 합지한 상태로 건조로에 투입하였다.

[0056] 건조 후 도 2와 같은 부직포 합지 코팅 분리막을 얻었다. 총 12종의 부직포 합지를 진행했고, 부직포 두께(μ m), 부직포 합지 후 전체 두께(μ m), 통기도(sec/100cc), 걸착력(gf/10mm), 합지 후 특이사항을 아래의 방법으로 평가하여 표 1에 정리하였다.

[0057] -통기도(Gurley, sec/100cc): 아사히 세이코 社의 걸리 측정기(Densometer) EG02-5 모델을 이용하여 측정압력 0.025MPa에서 100cc의 공기가 직경29.8mm인 분리막 시편을 통과하는 시간을 측정하였다.

[0058] -열수축률(%): 130 $^{\circ}$ C/150 $^{\circ}$ C의 오븐에서 1시간 동안 크기가 200 \times 200mm인 분리막 시편을 A4 종이 사이에 넣어 방치한 후, 상온 냉각시켜 시편의 가로 및 세로방향의 수축된 길이를 측정하고 하기 계산식을 사용하여 열수축률을 계산하였다.

$$\text{열수축률}(\%) = \frac{l_3 - l_4}{l_3} \times 100$$

[0059]

[0060] (상기 계산식에서, l₃은 수축 전 시편의 가로 또는 세로방향 길이이고, l₄는 수축 후 시편의 가로 또는 세로방향 길이이다.)

[0061] -걸착력(gf/10mm): 15mm*180mm 규격의 분리막 샘플의 표면에 테사 테이프(7475 grade)를 automatic roller(하중: 2kg, 속도: 300m/min)를 이용하여 부착한 다음, 25 \pm 5 $^{\circ}$ C(온도), 40 \pm 20%(습도)의 조건에서 Shimazu社의

UTM을 이용하여 측정하였다.

표 1

구분	부직포 종류	부직포 두께 (μm)	전체 두께 (μm)	통기도 (sec/100cc)	결착력 (gf/10mm)	특이사항
실시예1	PP	51	62	250	9.0	--
실시예2	PET	90	101.8	257	4.4	-
실시예3	PET	23	47.5	245	3.0	-
실시예4	PPS	18	42.8	240	1.1	-
실시예5	Polyester	20	44.5	235	0.9	-
실시예6	PA	15	39.7	240	6.4	정전기 발생
실시예7	PA	17	41.9	242	4.9	정전기 발생
실시예8	PA	20	43.8	242	6.5	정전기 발생
실시예9	PET	16	39.7	239	2.1	-
실시예10	PET	14	37.8	235	2.8	-
실시예11	PET	17	40.7	237	3.8	-
실시예12	PP	80	90.4	255	-	합지불가

실시예 중 결착력이 가장 높은(9gf/10mm) 실시예 1의 광학현미경 이미지 및 SEM 이미지를 각각 도 3 및 도 4에 나타내었다.

비교예 1

부직포 합지를 제외하고는 실시예와 같은 방법으로 두께가 $16\mu\text{m}$, 통기도 160sec/100cc인 폴리에틸렌 (Polyethylene) 다공성 원단에 바(Bar) 코팅 방법으로 단면 기준 $4\mu\text{m}$ 의 두께로 양면 코팅하여 분리막을 제조하였다.

상기 실시예 1 및 비교예1에서 제조된 다공성 분리막의 물리적 특성, 전기화학적 특성을 측정하였고, 그 결과를 표2 및 표 3에 나타내었다.

표 2

물성	비교예 1	실시예 1
두께 (μm)	25.5	62.0
통기도 (sec/100cc)	237	250
무게 (g/M^2)	23.8	24.7
130 $^{\circ}\text{C}$ 열수축률 (MD, %)	1.0	1.0
130 $^{\circ}\text{C}$ 열수축률 (TD, %)	1.0	0.5
150 $^{\circ}\text{C}$ 열수축률 (MD, %)	3.0	3.0
150 $^{\circ}\text{C}$ 열수축률 (TD, %)	2.0	3.0

표 3

물성	비교예 1	실시예 1
용량 (176~180mAh)	179	176
DC-IR ($\text{m}\Omega$)	402.3	404.7
C-rate (3C rate, %)	90.6	89.8
이온전도도	0.697	1.293
저항 (Ω)	0.154	0.166

상기 표2 및 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따른 부직포 합지 코팅 분리막은 부직포를 합지 하지 않은 것에 비해 분리막과 전극에 충분한 이격 거리를 부여하여 전극 표면의 거칠기에 의한 손상을 최소화하였음에도 불구하고, 전기화학적 성능이 유사하며, 이를 통해 분리막의 손상에 대한 전지의 자가방전,

쇼트현상을 방지하여 전기화학적 특성을 안정화시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0071] 기술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

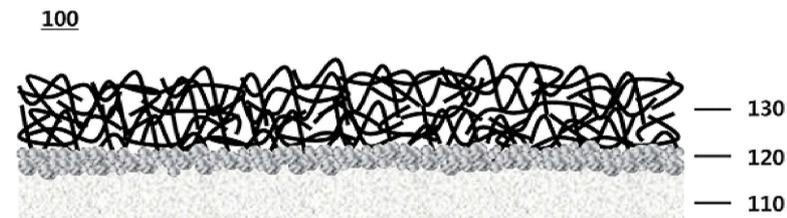
[0072] 본 발명의 범위는 후술하는 청구범위에 의하여 나타내어지며, 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

부호의 설명

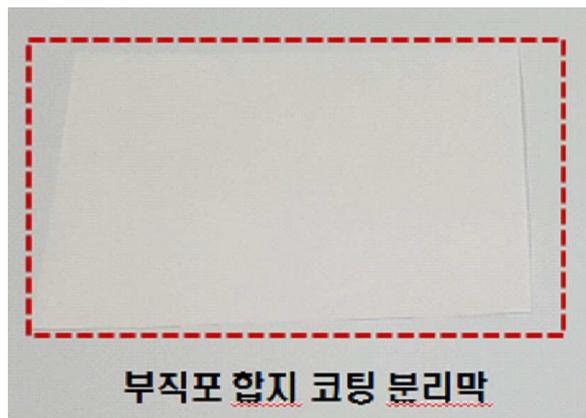
- [0073] 100: 다공성 분리막
- 110: 다공성 원단
- 120: 무기물 코팅층
- 130: 부직포 필름

도면

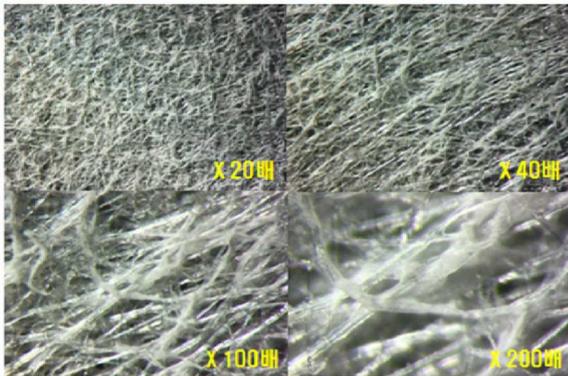
도면1



도면2



도면3



도면4

