



- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/011952
- (22) 국제출원일: 2013년 12월 20일 (20.12.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0151137 2012년 12월 21일 (21.12.2012) KR
10-2013-0082008 2013년 7월 12일 (12.07.2013) KR
10-2013-0131035 2013년 10월 31일 (31.10.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 415-863 경기도 김포시 통진읍 수참리 185-1, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최원길 (CHOI, Won Gil); 435-045 경기도 군포시 광정동 한국공영우방아파트 1232동 203호, Gyeonggi-do (KR). 장주희 (JANG, Ju Hee); 331-819 충청남도 천안시 서북구 백석동 벽산블루밍 2차 203동 803호, Chungcheongnam-do (KR). 손용우 (SON, Yong Woo); 435-765 경기도 군포시 산본로 299 충무아파트 219동 1002호, Gyeonggi-do (KR). 노승윤 (RHO, Seung Yun); 445-160 경기도 화성시 만송동 월드메르디앙 635동 701호, Gyeonggi-do (KR). 서인용 (SEO, In

Yong); 131-200 서울시 중랑구 면목동 107-2 현대하이츠빌라 가동 402호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 135-081 서울시 강남구 역삼1동 718-10 덕천빌딩 4층, Seoul (KR).

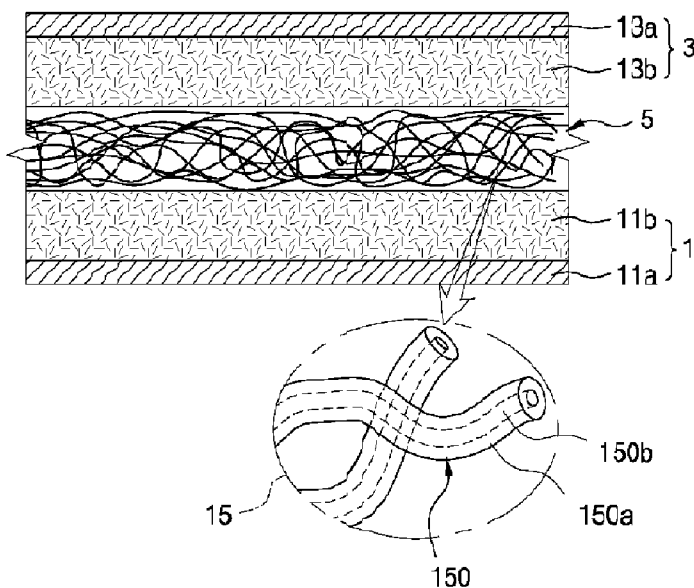
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, 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, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POROUS SEPARATION MEMBRANE, SECONDARY BATTERY USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SAID SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 다공성 분리막, 이를 이용한 이차전지 및 그의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a porous separation membrane in which short circuit between two electrodes can be prevented using a porous nanofiber web having nanofibers with a shell-core structure, to thereby provide safety and enable the membrane to be thin. The present invention also relates to a secondary battery using the membrane and to a method for manufacturing said secondary battery. The porous membrane of the present invention comprises: a porous non-woven fabric which serves as a support and has fine pores; and a porous nanofiber web laminated on one side of the non-woven fabric such that the porous nanofiber web serves as an adhesive layer and an ion-absorption layer when the membrane tightly contacts an opposed electrode. A portion of the porous nanofiber web is inserted into the surface layer of the porous non-woven fabric so as to partially close the pores of the porous non-woven fabric, thus lowering the air porosity of the porous non-woven fabric. The nanofiber of the porous nanofiber web may be produced by blend-spinning swelling polymers and non-swelling polymers so as to form a shell-core structure.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

**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))

본 발명은 나노섬유가 셀-코어 구조를 갖는 다공성 나노섬유 웹을 이용하여 두 전극 사이의 단락을 방지하여 안전성과 박막화를 동시에 도모할 수 있는 다공성 분리막, 이를 이용한 이차전지 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 다공성 분리막은 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 다공성 나노섬유 웹을 포함하며, 상기 다공성 나노섬유 웹의 일부는 다공성 부직포의 기공을 부분적으로 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 합입되어 다공성 부직포의 기공도를 낮추는 것을 특징으로 한다. 상기 다공성 나노섬유 웹은 나노섬유가 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합 방사하여 셀-코어 구조를 가질 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 다공성 분리막, 이를 이용한 이차전지 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 다공성 분리막, 이를 이용한 이차전지 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 특히 나노섬유가 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합 방사하여 셀-코어 구조를 갖는 다공성 나노섬유 웹을 이용하여 두 전극 사이의 단락을 방지하여 안전성과 박막화를 동시에 도모할 수 있는 다공성 분리막, 이를 이용한 이차전지 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 종래에, 리튬 이차 전지의 전해질로서는, 일반적으로 비수계(non-aqueous) 전해액을 세퍼레이터로 지칭되는 세공을 가진 필름에 함침시킨 전해질이 사용되었다. 최근에는, 이러한 액계의 전해질보다 폴리머로 이루어진 폴리머 전해질을 이용한 리튬 이차 전지(폴리머 전지)가 주목받고 있다.
- [3] 이러한 폴리머 전지는, 폴리머 중에 액체 전해액을 함침시킨 겔 형태의 전해질을 사용하고 있다. 폴리머 중에 전해액이 보유되기 때문에, 액이 새어나오기 어렵고, 따라서, 전지의 안전성이 향상되며, 또한 전지의 형상을 자유롭게 할 수 있는 장점이 있다.
- [4] 이러한 폴리머 전해질은 전해액으로만 이루어진 전해질에 비해, 리튬 이온의 도전성이 낮기 때문에, 폴리머 전해질의 두께를 얇게 하는 방법이 행해지고 있다. 하지만, 이와 같이 폴리머 전해질을 얇게 한 경우 그 기계적 강도가 감소되고, 전지의 제조시에 양극과 음극이 단락되어 폴리머 전해질이 파괴되기 쉬운 문제가 있다.
- [5] 한국 등록특허 제10-0637481호에는 양극과, 폴리머 전해질과, 음극을 구비하여 이루어지고, 상기 폴리머 전해질은, 유기 전해액에 의해 겔화가 용이한 겔화 섬유와 비겔화 섬유를 적어도 가지는 부직포에 상기 유기 전해액이 함침되어 이루어져, 상기 겔화 섬유가 상기 유기 전해액을 포함하여 겔화된 상태에 있어서, 겔상태의 겔화 섬유 및 비겔화 섬유의 배합 비율은 3 : 97 내지 75 : 25 중량비이며, 비닐 아세테이트의 함유량이 5 중량% 이상 20 중량% 이하인 폴리아크릴로니트릴-비닐 아세테이트 공중합체인 리튬 이차 전지가 제안되어 있다.
- [6] 상기 한국 등록특허 제10-0637481호에 제안된 폴리머 전해질은 겔화 섬유와 비겔화 섬유를 적어도 가지는 부직포에 유기 전해액을 함침하는 것이므로, 함침되는 유기 전해액에 의해 겔화가 이루어지는 겔화 섬유 부분의 균일성을 보장할 수 없어 균일한 이온 전도성을 보장할 수 없고 내부 쇼트 가능성도 존재하며, 부직포 형태를 갖는 것이므로 겔화가 이루어질지라도 균일한

박막화가 어렵게 된다.

- [7] 한국 등록특허 제10-1208698호에는 서로 다른 두 전극; 상기 두 전극 사이에 개재되며, 용점이 180°C 이상인 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 전해액에 팽윤이 일어나는 30~50중량% 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 얻어진 초극세 섬유상을 포함하는 내열성 초극세 섬유상 다공성 분리막; 및 전해액 또는 전해질을 포함하는 이차 전지가 제안되어 있다.
- [8] 그러나, 한국 등록특허 10-1208698호는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 방사하여 얻어진 초극세 섬유로 이루어진 다공성 분리막을 사용할 뿐 섬유가 코어-셸 구조를 가질 때의 이점과 코어-셸 구조를 형성하는 조건을 인지하지 못하였다.
- [9] 또한, 한국 공개특허 제10-2012-46092호에는 제1무기공 고분자 필름층 및 상기 제1무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 나노섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하는 내열성 분리막이 제안되어 있다.
- [10] 상기 내열성 분리막은 10 내지 60 μ m 두께를 갖는 2층 구조의 박막이므로 인장강도가 낮아서 생산시에 취급성이 나쁘고, 제조원가가 높아서 경쟁력을 갖지 못하는 문제가 있다. 일반적으로 나노섬유는 타섬유와 비교하여 상대적 강도는 좋을 수 있지만, 절대적 강도는 약한 편이다.
- [11] 즉, 나노섬유 자체만으로 분리막을 만드는 경우, 핸들링이 가능한 수준을 만들기 위해서는 약 10g/m² 이상의 고중량이 필요하다. 그런데 이러한 고중량 분리막은 생산속도와 직결되는 팩터(factor)로서, 고원가의 원인이 된다.
- [12] 또한, 나노섬유는 제조 공정상 다량의 정전기를 보유하고 있어, 그 자체만으로는 핸들링이 상당히 어려운 문제가 있다. 합지 등의 복합화를 통해 정전기를 제거하는 것은 불가능하지만 취급성의 개선은 가능하다.
- [13] 더욱이, 고분자 웹 분리막은 기공도가 80% 정도이므로 이온의 이동이 너무 잘 이루어지기 때문에 마이크로 쇼트가 발생하여 OCV(open circuit voltage) 저하 현상이 발생하는 문제가 있다.
- [14] PP/PE나 PET 섬유로 이루어진 부직포는 기공도가 너무 높아서 그 자체만으로는 분리막으로 사용이 불가능하다. 특히, 부직포는 기공도가 70 내지 80%에 이르기 때문에 자가 방전에 의해 OCV 특성이 나쁘고, 또한 기공 편차가 크고 큰 기공이 존재하는 문제가 있다.
- [15] 이러한 점을 고려하여 부직포에 무기물 입자를 바인더와 혼합하여 세라믹층을 부가함에 의해 기공도를 낮추고 내열성을 보강한 분리막은 제조공정이 복잡하고, 무기물 입자가 탈리되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명자는 전해액에 팽윤되어 겔화가 이루어지는 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 방사된 나노섬유는 혼합되는 2 폴리머 사이의 분자량 차이가 설정값 이상일 경우 코어-셸 구조를 갖는 것을 발견하였다. 이 경우, 분자량이 큰 비팽윤성 폴리머가 나노섬유의 코어 부분에 위치하고 분자량이 작은 팽윤성 폴리머가 v 부분에 위치하고 있다. 또한, 비팽윤성 폴리머는 팽윤성 폴리머와 비교할 때 분자량이 크기 때문에 용점도 상대적으로 높은 것으로 나타났다.
- [17] 따라서, 유기 전해액을 주입한 후, 겔화시키기 위한 열처리 공정에서 팽윤성 폴리머의 용점보다 높고 비팽윤성 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 겔화를 진행하면, 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셸은 겔화가 이루어질지라도 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 미약한 팽윤만 일어나고 체인이 끊어지지 않고 유지됨에 따라 매트릭스 형상을 유지하는 것으로 나타났다. 본 발명은 이러한 발견에 기초하여 이루어진 것이다.
- [18] 따라서, 본 발명은 상기한 종래기술의 문제점을 해결하고자 제안된 것으로, 그 목적은 다공성 나노섬유 웹을 구성하는 나노섬유가 셸-코어 구조를 형성하며 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셸은 겔화가 이루어질지라도 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어가 폴리머 전해질 막 전체에 대하여 균일하게 웹 형상을 유지함에 따라 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안전성을 도모할 수 있는 폴리머 전해질을 이용한 이차전지 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [19] 본 발명의 다른 목적은 코어-셸 구조를 갖는 나노섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 웹을 전해질 매트릭스로 사용하여 유기 전해액의 빠르고 균일한 전해액 함침을 보장할 수 있는 폴리머 전해질을 이용한 이차전지 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [20] 본 발명의 또 다른 목적은 다공성 전해질 매트릭스를 구성하는 나노섬유의 외곽에 배치된 팽윤성 폴리머 셸이 모두 겔화가 이루어짐에 따라 액상의 전해액이 거의 존재하지 않는 고상의 전해질로 변환되어 누액을 방지함에 따라 안전성과 박막화와 함께 이온 전도도를 높일 수 있는 폴리머 전해질을 이용한 이차전지 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [21] 본 발명의 또 다른 목적은 전극 조립체의 외부를 비팽윤성 다공성 박막시트로 권취함에 따라 충방전 진행시에 전극 조립체가 팽창과 수축이 발생하는 형상을 억제하여 전해질과 전극 사이의 분리 현상을 방지함에 따라 계면저항의 증가를 억제할 수 있는 이차전지 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [22] 본 발명의 다른 목적은 지지체로 사용되는 다공성 부직포의 일측면에 박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 부가함에 의해 공극률(기공도)을 낮추어 OCV(개방회로전압) 저하현상을 억제할 수 있는 다공성 분리막 및 이를 이용한 이차전지를 제공하는 데 있다.
- [23] 본 발명의 다른 목적은 강도 지지체로 사용 가능하며 저렴한 비용으로 입수 가능한 다공성 부직포를 이용함에 따라 인장강도를 높여서 생산시에 취급성을 높일 수 있고, 박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 적용함에 따라

제조가격을 크게 낮출 수 있는 다공성 분리막 및 이를 이용한 이차전지를 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [24] 본 발명의 제1특징에 따르면, 본 발명은 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 다공성 나노섬유 웹을 포함하며, 상기 다공성 나노섬유 웹의 일부는 다공성 부직포의 기공을 부분적으로 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되어 다공성 부직포의 기공도를 낮추는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막을 제공한다.
- [25] 본 발명의 제2특징에 따르면, 본 발명은 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 무기공 필름을 포함하며, 상기 무기공 필름의 일부는 다공성 부직포의 기공을 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막을 제공한다.
- [26] 상기 다공성 나노섬유 웹은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 것이 바람직하다. 상기 고분자는 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나일 수 있다.
- [27] 또한, 상기 고분자는 CTFE(Chlorotrifluoroethylene)계 PVDF 공중합물 또는 HFP(hexafluoropropylene)계 PVDF 공중합물인 것이 바람직하다. 이 경우, 상기 CTFE계 PVDF 공중합물은 VF(vinylidene fluoride)에 CTFE를 15 내지 20wt% 함유하며, HFP계 PVDF 공중합물은 VF에 HFP를 4 내지 12wt% 함유하는 것이 바람직하다.
- [28] 상기 다공성 나노섬유 웹의 두께는 1 내지 10 μ m 범위로 설정되고, 상기 다공성 부직포의 두께는 10 내지 40 μ m 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [29] 또한, 상기 다공성 부직포는 코어로서 PP 섬유의 외주에 PE가 코팅된 이중 구조의 PP/PE 섬유로 이루어진 부직포, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 섬유로 이루어진 PET 부직포, 셀룰로즈 섬유로 이루어진 부직포 중 어느 하나일 수 있다.
- [30] 상기 다공성 나노섬유 웹은 각각 길이방향을 따라 셀-코어 구조를 이루는 다수의 나노섬유를 포함하며, 상기 다수의 나노섬유 각각은 외측에 배치되며 유기 전해액에 팽윤이 이루어지는 팽윤성 폴리머로 이루어지는 팽윤성 폴리머 셀과 비팽윤성 폴리머로 이루어진 비팽윤성 폴리머 코어를 포함하는 것이 바람직하다.
- [31] 이 경우, 상기 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머 사이의 분자량 차이가 20배 이상인 것이 바람직하다.
- [32] 또한, 상기 다공성 나노섬유 웹은 40~90중량% 비팽윤성 폴리머와 10~60중량%의 팽윤성 폴리머를 포함하는 것이 바람직하다.

- [33] 본 발명의 제3특징에 따르면, 본 발명은 양극, 음극, 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 다공성 나노섬유 웹을 포함하며, 상기 다공성 나노섬유 웹의 일부는 다공성 부직포의 기공을 부분적으로 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되어 다공성 부직포의 기공도를 낮추는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [34] 이 경우, 상기 다공성 나노섬유 웹은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지며, 상기 고분자는 CTFE계 PVDF 공중합물 또는 HFP계 PVDF 공중합물인 것이 바람직하다.
- [35] 또한, 상기 다공성 나노섬유 웹은 각각 길이방향을 따라 쉘-코어 구조를 이루는 다수의 나노섬유를 포함하며, 상기 다수의 나노섬유 각각은 외측에 배치되며 전해액에 팽윤이 이루어지는 팽윤성 폴리머로 이루어지는 팽윤성 폴리머 쉘과 비팽윤성 폴리머로 이루어진 비팽윤성 폴리머 코어를 포함할 수 있다.
- [36] 더욱이, 상기 다공성 나노섬유 웹은 리튬염이 비수성 유기용매에 용해된 전해액에 함침된 후, 겔화 공정이 이루어짐에 따라 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 쉘은 전해액에 의해 겔화가 이루어지고, 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것이 바람직하다.
- [37] 이 경우, 상기 다공성 나노섬유 웹은 겔화 공정이 이루어짐에 따라 폴리머 전해질을 형성한다. 상기 이차전지에서 양극과 음극은 각각 교대로 적층되는 다수의 단위 전극셀로 이루어지고, 상기 폴리머 전해질로 분리되며, 상기 폴리머 전해질에 의해 분리되어 적층된 다수의 양극 및 음극 단위 셀이 적층방향으로 팽창되는 것을 차단하기 위한 압박밴드를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [38] 본 발명의 제4특징에 따르면, 본 발명은 각각 비팽윤성 폴리머와 팽윤성 폴리머로 이루어진 다수의 나노섬유를 구비하는 한쌍의 다공성 나노섬유 웹을 사용하여 다수의 단위 양극셀과 다수의 단위 음극셀을 분리하면서 교대로 적층된 전극 조립체; 상기 전극 조립체의 외주를 테이핑하는 압박밴드; 및 상기 압박밴드로 테이핑된 전극 조립체를 내장하며, 전해액이 주입된 케이스를 포함하며, 겔화 공정이 이루어짐에 따라 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 쉘은 전해액에 의해 겔화가 이루어지고, 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [39] 본 발명의 제5특징에 따르면, 본 발명은 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 용매에 용해시켜 혼합 폴리머 방사용액을 형성하는 단계; 상기 혼합 폴리머 방사용액을 방사하여 상기 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머가 쉘-코어 구조를 형성하는 다수의 나노섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 웹을 형성하는 단계; 각각 다수의 단위 전극셀로 이루어지는 양극과 음극 사이에 상기 다공성 나노섬유 웹을 삽입하여 전극 조립체를 형성하는 단계; 상기 전극 조립체를

케이스에 내장하고 전해액을 주입하는 단계; 및 겔화 열처리를 실시하여, 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셀을 전해액에 의해 팽윤시키는 단계를 포함하며, 상기 나노섬유의 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법을 제공한다.

- [40] 이 경우, 상기 다공성 나노섬유 웹은 상기 혼합 폴리머 방사용액을 스트립형 트랜스퍼 시트에 방사하여 형성되며, 상기 전극 조립체를 형성하는 단계는 상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 한쌍의 다공성 나노섬유 웹으로 봉지하는 단계; 및 상기 봉지 단계 이후에 한쌍의 다공성 나노섬유 웹으로부터 트랜스퍼 시트를 각각 분리시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [41] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 전해액에 팽윤되어 겔화가 이루어지는 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 방사된 나노섬유에 의해 형성된 나노섬유 웹을 다공성 분리막으로 사용하여 유기 전해액이 함침됨에 따라 균일한 전해액 함침을 보장할 수 있다.
- [42] 또한, 본 발명에서는 다공성 나노섬유 웹을 구성하는 나노섬유가 셀-코어 구조를 형성함에 따라 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셀은 겔화가 이루어질지라도 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어가 폴리머 전해질 막 전체에 대하여 균일하게 웹 형상을 유지함에 따라 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안전성을 도모함과 동시에 리튬의 텐드라이트 결정 석출에 의한 쇼트의 발생을 방지할 수 있게 된다.
- [43] 더욱이, 다공성 분리막에서 웹 형상을 유지하는 비팽윤성 폴리머 코어가 양극과 음극의 사이에 잔존하기 때문에, 양, 음극에 충전된 팽윤성 폴리머 셀 만큼 폴리머 전해질 자체를 얇게 할 수 있고 균일한 함침에 의해 양극과 음극 사이의 이온 전도도를 높일 수 있게 된다.
- [44] 본 발명에서는 폴리머 전해질의 외측에 박막의 접착층을 구비함에 따라 양극 또는 음극과의 접착성을 개선함과 동시에 리튬의 텐드라이트 성장에 의한 쇼트를 방지할 수 있게 된다.
- [45] 또한, 본 발명에서는 전극 조립체의 외부를 비팽윤성 박막 밴드로 테이핑함에 따라 충방전 진행시에 전극 조립체의 팽창과 수축이 전극 조립체의 수직방향 대신에 측면방향으로 이루어지도록 유도하여 전해질과 전극 사이의 분리 현상을 방지함에 따라 계면저항의 증가를 억제할 수 있어, OCV(Open Circuit Voltage: 개방회로전압)의 감소를 최소화할 수 있다.
- [46] 더욱이, 본 발명에서는 상기 팽윤성 폴리머의 일부가 상기 폴리머 전해질과 연속한 상태로 상기 양극 및 상기 음극에 충전되는 것에 의해 상기 양극 및 음극과 상기 폴리머 전해질과 접착되어, OCV(개방회로전압)의 감소를 최소화할 수 있다.
- [47] 본 발명에서는 지지체로 사용되는 다공성 부직포의 일측면에 초박막의 무기공

필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 부가함에 의해 공극률(기공도)을 낮추어 마이크로 쇼트가 발생하지 않으며 OCV 저하현상을 억제할 수 있다.

- [48] 또한, 본 발명에서는 강도 지지체로 사용 가능하며 저렴한 비용으로 입수 가능한 다공성 부직포를 이용함에 따라 인장강도를 높여서 생산시에 취급성을 높일 수 있고, 초박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 적용함에 따라 제조가격을 크게 낮출 수 있다.
- [49] 더욱이, 본 발명에서는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 다공성 부직포 위에 직접 전기방사하여 초박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹의 일부가 부직포의 일측 표면에 함입되어 형성됨에 의해 전해액 함침 능력과 접착성이 우수하며 박막 형태의 복합 다공성 분리막을 제공할 수 있다.
- [50] 또한, 본 발명의 다공성 분리막은 지지체로 사용되는 다공성 부직포의 일 측면에 초박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 적층 형성함에 의해 전극과의 밀착성을 강화하여 조립 공정 중에 발생하는 분리막의 이탈 또는 벗겨짐 등을 방지하여 이차전지의 안전성 향상 및 성능 저하 방지를 도모할 수 있다.
- [51] 본 발명의 다공성 분리막은 초박막의 무기공 필름 또는 다공성 나노섬유 웹을 부직포 등과 합지하는 경우 강도 보완의 효과와 함께, 합지를 통해 저중량의 나노섬유로도 가치 있는 제품을 구현할 수 있게 함으로써 나노섬유의 대량화, 저원가에 기여할 수 있다.
- 도면의 간단한 설명**
- [52] 도 1은 본 발명의 바람직한 제1실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 단면도,
- [53] 도 2는 본 발명의 바람직한 제2실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 단면도,
- [54] 도 3은 본 발명에 따른 폴리머 전해질로 이용되는 다공성 분리막의 제조공정을 나타내는 공정 단면도,
- [55] 도 4은 본 발명에 따른 양극과 폴리머 전해질로 사용되는 다공성 분리막의 봉지공정을 나타내는 공정 단면도,
- [56] 도 5는 본 발명에 따라 조립된 전극 조립체의 개략 단면도,
- [57] 도 6은 본 발명에 따라 조립된 전극 조립체의 개략 평면도,
- [58] 도 7은 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 조립 공정을 나타내는 흐름도,
- [59] 도 8은 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막의 단면도,
- [60] 도 9는 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막의 단면도,
- [61] 도 10은 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막을 제조하는 제조공정도
- [62] 도 11은 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막을 제조하는 변형된 제조공정도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [63] 상술한 목적, 특징 및 장점은 첨부된 도면을 참조하여 상세하게 후술되어 있는 상세한 설명을 통하여 더욱 명확해 질 것이며, 그에 따라 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명의 기술적 사상을 용이하게 실시할 수 있을 것이다.
- [64] 또한, 본 발명을 설명함에 있어서 본 발명과 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에 그 상세한 설명을 생략하기로 한다.
- [65] 이하, 본 명세서에서 폴리머 전해질은 다공성 분리막 또는 다공성 나노섬유 웹을 양극 및 음극과 함께 케이스 내부에 조립한 후, 유기 전해액을 케이스에 주입함에 따라 다공성 분리막 내에 유기 전해액이 함입된 후 겔화 공정을 거쳐서 얻어지며 액상의 유기 용매가 실질적으로 잔류하지 않는 무기공 타입의 겔형 폴리머 전해질을 말한다. 폴리머 전해질을 형성하는 데 사용되는 다공성 분리막이 단층의 나노섬유 웹으로 이루어지는 경우, 나노섬유 웹은 다공성 분리막을 의미하는 것으로 사용될 수 있다.
- [66] 첨부된 도 1은 본 발명의 바람직한 제1실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 단면도, 도 2는 본 발명의 바람직한 제2실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 단면도이다.
- [67] 도 1을 참고하면, 본 발명의 바람직한 제1실시예에 따른 리튬 이차 전지, 즉 리튬 폴리머 전지는 풀셀(full cell)을 형성하도록 양극(1), 무기공 타입의 겔형 폴리머 전해질(5), 및 음극(3)을 구비하여 이루어진다.
- [68] 상기 양극(1)은 양극 집전체(11a)의 일면에 양극 활물질층(11b)을 구비하고 있고, 음극(3)은 음극 집전체(13a)의 일면에 음극 활물질층(13b)을 구비하고 있다.
- [69] 그러나, 상기 양극(1)은 음극(3)과 대향하여 배치되며 바이셀을 형성하도록 양극집전체(11a)의 양면에 한쌍의 양극 활물질층을 구비할 수 있다.
- [70] 상기 양극 활물질층(11b)은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , V_2O_5 , V_6O_{13} , TiS , MoS , 또는 유기디설파이드 화합물이나 유기폴리설파이드 화합물 등의 리튬을 흡장, 방출이 가능한 물질을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 양극 활물질 이외에도 다른 종류의 양극 활물질을 사용하는 것도 물론 가능하다.
- [71] 상기 음극 활물질층(13b)은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 섬유, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질, 주석 산화물, 이들을 리튬화한 것, 리튬, 리튬합금 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 음극 활물질로 종류가 한정되는 것은 아니다.
- [72] 상기 양극(1) 및 음극(3)은 종래의 리튬 이온 전지에서 일반적으로 사용하던

방법과 같이 적당량의 활물질, 도전제, 결합제 및 유기 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 다음, 양극 및 음극 집전체(11a, 13a)로서 알루미늄 또는 구리 박판(foil) 또는 메쉬 등의 양면에 제조된 슬러리를 캐스팅하고, 건조 및 압연하여 얻어질 수 있다.

- [73] 예를 들어, 양극은 활물질, 도전제, 결합제로서 LiCoO_2 , 수퍼-P 카본, PVdF로 구성된 슬러리를 알루미늄 호일에 캐스팅하여 사용하고, 음극으로는 MCMB(mesocarbon microbeads), 수퍼-P 카본, PVdF로 구성된 슬러리를 구리 호일에 캐스팅하여 사용할 수 있다. 상기 양극과 음극에 있어서, 슬러리를 각각 캐스팅한 후, 입자 간 및 금속 호일과의 접착력을 증대시키기 위하여 롤 프레싱을 실시하는 것이 바람직하다.
- [74] 상기 폴리머 전해질(5)은, 전해액에 팽윤되어 겔화가 이루어지는 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 방사된 것으로 코어-셸 구조를 갖는 나노섬유(150)로 이루어진 다공성 나노섬유 웹(15), 즉 다공성 분리막에 유기 전해액이 함입되어 겔화 열처리 공정을 거침에 따라 얻어진 것이다.
- [75] 다공성 나노섬유 웹(15)은 유기 전해액에 팽윤되어 겔화가 이루어지는 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 방사하여 초극세 나노섬유를 포집함에 의해 다공성 나노섬유 웹을 형성하고, 고분자의 용점 이하의 온도에서 캘린더링하여 다공성 분리막이 형성된다.
- [76] 이 경우, 상기 방사용액에는 내열성을 강화하기 위하여 무기물 입자가 소정량 포함될 수 있다.
- [77] 또한, 상기 혼합물이 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머 및 무기물 입자로 이루어지는 경우, 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머는 4:6 내지 1:9 범위의 중량비, 바람직하게는 5:5 내지 3:7 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [78] 상기 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머의 혼합비가 중량비로 4:6보다 작은 경우 리튬 이온 전도도는 증가하나 팽윤성 폴리머의 팽윤 특성이 너무 커지고 양극(1) 및 음극(3)을 물리적으로 격리하는 세퍼레이터로서 역할을 하는 비팽윤성 폴리머의 양이 적게 되어 내열성과 강도가 떨어지게 된다. 즉, 유기 전해액을 함침한 후 겔화 공정을 거치게 될 때 외측에 배치된 팽윤성 폴리머 셸(150a)이 팽윤이 되어, 내측에 배치된 비팽윤성 폴리머 코어(150b)가 폴리머 전해질 막 전체에 대하여 균일하게 웹 형상을 유지하기 어렵고, 그 결과 비팽윤성 폴리머 코어(150b)가 세퍼레이터로서 역할을 하지 못함에 따라 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안전성을 도모하기 어렵게 된다.
- [79] 또한, 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머의 혼합비가 중량비로 1:9보다 큰 경우 전해액의 함침이 잘 안되고 팽윤성 폴리머의 팽윤이 이루어질지라도 팽윤된 폴리머의 양이 작기 때문에 웹의 기공을 막을 수 없고 리튬 이온 전도도가 감소함과 동시에 방사성이 나빠서 방사 트러블이 발생하게 된다.
- [80] 다공성 나노섬유 웹(15)은 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 혼합

폴리머를 방사하는 경우, 방사된 나노섬유(150)는 혼합되는 2 폴리머 사이의 분자량 차이가 설정값 이상일 경우 코어-셸 구조를 갖는다. 예를 들어, 팽윤성 폴리머로서 분자량이 1만 이하인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)와 비팽윤성 폴리머로서 분자량이 25만인 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 혼합하여 방사하면, 방사된 나노섬유(150)는 분자량이 큰 비팽윤성 폴리머가 나노섬유(150)의 코어 부분에 위치하고 분자량이 작은 팽윤성 폴리머가 셸 부분에 위치하는 형태를 가지고 있다. 그 결과, 본 발명의 다공성 나노섬유 웹(15)은 비팽윤성 폴리머 코어(150b)의 외부에 팽윤성 폴리머 셸(150a)이 둘러싸는 코어-셸 구조의 나노섬유(150)로 구성된다.

- [81] 나노섬유(150)가 코어-셸 구조를 가지는 것은 저온일 때 다공성 나노섬유 웹(15)은 소수성 재료이고 외측에 배치된 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)에 의해 소수성 성질을 나타내나, 팽윤성 폴리머의 용점 이상으로 온도가 올라가면 친수성 재료인 폴리아크릴로니트릴(PAN)에 의해 친수성으로 변하는 것으로부터 확인할 수 있다.
- [82] 따라서, 본 발명에서는 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 조합하여 혼합 폴리머를 구성할 때 분자량의 차이가 20배 이상인 것이 바람직하며, 용매에 용해된 후 방사방법으로 나노섬유로 제조될 수 있는 폴리머일 것이 요구된다.
- [83] 또한, 비팽윤성 폴리머는 팽윤성 폴리머와 비교할 때 분자량이 크기 때문에 용점도 상대적으로 높은 것으로 나타났다. 이 경우, 비팽윤성 폴리머는 용점이 180°C 이상인 수지인 것이 바람직하고, 팽윤성 폴리머는 용점이 150°C 이하, 바람직하게는 100~150°C 범위 내의 용점을 가지는 수지인 것이 바람직하다.
- [84] 더욱이, 비팽윤성 폴리머는 팽윤성 폴리머와 비교할 때 분자량의 차이로 인하여 유기 전해액에 포함된 용매에 상대적으로 팽윤이 더디게 이루어지거나 팽윤이 이루어지지 않는 폴리머가 사용된다.
- [85] 본 발명에서 팽윤성 폴리머는 전지의 충전 및 방전시에 음극 및 양극에서 산화 또는 환원되는 리튬 이온을 운반해주는 통로 역할을 해줄 수 있도록 전도성이 우수한 고분자로 이루어지는 것이 요구된다.
- [86] 본 발명에 사용 가능한 팽윤성 폴리머는 전해액에 팽윤이 일어나는 수지로서 전기 방사법에 의하여 초극세 섬유로 형성 가능한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시메틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체,

폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

- [87] 또한, 본 발명에서 사용 가능한 비팽윤성 폴리머는 전기방사를 위해 유기용매에 용해될 수 있고 유기 전해액에 포함되는 유기 용매에 의해 팽윤성 폴리머보다 팽윤이 더디게 일어나거나 팽윤이 일어나지 않으며, 용점이 180°C 이상인 수지로서, 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리아미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트რი메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리에트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등을 사용할 수 있다.
- [88] 본 발명에서는 다공성 나노섬유 웹(15)이 비팽윤성 폴리머 코어(150b)의 외부에 팽윤성 폴리머 쉘(150a)이 둘러싸는 코어-쉘 구조의 나노섬유(150)로 형성되도록 다공성 나노섬유 웹(15)의 제조에 사용되는 방사용액은 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 혼합 폴리머를 구성할 때 분자량의 차이를 선택하는 것이 필요하다. 따라서, 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머 사이의 분자량 차이는 적어도 20배 이상이 되도록 조합하는 것이 바람직하다.
- [89] 한편, 다공성 나노섬유 웹(15)은 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머가 용해된 방사용액을 방사하여 얻어지며, 도 3에 도시된 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 장비를 사용하여 방사하는 것이 바람직하다.
- [90] 본 발명에서 사용 가능한 방사방법으로는 에어 전기방사(AES) 이외에 전기방사(electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electroblown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 및 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 등을 사용할 수 있다.
- [91] 예를 들어, 에어 전기방사(AES)에 의해 제조되는 다공성 나노섬유 웹(15)은 10 내지 25 μm 인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10 내지 15 μm 인 것이 적당하다. 다공성 나노섬유 웹(15)의 두께가 10 μm 미만인 경우, 팽윤성 폴리머 쉘(150a)에 대한 젤화가 이루어진 후에 잔류하는 비팽윤성 폴리머 코어(150b)의 두께가 너무 얇아지게 되어 쇼트가 발생할 수 있으며, 두께가 25 μm 를 초과하는 경우, 젤화되는 팽윤성 폴리머 쉘(150a)의 두께도 증가하여 이온 전도도가 떨어지게 된다.
- [92] 상기 폴리머 전해질(5)의 다공성 나노섬유 웹(15)에 함입되는 유기 전해액은 비수성 유기용매와 리튬염의 용질을 포함한다.
- [93] 상기 유기용매는, 팽윤성 폴리머에 대한 용해성이 우수한 한편 비팽윤성 폴리머에 대한 용해성이 낮으며, 또한 나노섬유(150)가 코어-쉘 구조를 가지고

파이버의 외측에 팽윤성 폴리머 쉘(150a)이 배치되어 있기 때문에, 다공성 나노섬유 웹(15)에 함입되는 유기 전해액의 유기용매는 주로 팽윤성 폴리머를 젤화하여, 가소화시키는 작용이 이루어진다.

- [94] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 부티로락톤(BL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐케톤이 있으나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니며, 또한 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [95] 또한, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 그 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiSbF_6 , LiCl , LiI , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [96] 상기 무기물 입자는 Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SiO_2 , SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [97] 상기 혼합물이 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머, 및 무기물 입자로 이루어지는 경우, 첨가되는 무기물 입자의 함량은 무기물 입자의 크기가 10 내지 100nm 사이일 때 혼합물 전체에 대하여 10 내지 25 중량% 범위로 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 무기물 입자를 10 내지 20 중량% 범위로 함유하며 크기가 15 내지 25nm 범위인 것이 좋다.
- [98] 무기물 입자의 함량이 혼합물 전체에 대하여 10 중량% 미만인 경우 필름 형태를 유지하지 못하고 수축이 발생하고 원하는 내열 특성이 얻어지지 못하며, 25 중량%를 초과하는 경우 방사노즐 팁(tip)이 오염되는 방사 트러블 현상이 발생하며 용매 휘발이 빨라서 필름 강도가 떨어지게 된다.
- [99] 또한, 무기물 입자의 크기가 10nm 미만이면 부피가 너무 커져 다루기 어렵고, 100nm를 초과하는 경우 무기물 입자가 뭉치는 현상이 발생하여 섬유 밖으로 노출되는 것이 많이 생겨 섬유의 강도가 떨어지는 원인이 된다.
- [100] 한편, 본 발명은 도 2에 도시된 제2실시예와 같이, 제1실시예의 무기공 타입의 젤형 폴리머 전해질(5)의 일측 또는 양측에 적층되어 접착층으로 이용되는

초박막의 무기공 폴리머 필름층(5a)을 포함할 수 있다.

- [101] 상기 제2실시예의 구조는 예를 들어, 방사노즐이 콜렉터의 진행방향을 따라 간격을 두고 배치된 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 에어 전기방사(AES)에 의해 먼저 혼합 폴리머가 용해된 제1방사용액을 사용하여 제1 다공성 나노섬유 웹(15)을 형성한 후, 이어서 단일 폴리머가 용해된 제2방사용액을 사용하여 박막의 제2 나노섬유 웹을 제1 다공성 나노섬유 웹(15)의 상부에 적층하여 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 나노섬유 웹을 형성한다.
- [102] 상기 제2방사용액을 준비하는 데 사용되는 폴리머는 전해액에 팽윤이 이루어지며 리튬 이온의 전도가 가능하며 접착성이 우수한 고분자 수지로서, PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드), PEO(Poly-Ethylen Oxide), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), TPU(Thermoplastic Poly Urethane) 중 어느 하나를 사용할 수 있으며, PVDF와 같은 팽윤성이면서 이온 전도가 우수하고 접착성도 우수한 고분자가 바람직하다.
- [103] 그 후, 후속공정에서 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 나노섬유 웹을 제2 다공성 나노섬유 웹의 융점보다 다소 낮은 온도로 설정된 예를 들어, 적외선 램프 히터를 제2 다공성 나노섬유 웹이 대향하여 통과하도록 열처리하면 제2 다공성 나노섬유 웹은 무기공 필름(5a)으로 변환되어 제1 다공성 나노섬유 웹(15)과 무기공 필름(5a)의 적층 구조가 얻어진다.
- [104] 상기 무기공 필름(5a)은 2 내지 $5\mu\text{m}$ 두께로 형성하는 것이 바람직하며, $2\mu\text{m}$ 미만인 경우, 접착층으로서의 기능이 약하고, $5\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 전체적인 폴리머 전해질의 두께가 박막화가 어렵고 동시에 이온 전도도가 낮아지게 된다.
- [105] 이하에 도 3 내지 도 6을 참고하여, 본 발명에 따른 리튬 이온 폴리머 전지의 제조방법을 설명한다.
- [106] 도 3은 본 발명에 따른 폴리머 전해질로 이용되는 다공성 분리막의 제조공정을 나타내는 공정 단면도, 도 4는 본 발명에 따른 양극과 폴리머 전해질로 사용되는 다공성 분리막의 봉지공정을 나타내는 공정 단면도, 도 5는 본 발명에 따라 조립된 전극 조립체의 개략 단면도, 도 6은 본 발명에 따라 조립된 전극 조립체의 개략 평면도이다.
- [107] 본 발명에서는 먼저 도 3과 같이 다공성 나노섬유 웹(15)을 예를 들어, 에어 전기방사(AES)에 의해 제조한다.
- [108] 즉, 도 3에 나타난 에어분사 전기방사장치를 사용하여 충분한 점도를 지닌 혼합 방사용액이 방사되는 방사 노즐(24)과 콜렉터(26) 사이에 90~120Kv의 고전압 정전기력을 인가함에 의해 콜렉터(26)에 초극세 나노섬유(150)가 방사되어 다공성 나노섬유 웹(15)을 형성하며, 이 경우 각 방사 노즐(24)마다 에어(24a)를 분사함에 의해 방사된 나노섬유(150)가 콜렉터(26)에 포집되지 못하고 날리는 것을 잡아주게 된다.
- [109] 본 발명에서 혼합방사용액은 40~90중량% 비팽윤성 고분자 물질과

10~60중량%의 팽윤성 고분자 물질을 2성분계 용매 또는 1성분계 용매에 첨가하여 제조한다. 이 경우, 혼합방사용액에 사용되는 용매는 비등점(BP: boiling point)이 높은 것과 낮은 것을 혼합한 2성분계 용매를 사용하는 것이 바람직하다.

- [110] 본 발명에서 사용하는 에어분사 전기방사장치는 비팽윤성 폴리머 물질과 팽윤성 폴리머 물질이 용매와 혼합되어 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 공압을 이용한 믹싱 모터(22a)를 구동원으로 사용하는 교반기(22)를 내장한 믹싱 탱크(Mixing Tank)(21)와, 고전압 발생기가 연결된 다수의 방사노즐(24)이 매트릭스 형태로 배치된 멀티-홀 노즐팩(도시되지 않음)을 포함한다. 믹싱 탱크(21)로부터 도시되지 않은 정량 펌프와 이송관(23)을 통하여 연결된 다수의 방사노즐(24)로 토출되는 혼합방사용액은 고전압 발생기에 의하여 하전된 방사노즐(24)을 통과하면서 나노 섬유(150)로 방출되고, 일정 속도로 이동하는 컨베이어 형태의 접지된 콜렉터(26) 위에 나노 섬유(150)가 축적되어 다공성 나노섬유 웹(15)을 형성한다.
- [111] 이 경우, 본 발명에서는 후속공정 및 후술하는 양극 봉지 공정의 작업성을 개선할 수 있도록 인장강도가 높은 트랜스퍼 시트(25a)를 트랜스퍼 롤(25)로부터 에어분사 전기방사장치의 콜렉터(26)의 상부로 연속적으로 투입함에 의해 트랜스퍼 시트(25a)의 상부에 다공성 나노섬유 웹(15)을 적층 형성한다.
- [112] 상기 트랜스퍼 시트(25a)는 예를 들어, 종이, 또는 혼합방사용액의 방사시에 이에 포함된 용매에 의해 용해가 이루어지지 않는 고분자 재료로 이루어진 부직포, PE, PP 등의 폴리올레핀계 필름을 사용할 수 있다. 다공성 나노섬유 웹(15) 자체만으로 이루어진 경우 인장강도가 낮아서 높은 이송속도를 가지고 이송되면서 건조 공정, 캘린더링 공정 및 권선 공정이 이루어지는 것이 어렵다.
- [113] 더욱이, 다공성 나노섬유 웹(15)을 제조한 후 후속된 양극 또는 음극과의 봉지 공정을 높은 이송속도를 가지고 연속적으로 실행되기 어려우나 상기한 트랜스퍼 시트(25a)를 이용하는 경우 충분한 인장강도를 제공함에 따라 공정처리 속도를 크게 높일 수 있다.
- [114] 또한, 다공성 나노섬유 웹(15)만을 사용하는 경우 정전기로 인하여 타 물체에 들러붙는 현상이 발생하여 작업성이 떨어지게 되나 트랜스퍼 시트(25a)를 이용하는 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [115] 상기 트랜스퍼 시트(25a)는 도 4와 같이 전극과의 롤 프레싱을 거친 후, 박리되어 제거된다.
- [116] 상기와 같이 혼합방사용액을 준비한 후 멀티-홀 노즐팩을 사용하여 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법으로 방사를 진행하면 0.3~1.5 μ m 직경의 초극세 섬유의 방사가 이루어지며, 섬유의 생성과 동시에 3차원의 네트워크 구조로 융착되어 적층된 형태의 다공성 나노섬유 웹(15)이 트랜스퍼 시트(25a)의 상부에 형성된다. 초극세 섬유로 이루어진 나노섬유 웹(15)은 초박막, 초경량으로서, 부피 대비 표면적 비가 높고, 높은 기공도를 가진다.

- [117] 상기와 같이 얻어진 다공성 나노섬유 웹(15)은 그 후 프리히터(28)에 의한 선 건조구간(Pre-air Dry Zone)을 통과하면서 다공성 나노섬유 웹(15)의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절하는 공정을 거친 후 가열 압착롤러(29)를 이용한 캘린더링 공정이 이루어진다.
- [118] 프리히터(28)에 의한 선 건조구간(Pre-Air Dry Zone)은 20~40°C의 에어를 팬(fan)을 이용하여 웹에 인가하여 다공성 나노섬유 웹(15)의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절함에 의해 다공성 나노섬유 웹(15)이 벌키(bulky)해지는 것을 조절하여 막의 강도를 증가시켜주는 역할과 동시에 다공성(Porosity)을 조절할 수 있게 된다.
- [119] 이 경우, 용매의 휘발이 지나치게 된 상태에서 캘린더링이 이루어지면 다공성은 증가하나 웹의 강도가 약해지고, 반대로 용매의 휘발이 적게 되면 웹이 녹는 현상이 발생하게 된다.
- [120] 상기한 선 건조 공정에 후속된 다공성 나노섬유 웹(15)의 캘린더링(calendering) 공정에서는 가열 압착롤러(29)를 사용하여 진행되며, 이 경우 캘린더링 온도가 너무 낮으면 웹(web)이 너무 벌키(Bulky)해져서 강성을 갖지 못하고 너무 높으면 웹이 녹아 기공(Pore)이 막히게 된다. 또한, 웹에 잔존해 있는 용매를 완전히 휘발할 수 있는 온도에서 열압착이 이루어져야 하며, 너무 적게 휘발시키게 되면 웹이 녹는 현상이 발생하게 된다.
- [121] 본 발명에서는 가열 압착롤러(29)를 170~210°C의 온도, 0~40kgf/cm²의 압력(압착롤러의 자중압력 제외)으로 설정하여 다공성 나노섬유 웹(15)의 캘린더링을 진행하여, 1차 선 수축을 실시함으로써 실제 사용시에 다공성 분리막의 안정화를 유지할 수 있게 하였다.
- [122] 비팽윤성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 예를 들어, 각각 PAN과 PVdF 조합인 경우 캘린더링 온도와 압력은 하기와 같다:
- [123] PAN과 PVdF 조합: 170~210°C, 20~30kgf/cm²
- [124] 상기한 웹의 캘린더링 공정이 이루어지면 두께 10~25 μ m의 다공성 나노섬유 웹(15), 즉 다공성 분리막이 얻어지게 된다.
- [125] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라 상기한 캘린더링 공정이 이루어진 후 얻어진 다공성 분리막은 바람직하게는 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍 건조기(30)를 사용하여 잔류 용매나 수분을 제거하는 공정을 거친 후, 트랜스퍼 시트(25a)가 내측에 배치되는 상태로 다공성 분리막의 권취롤로서 와인더(31)에 권선된다.
- [126] 얻어진 다공성 분리막, 즉 나노섬유 웹(15)은 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합하여 혼합 폴리머를 방사할 때 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)와 폴리아크릴로니트릴(PAN)의 조합과 같이 혼합되는 2 폴리머 사이의 분자량 차이가 설정값 이상이 되도록 설정함에 의해 방사된 나노섬유(150)는 코어-셸 구조를 갖는다.
- [127] 즉, 나노섬유(150)에서 분자량이 큰 폴리아크릴로니트릴(PAN)이 코어 부분에

위치하고 분자량이 작은 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)가 셀 부분에 위치하는 형태를 가지고 있다. 그 결과, 본 발명의 다공성 분리막을 구성하는 다공성 나노섬유 웹(15)은 비팽윤성 폴리머 코어(150b)의 외부에 팽윤성 폴리머 셀(150a)이 둘러싸는 코어-셀 구조의 나노섬유(150)로 구성된다.

[128] 이하에 도 4 및 도 7을 참고하여 전극의 봉지화 공정 및 전지의 조립 공정에 대하여 설명한다.

[129] 도 4를 참고하면, 2장의 다공성 분리막(15)을 사용한 봉지화 공정에 의해 양극(1)과 음극(3) 중 어느 하나를 봉지화할 수 있다. 실시예 설명에서는 양극(1)의 봉지화를 예를 들어 설명한다.

[130] 먼저, 상기 양극(1)은 스트립 형태의 양극 집전체(11a)에 바이셀(또는 풀셀)을 형성하도록 양극 활물질(11b, 11c)을 포함하는 슬러리를 양면 캐스팅하고 롤 프레싱하여 다수의 단위 양극셀(1a-1d)이 순차적으로 형성된 양극 스트립(1n)을 형성하고, 이를 권선기를 사용하여 릴에 권선한다(S11).

[131] 또한, 음극(3)은 양극과 동일한 방식으로 바이셀(또는 풀셀) 구조로 형성한 후(S11), 개별적인 단위 음극셀로 분리하여(S14), 도 5와 같이 다수의 단위 음극셀(3a-3c)을 준비한다.

[132] 상기 양극 스트립(1n)은, 릴에 권선하기 전에 또는 도 4에 도시된 봉지화 공정이 개시되기 전에 블랭킹 장비를 사용하여 블랭킹(blanking)(즉, 타발 성형)을 실시하여 양극 스트립(1n)으로부터 다수의 단위 양극셀(1a-1d)을 양극 단자(11x)를 형성할 부분을 남기고 부분적으로 분리한다(S12).

[133] 또한, 상기 블랭킹 공정에서는 양극 스트립(1n)의 스텝-바이-스텝 방식 이송에 따라 1단위 공정 길이만큼 이송한 후, 각각의 단위 공정마다 블랭킹을 실시하여 인접한 단위 양극셀(1a-1d) 사이에는 다수의 타공을 형성하고, 단위 양극셀(1a-1d)과 양 측면에 형성된 마스킹 테이프 부착 영역 사이에 공간을 형성함에 의해 각 단위 양극셀(1a-1d)을 직사각형 또는 정사각형 등의 일정한 면적을 갖는 사각형 형상을 가지며 상호 연결되도록 타발한다.

[134] 그 후, 도 4와 같이 각각 트랜스퍼 시트(15c, 15d)에 적층된 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a, 15b)을 양극 스트립(1n)의 상하부에 배치한 상태에서 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a, 15b)과 양극 스트립(1n)을 한쌍의 열간 압착롤(33a, 33b)로 이루어진 롤 프레싱 장치(33)를 연속적으로 통과시키면서 열과 압력을 가한 롤 프레싱을 실시한다(S13).

[135] 이 경우, 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a, 15b)은 도 6과 같이, 양극 스트립(1n)의 폭보다 소정의 길이만큼 더 넓은 폭을 갖는 스트립 형상을 가지고 있다. 상기 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a, 15b)은 단위 음극셀(3a-3c)의 폭과 동일하게 설정하는 것이 바람직하다. 도 6에서 11x는 양극 단자, 13x는 음극 단자를 가리킨다.

[136] 또한, 상기 단위 양극셀(1a-1d)에 대한 봉지화를 위한 롤 프레싱을 거친 후, 트랜스퍼 시트(15c, 15d)는 도 4와 같이 다공성 나노섬유 웹(15a, 15b)으로부터

박리되어 제거된다.

- [137] 그 결과, 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)은 롤-투-롤(Roll-to-Roll) 방법으로 양극 스트립(1n)의 다수의 단위 양극셀(1a-1d)을 순차적으로 봉지화하여 실링이 이루어질 수 있어 높은 생산성을 가진다.
- [138] 그 후, 예를 들어, 도 5와 같이 다공성 나노섬유 웹(15)으로 봉지화가 이루어진 다수의 단위 양극 셀(1a-1d) 사이에 각각 단위 음극 셀(3a-3c)을 적층하여 전극 조립체(100)를 형성하고(S15), 전극 조립체(100)의 외부를 둘러싸도록 유기 용매에 팽윤이 되지 않으며 인장강도가 우수한 재료로 이루어진 압박밴드(101)로 테이핑한다(S16).
- [139] 일반적으로 리튬 이온 폴리머 전지에서 다수의 단위 양극 셀과 단위 음극 셀이 적층된 전극 조립체(100)는 충전 및 방전시에 내부가 팽창되어 셀의 적층방향으로 팽창 및 수축이 발생하는 문제가 존재하며, 이러한 동작이 반복되면 전극 내에 함침되어 있던 액상의 전해액은 전해질로 함침되어 전극과 전해질 사이가 분리되는 현상이 발생하며, 그 결과 점차적으로 계면저항이 증가하여, OCV(개방회로전압)가 감소하는 문제가 있다.
- [140] 본 발명에서는 상기와 같이 전극 조립체(100)의 외부를 비팽윤성 재료로 이루어진 박막 압박밴드(101)로 테이핑함에 따라 충방전 진행시에 전극 조립체(100)의 팽창과 수축이 전극 조립체(100)의 수직방향 대신에 측면방향으로 이루어지도록 유도하여 전해질과 전극 사이의 분리 현상을 방지함에 따라 계면저항의 증가를 억제할 수 있어, OCV(개방회로전압)의 감소를 최소화할 수 있다.
- [141] 더욱이, 본 발명에서는 상기 팽윤성 폴리머의 일부가 상기 폴리머 전해질(5)과 연속한 상태로 상기 양극(1) 및 상기 음극(3)에 충전되는 것에 의해 상기 양극(1) 및 음극(3)과 상기 폴리머 전해질(5)과 접촉되어, OCV(개방회로전압)의 감소를 최소화할 수 있다.
- [142] 상기 압박밴드(101)는 예를 들어, 셀가드사에서 입수 가능한 PP/PE 또는 PE/PP/PE 부직포나 PET 필름 등의 올레핀계 필름, 박막의 세라믹을 사용할 수 있다.
- [143] 도 5에 도시된 실시예 설명에서는 Z 폴딩 방법으로 다수의 단위 양극 셀(1a-1d) 사이에 단위 음극 셀(3a-3c)을 적층하여 대용량의 전극 조립체(100)를 형성하는 구조를 제시하였으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고 다른 방법으로 전극 조립체(100)를 형성하고 압박밴드(101)로 테이핑하는 것도 가능하다.
- [144] 이 경우, 필요에 따라 적어도 하나의 강도 보강용 플레이트를 전극 조립체(100)의 일측면 또는 양측면에 조립한 상태로 압박밴드(101) 테이핑이 이루어질 수 있다.
- [145] 예를 들어, 단위 양극 셀(1a-1d) 대신에 다수의 단위 음극 셀(3a-3c)을 한쌍의 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)을 사용하여 연속적으로 봉지화한 후, 다수의 단위 음극 셀(3a-3c) 사이에 단위 양극 셀(1a-1d)을 적층하여 대용량의 전극

조립체(100)를 형성할 수 있다.

- [146] 또한, 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)을 양극(1)과 음극(3) 사이에 넣고, 가열 라미네이션 공정에 의해 일체화시킨 후, 적층하거나 롤식으로 말아서 케이스에 조립할 수 있다.
- [147] 더욱이, 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)을 각각 양극(1)과 음극(3)의 일면에 접착한 후, 일면에 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)이 형성된 양극(1)과 음극(3)을 적층하여, 가열 라미네이션 공정에 의해 일체화시킨 후, 적층하거나 롤식으로 말아서 케이스에 조립할 수 있다.
- [148] 이어서, 압박밴드(101)로 테이핑된 전극 조립체(100)를 케이스(도시되지 않음)에 내장하고(S17), 유기 전해액을 주입한 후 겔화 공정이 이루어지도록 열처리를 실시하고 밀봉한다(S18,S19). 이 경우, 주입되는 유기 전해액은 다공성 나노섬유 웹(15)에 포함된 팽윤성 폴리머를 300 내지 500% 팽윤시켜서 모두 겔화가 이루어지고 액상의 유기 용매가 실질적으로 잔류하지 않는 적정량을 주입하도록 설정된다.
- [149] 본 발명에서는 양극(1)과 음극(3) 사이에 배치된 다공성 나노섬유 웹(15a,15b)이 3차원 기공 구조를 갖는 다공성 막이므로 유기 전해액을 주입할 때 함침이 매우 빠르게 이루어지게 된다.
- [150] 상기 겔화 공정은 유기 전해액을 주입한 후, 40°C 내지 120°C 범위의 온도에서 10분 내지 600분 범위의 조건으로 가열한 후 냉각시킨다.
- [151] 따라서, 유기 전해액을 주입한 후, 겔화시키기 위한 열처리 공정에서 열처리 조건을 팽윤성 폴리머의 용점보다 높고 비팽윤성 폴리머의 용점보다 낮은 온도에서 겔화를 진행하면, 나노섬유(150)의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셀(150a)은 가소화가 진행되어 겔화가 이루어지며, 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어(150b)는 미약한 팽윤만 일어나고 체인이 끊어지지 않고 유지됨에 따라 매트릭스 형상을 유지한다.
- [152] 그 결과, 폴리머 전해질(5)은, 겔화가 이루어진 팽윤성 폴리머 셀(150a)에 의해 전체적으로는 액상의 유기 용매가 실질적으로 잔류하지 않는 무기공 타입의 겔형 전해질을 형성함과 동시에 비팽윤성 폴리머 코어(150b)는 전해액에 팽윤이 이루어지지 않고 형상을 유지한다.
- [153] 그 결과, 겔 상태의 팽윤성 폴리머 셀(150a)은 전지의 충전 및 방전시에 음극(3) 및 양극(1)에서 산화 또는 환원되는 리튬 이온을 운반해주는 리튬 이온 전도체로서의 기능을 발휘하며, 비팽윤성 폴리머 코어(150b)는 양극(1) 및 음극(3)을 물리적으로 격리하는 세퍼레이터로서 역할을 하여 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안전성이 향상된다.
- [154] 이 경우, 겔화 공정을 거침에 따라 팽윤된 팽윤성 폴리머의 일부는 양극(1) 및 음극(3)의 내부로 침투가 이루어짐에 따라 전극과 폴리머 전해질(5) 사이의 계면저항이 감소함과 동시에 폴리머 전해질(5)의 박막화를 도모할 수 있다.
- [155] 또한, 코어-셀 구조를 갖는 본 발명의 나노섬유(150)는 비팽윤성 폴리머

코어(150b)의 외부에 팽윤성 폴리머 셸(150a)이 둘러싸는 구조를 이루고 있어, 유기 전해액을 함침한 후 겔화 공정을 거치게 될 때 외측에 배치된 팽윤성 폴리머 셸(150a)이 균일하게 팽윤이 되어, 전해질 막 전체에 대하여 전지 특성이 균일하게 발현될 수 있다.

- [156] 상기한 실시예 설명에서는 폴리머 전해질(5)을 형성하기 위하여 코어-셸 구조를 갖는 나노섬유(15)로 이루어진 단일층의 다공성 나노섬유 웹(15)을 분리막으로 사용한 것을 예시하였으나, 본 발명은 이에 제한되지 않고 다층 구조로 이루어질 수 있다.
- [157] 첨부된 도 8 및 도 9는 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막의 일예를 나타내는 단면도이다.
- [158] 먼저, 도 8에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막(210)은 지지체(matrix)로서 사용되며 미세 기공을 갖는 다공성 부직포(211)와 다공성 부직포(211)의 적어도 일 측면에 접착층으로 사용되며, 전해액을 함침하고 있는 다공성 나노섬유 웹(213)을 구비하고 있다.
- [159] 상기 기재로 사용 가능한 다공성 부직포(211)는 코어로서 PP 섬유의 외주에 PE가 코팅된 이중 구조의 PP/PE 섬유로 이루어진 부직포, 또는 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET: polyethyleneterephthalate) 섬유로 이루어진 PET 부직포, 셀룰로즈 섬유로 이루어진 부직포 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [160] 상기 다공성 부직포(211)는 70 내지 80 범위의 기공도를 갖는 것이 바람직하다.
- [161] 상기 다공성 부직포(211)의 일측면에 적층되는 다공성 나노섬유 웹(13)은 음극과 양극(도시되지 않음) 사이에 삽입되어 조립이 이루어질 때 음극과 접촉이 용이하게 이루어지는 접착층 역할을 한다. 이를 위해 다공성 나노섬유 웹(213)은 음극 활물질과의 접착력이 우수한 고분자, 예를 들어 PVDF(폴리비닐리덴 플로라이드)를 전기방사하여 얻어진 것을 사용할 수 있다.
- [162] 또한, 상기 다공성 부직포(211)는 기공이 너무 크기 때문에 도 9에 도시된 실시예의 분리막(210a)과 같이, 기공도를 낮추도록 다공성 나노섬유 웹(213) 대신에 다공성 나노섬유 웹(213)을 무기공 고분자 필름으로 변환하여 초박막의 무기공 필름(213a)을 적용하는 것이 바람직하다.
- [163] 상기 다공성 나노섬유 웹(213)과 무기공 필름(213a)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자, 예를 들어, PVDF(폴리비닐리덴 플로라이드), PEO(Poly-Ethylene Oxide), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), TPU(Thermoplastic Poly Urethane) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [164] 특히, 상기 PVDF는 기본적으로 전해액에 대한 팽윤성을 가지면서 전해질 이온의 전도가 가능하고 음극 활물질과의 접착력이 우수한 고분자로서 가장 바람직하다.
- [165] 상기 PVDF는 예를 들어, VF(vinylidene fluoride)에 CTFE(Chlorotrifluoroethylene)를 15 내지 20wt% 함유한 CTFE계 PVDF 공중합물,

또는 VF(vinylidene fluoride)에 HFP(hexafluoropropylene)를 4 내지 12wt% 함유한 HFP계 PVDF 공중합물인 것이 더욱 바람직하다.

- [166] 상기 CTFE계 PVDF 공중합물은 CTFE 코모노머를 15wt% 미만으로 함유하는 경우 PVDF 공중합물의 제조가 불가능하고, CTFE 코모노머를 20wt%를 초과하여 함유하는 경우 PVDF 공중합물의 내열 특성이 나빠지고 너무 부드러우며 전해질의 흡수가 너무 많아서 분리막으로 사용이 어려운 문제가 있다.
- [167] 또한, 상기 HFP계 PVDF 공중합물은 HFP 코모노머를 4wt% 미만으로 함유하는 경우 PVDF 공중합물의 제조가 불가능하고, HFP 코모노머를 12wt%를 초과하여 함유하는 경우 PVDF 공중합물의 내열 특성이 약해져서 분리막으로 사용이 어려운 문제가 있다.
- [168] 상기한 CTFE계 PVDF 공중합물은 Solvay Solexis에서 공급하는 Solvay Solef® PVDF Fluoropolymer Resins 중에 Solef® 32008을 사용할 수 있고, HFP계 PVDF 공중합물은 Solvay Solef® PVDF Fluoropolymer Resins 중에 Solef® 21216 또는 ARKEMA KYNAR® PVDF Fluoropolymer Resins 중에 KYNAR FLEX LBG를 사용할 수 있다.
- [169] 상기 CTFE계 PVDF 공중합물 및 HFP계 PVDF 공중합물은 각각 공중합물을 형성할 때 CTFE 또는 HFP를 포함함에 의해 PVDF 공중합물이 분리막으로 사용될 때, VF(vinylidene fluoride)의 호모폴리머로 이루어진 PVDF보다 이온전도도가 향상되는 이점이 있다.
- [170] 또한, 상기 다공성 나노섬유 웹(213)은 예를 들어, 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 도 10과 같이, 멀티-홀 노즐팩(221)을 사용하여 방사용액을 상기 다공성 부직포(211)의 일측면에 초극세 나노섬유(215)를 전기방사하여 초극세 섬유가 다공성 부직포(211) 위에 포집되어 다공성 나노섬유 웹을 형성한다.
- [171] 상기 다공성 나노섬유 웹(213)은 초극세 나노섬유(215)로 이루어진 다공성 나노섬유 웹을 형성하고, 얻어진 다공성 나노섬유 웹을 캘린더 장치(226)에서 고분자의 용점 이하의 온도에서 캘린더링하여 형성된다.
- [172] 상기 무기공 필름(213a)의 형성은 먼저 다공성 부직포(211)의 일측면에 다공성 나노섬유 웹(213)을 형성한 후, 후속공정에서 상기 고분자(예를 들어, PVDF)의 용점 보다 낮은 온도에서 히터(225)를 이용한 표면을 열처리함에 의해 다공성 나노섬유 웹(213)을 무기공 필름(213a)으로 변환시켜서 형성할 수 있다.
- [173] 상기 열처리 공정에서 열처리 온도가 고분자의 용점 보다 다소 낮은 온도에서 실시할 수 있는 것은 고분자 나노섬유 웹에 용매가 잔존하고 있기 때문이다.
- [174] 다공성 나노섬유 웹(213)을 구성하는 섬유의 평균 직경은 기공도 및 기공크기 분포에 매우 큰 영향을 미친다. 섬유 직경이 작을수록 기공 크기가 작아지며, 기공 크기 분포도 작아진다. 또한, 섬유의 직경이 작을수록 섬유의 비표면적이 증대되므로 전해액 보액 능력이 커지게 되므로 전해액 누액의 가능성이

줄어들게 된다.

- [175] 상기 다공성 나노섬유 웹(213)을 구성하는 섬유 직경은 0.3~1.5 μm 범위이다. 무기공 필름을 형성하는 데 사용되는 다공성 나노섬유 웹(213)의 두께는 1~10 μm 범위, 바람직하게는 3~5 μm 의 초박막으로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [176] 초극세 섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 웹은 초박막, 초경량으로서, 부피 대비 표면적 비가 높고, 높은 기공도를 가진다.
- [177] 상기 실시예에 적용된 무기공 필름(213a)은 전해액에 함침될 때 전해액에 의해 팽윤이 이루어지면서 리튬 이온의 전도가 가능하고 초박막으로 이루어져 있으므로 저항으로 작용하지 않으며, 리튬 이온의 이동도는 증가하게 된다.
- [178] 추후 전극 조립시에 상기와 같이 무기공 필름(213a)이 음극 활물질층의 표면에 밀착되도록 압착시키면, 전해액에 의해 팽윤이 이루어지면서 리튬 이온의 전도는 이루어지나, 음극과 분리막 사이의 공간 형성을 차단하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지할 수 있다. 그 결과, 음극의 표면에 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있다.
- [179] 상기 다공성 나노섬유 웹(213)을 전기방사하여 형성하기 위해 준비하는 방사용액은 내열성과 강도를 높이기 위해 무기물 입자를 소정량 포함할 수 있다. 상기 무기물 입자와 함량 등은 상기 다공성 나노섬유 웹(215)을 형성할 때와 동일하게 적용된다.
- [180] 본 발명의 이차 전지는 음극과 양극 사이에 분리막을 삽입하여 압착 조립한 전극 조립체에 전해액을 포함한다. 상기 전해액은 비수성 유기용매와 리튬염의 용질을 포함한다. 상기 전해액은 도 1에 도시된 폴리머 전해질(5)을 형성할 때 사용되는 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [181] 상술한 바와 같이, 전극 조립체를 조립한 후, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 캡조립체로 개구부를 마감한 뒤 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [182] 상기한 캔 또는 전극 조립체를 수용하여 실링하는 케이싱에 전해액이 주입되면 PVDF 다공성 나노섬유 웹(213) 또는 무기공 필름(213a)은 전해액을 머금으면서 젤화가 이루어지면서 팽윤된다.
- [183] 팽윤이 이루어지는 다공성 나노섬유 웹(213) 또는 무기공 필름(213a)의 일부는 다공성 부직포(211)의 큰 기공 내부로 밀려들어가면서 다공성 부직포(211)의 일측 기공 입구를 막아서 기공도를 낮추게 된다.
- [184] 특히, 상기 다공성 부직포(211)에 적층된 무기공 필름(213a)의 두께는 각각 1 내지 10 μm 범위, 바람직하게는 3 내지 5 μm 의 초박막으로 이루어지므로 전해액이 주입되어 함침되면 팽윤이 이루어지면서 미세기공이 형성되어 리튬 이온의 이동이 가능하게 된다. 그 결과 마이크로 쇼트는 발생하지 않으면서 OCV 특성이 크게 개선될 수 있다.
- [185] 또한, 상기 다공성 부직포(211)에 적층된 다공성 나노섬유 웹(213)은 전해액이 주입되어 함침되면 나노섬유 웹의 나노섬유가 약 500배 팽윤되어 기공이 크기가

축소되면서 필름화가 이루어진다. 그 결과, 나노섬유 웹의 미세기공을 통한 리튬 이온의 이동은 가능하게 되며, 마이크로 쇼트의 발생은 차단하여 OCV 특성이 크게 개선될 수 있다.

- [186] 더욱이, 본 발명에서는 기재로서 상기 다공성 부직포(211)를 사용하고, 부직포의 일측이 PVDF 무기공 필름(213a)으로 이루어지므로, 밀착성이 우수한 상기 무기공 필름(213a)은 음극의 표면에 밀착되어 조립되므로, 덴드라이트 형성을 억제하는 역할을 한다.
- [187] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 복합 다공성 분리막(210)은 예를 들어, 도 1에 도시된 바와 같이, 양극, 무기공 타입의 겔형 폴리머 전해질 및 음극을 포함하는 리튬 폴리머 전지에도 적용될 수 있다.
- [188] 이 경우, 상기 폴리머 전해질은, 다공성 부직포(211)와, 다수의 나노 섬유(215)로 이루어진 다공성 나노섬유 웹(213)이 적층된 복합 다공성 분리막(210)을 이용한다. 상기 나노섬유(215)는 도 1에 도시된 나노섬유(150)와 동일하게 비팽윤성 폴리머 코어의 외부에 팽윤성 폴리머 셸이 둘러싸는 코어-셸 구조를 형성하도록 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 혼합한 혼합 폴리머를 방사용액으로 사용한다. 상기 혼합 폴리머는 예를 들어, PVDF와 PAN과 같이 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머 사이의 분자량 차이가 적어도 20배 이상이 되도록 조합한다.
- [189] 그 후, 상기한 혼합 폴리머로 이루어진 다공성 나노섬유 웹(213)과 다공성 부직포(211)가 적층된 복합 다공성 분리막(210)을 사용하여 도 1 또는 도 5와 같이, 봉지화하고 양극 및 음극이 조립된 전극 조립체를 준비한 후, 전극 조립체를 케이싱하고 전해액을 주입한 후, 겔화 열처리를 실시하면 양극과 음극 사이에 겔형 폴리머 전해질이 형성된다.
- [190] 이하에 도 10 및 도 11을 참고하여 본 발명의 복합 다공성 분리막의 제조방법을 설명한다.
- [191] 본 발명의 실시예에 따른 복합 다공성 분리막(210)은 도 10에 도시된 바와 같이, 먼저 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 준비한다.
- [192] 그 후, 멀티-홀 노즐팩(221)을 사용하여 예를 들어, 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법으로 방사용액을 하측의 콜렉터(223)를 따라 이동되는 상기 다공성 부직포(11)의 일측면에 초극세 나노섬유(215)를 전기방사하여 다공성 나노섬유 웹(230)을 형성하여 2층 구조의 적층체를 형성한다.
- [193] 본 발명의 에어 전기방사(AES) 방법은 고분자 용액이 방사되는 멀티-홀 노즐팩(221)의 방사노즐과 콜렉터(223) 사이에 90~120Kv의 고전압 정전기력을 인가함에 의해 콜렉터(223)에 초극세 나노섬유(215)가 방사되어 다공성 나노섬유 웹(230)을 형성하며, 이 경우 각 방사노즐마다 에어를 분사함에 의해 방사된 섬유가 콜렉터(223)에 포집되지 못하고 날리는 것을 잡아주는 방사방법이다.

- [194] 상기 2층 구조의 적층체는 캘린더 장치(226)에서 캘린더링이 이루어져서 적층체의 두께 조절이 이루어지면, 도 8과 같은 다공성 부직포(211)와 다공성 고분자 나노섬유 웹(213)으로 이루어진 복합 다공성 분리막(210)이 얻어진다.
- [195] 한편, 상기 다공성 부직포(211)의 일측면에 다른 실시예에 따라 복합 다공성 분리막(210a)을 제조하는 경우, 다공성 부직포(211)의 일측면에 다공성 나노섬유 웹(230)을 적층하고, 다공성 나노섬유 웹(230)을 히터(225)에 노출된 상태로 이송시키면, 다공성 나노섬유 웹(230)은 무기공 필름(213a)으로 변환된다.
- [196] 이어서, 상기 2층 구조의 적층체는 캘린더 장치(226)에서 캘린더링이 이루어져서 적층체의 두께 조절이 이루어지면, 도 9와 같은 다공성 부직포(211)와 무기공 필름(13a)으로 이루어진 복합 다공성 분리막(210a)이 얻어진다.
- [197] 그러나, 본 발명에 따른 복합 다공성 분리막의 제조공정은 도 11에 도시된 바와 같이, 전사방법을 이용하여 멀티-홀 노즐팩(221)으로부터 방사용액을 하측의 콜렉터(223)를 따라 이송되는 트랜스퍼 시트(211a)의 일측면에 초극세 나노섬유(215)를 전기방사하여 초극세 나노섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 웹(230)을 형성한다.
- [198] 상기 트랜스퍼 시트(211a)는 예를 들어, 종이, 또는 방사용액의 방사시에 이에 포함된 용매에 의해 용해가 이루어지지 않는 고분자 재료로 이루어진 부직포, PE, PP 등의 폴리올레핀계 필름을 사용할 수 있다. 다공성 나노섬유 웹 자체만으로 이루어진 경우 인장강도가 낮아서 높은 이송속도를 가지고 이송되면서 건조 공정, 캘린더링 공정 및 권선 공정이 이루어지는 것이 어렵다.
- [199] 더욱이, 다공성 나노섬유 웹을 제조한 후 후속된 양극 또는 음극과의 봉지 공정을 높은 이송속도를 가지고 연속적으로 실행되기 어려우나 상기한 트랜스퍼 시트(211a)를 이용하는 경우 충분한 인장강도를 제공함에 따라 공정처리 속도를 크게 높일 수 있다.
- [200] 또한, 다공성 나노섬유 웹만을 사용하는 경우 정전기로 인하여 타 물체에 들러붙는 현상이 발생하여 작업성이 떨어지게 되나, 트랜스퍼 시트(211a)를 이용하는 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다.
- [201] 더욱이, 전기방사되는 나노섬유는 콜렉터에서 집적 현상이 일어나며 집적부의 패턴을 따라가며 적층되는 현상이 있다(ex. 다이아몬드 패턴위에 방사하면 최초 다이아몬드 패턴을 따라 나노섬유가 집적되기 시작함).
- [202] 따라서, 균일도(기공크기, 통기도, 두께, 중량 등)가 좋은 나노섬유의 다공성 나노섬유 웹을 만들기 위해서는 부직포보다 종이에 방사하는 것이 더 적합하다.
- [203] 부직포에 바로 방사하여 캘린더링하는 경우 부직포의 녹는점 때문에 캘린더링 온도의 제어에 제한을 받는다. PVdF 섬유 사이의 결합온도는 약 150도이나, 부직포의 녹는점은 이보다 낮은 110~130도이다. 따라서, 나노섬유의 다공성 나노섬유 웹을 종이에 방사하여 약 150도에서 1차 캘린더링(calendaring)을 실시하고, 1차 캘린더링 온도보다 낮은 온도에서 2차 캘린더링에 의해 부직포와

합지가 이루어지면, 섬유와 섬유간의 견고한 결합을 만들 수 있어, 완성도 높은 다공성 나노섬유 웹을 만들게 된다.

- [204] 또한, 종이와 같은 트랜스퍼 시트를 사용하여 나노섬유의 다공성 나노섬유 웹을 형성하는 경우, 종이는 나노섬유 웹에 포함된 잔류용제(solvent)를 흡수함으로써 나노섬유가 잔류용제에 의해 다시 녹는 현상을 막아주고 또한 잔류용제의 양을 적절하게 조절할 수 있도록 하는 역할을 할 수 있다.
- [205] 상기 트랜스퍼 시트(211a)에 형성된 다공성 나노섬유 웹(230)은 그 후, 용매가 잔류상태에서 얻어진 다공성 나노섬유 웹(230)을 다공성 부직포(211)의 일측면에 합지하여, 캘린더 장치(226)에서 캘린더링함에 의해 실시예에 따른 2층 구조의 복합 다공성 분리막(210)을 형성하는 것도 가능하다. 상기 트랜스퍼 시트(211a)는 도 11과 같이 합지 공정 이후에 박리되어 제거된다.
- [206] 본 발명에 따른 다공성 분리막의 제조에 사용 가능한 방사방법으로는 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning) 이외에 일반적인 전기방사(electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electrobrown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [207] 본 발명에서 사용하는 멀티-홀 방사팩 노즐은 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)를 이용할 때 에어 분사의 에어압이 0.1~0.6MPa 범위로 설정된다.
- [208] 본 발명에서는 단일 용매를 사용할 때는 고분자의 종류에 따라 용매의 휘발이 잘 이루어지지 못하는 경우가 있다는 것을 고려하여 방사공정 이후에 프리 히터(225)에 의한 선 건조구간(Pre-Air Dry Zone)을 통과하면서 다공성 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절하는 공정을 거칠 수 있다.
- [209] 프리 히터에 의한 선 건조구간은 20~40°C의 에어를 팬(fan)을 이용하여 나노섬유 웹에 인가하여 다공성 나노섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절함에 의해 다공성 나노섬유 웹이 벌키(bulky)해지는 것을 방지하여 분리막의 강도를 증가시켜주는 역할과 동시에 다공성(Porosity)을 조절할 수 있게 된다.
- [210] 이 경우, 용매의 휘발이 지나치게 많이 된 상태에서 캘린더링이 이루어지면 다공성은 증가하나 나노섬유웹의 강도가 약해지고, 반대로 용매의 휘발이 적게 되면 나노섬유 웹이 녹는 현상이 발생하게 된다.
- [211] 다공성 나노섬유 웹으로 이루어진 단층 또는 다층 구조의 분리막은 인장강도가 낮기 때문에 본 발명과 같이 상대적으로 인장강도가 높은 부직포로 이루어지는 다공성 부직포를 지지체로서 사용하면 분리막의 인장강도를 높일 수 있다.
- [212] 상기 실시예 설명에서는 복합 다공성 분리막(210,210a)이 다공성 부직포(211)의 일측면에 다공성 나노섬유 웹(213) 또는 무기공 필름(213a)이 적층된 2층 구조로 이루어진 것을 예시하였으나, 필요에 따라 다공성 부직포(211)의 양측면에 무기공 필름(213a)이 각각 적층된 3층 구조로

이루어지는 것도 가능하다.

- [213] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

- [214] 본 발명은 다공성 나노섬유 웹을 구성하는 나노섬유가 셸-코어 구조를 형성하며 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셸은 전해액에 의해 겔화가 이루어질지라도 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어에 의해 균일한 웹 형상을 유지함에 따라 양 전극 사이의 단락을 방지하여, 안전성과 박막화를 동시에 도모할 수 있는 폴리머 전해질을 구비하는 리튬 이온 폴리머 전지에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 다공성 나노섬유 웹을 포함하며, 상기 다공성 나노섬유 웹의 일부는 다공성 부직포의 기공을 부분적으로 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되어 다공성 부직포의 기공도를 낮추는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 고분자는 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 4] 제2항에 있어서, 상기 고분자는 CTFE(Chlorotrifluoroethylene)계 PVDF 공중합물 또는 HFP(hexafluoropropylene)계 PVDF 공중합물인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 CTFE계 PVDF 공중합물은 VF(vinylidene fluoride)에 CTFE를 15 내지 20wt% 함유하며, HFP계 PVDF 공중합물은 VF에 HFP를 4 내지 12wt% 함유한 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹의 두께는 1 내지 10 μ m 범위로 설정되고, 상기 다공성 부직포의 두께는 10 내지 40 μ m 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 다공성 부직포는 코어로서 PP 섬유의 외주에 PE가 코팅된 이중 구조의 PP/PE 섬유로 이루어진 부직포, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 섬유로 이루어진 PET 부직포, 셀룰로즈 섬유로 이루어진 부직포 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 각각 길이방향을 따라 셀-코어 구조를 이루는 다수의 나노섬유를 포함하며, 상기 다수의 나노섬유 각각은 외측에 배치되며 유기 전해액에 팽윤이 이루어지는 팽윤성 폴리머로 이루어지는 팽윤성 폴리머 셀과 비팽윤성 폴리머로 이루어진 비팽윤성 폴리머 코어를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머 사이의 분자량 차이가 20배 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.

- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 40~90중량% 비팽윤성 폴리머와 10~60중량%의 팽윤성 폴리머를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 11] 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 무기공 필름을 포함하며, 상기 무기공 필름의 일부는 다공성 부직포의 기공을 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 12] 양극, 음극, 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 지지체 역할을 하며 미세기공을 갖는 다공성 부직포; 및 상기 다공성 부직포의 일측면에 적층되며, 대향하는 전극과 밀착될 때 접착층 및 이온함습층 역할을 하는 다공성 나노섬유 웹을 포함하며, 상기 다공성 나노섬유 웹의 일부는 다공성 부직포의 기공을 부분적으로 차단하도록 다공성 부직포의 표면층에 함입되어 다공성 부직포의 기공도를 낮추는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 13] 제12항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지며, 상기 고분자는 CTFE(Chlorotrifluoroethylene)계 PVDF 공중합물 또는 HFP(hexafluoropropylene)계 PVDF 공중합물인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 14] 제12항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 각각 길이방향을 따라 셸-코어 구조를 이루는 다수의 나노섬유를 포함하며, 상기 다수의 나노섬유 각각은 외측에 배치되며 전해액에 팽윤이 이루어지는 팽윤성 폴리머로 이루어지는 팽윤성 폴리머 셸과 비팽윤성 폴리머로 이루어진 비팽윤성 폴리머 코어를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 리튬염이 비수성 유기용매에 용해된 전해액에 함침된 후, 겔화 공정이 이루어짐에 따라 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셸은 전해액에 의해 겔화가 이루어지고, 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 겔화 공정이 이루어짐에 따라 폴리머 전해질을 구성하는 것을 특징으로 하는

이차전지.

[청구항 17]

제16항에 있어서, 상기 양극과 음극은 각각 교대로 적층되는 다수의 단위 전극셀로 이루어지고, 상기 폴리머 전해질로 분리되며,

상기 폴리머 전해질에 의해 분리되어 적층된 다수의 양극 및 음극 단위 셀이 적층방향으로 팽창되는 것을 차단하기 위한 압박밴드를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 18]

각각 비팽윤성 폴리머와 팽윤성 폴리머로 이루어진 다수의 나노섬유를 구비하는 한쌍의 다공성 나노섬유 웹을 사용하여 다수의 단위 양극셀과 다수의 단위 음극셀을 분리하면서 교대로 적층된 전극 조립체;

상기 전극 조립체의 외주를 테이핑하는 압박밴드; 및
상기 압박밴드로 테이핑된 전극 조립체를 내장하며, 전해액이 주입된 케이스를 포함하며,

겔화 공정이 이루어짐에 따라 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셀은 전해액에 의해 겔화가 이루어지고, 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 19]

팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머를 용매에 용해시켜 혼합 폴리머 방사용액을 형성하는 단계;

상기 혼합 폴리머 방사용액을 방사하여 상기 팽윤성 폴리머와 비팽윤성 폴리머가 셀-코어 구조를 형성하는 다수의 나노섬유로 이루어진 다공성 나노섬유 웹을 형성하는 단계;

각각 다수의 단위 전극셀로 이루어지는 양극과 음극 사이에 상기 다공성 나노섬유 웹을 삽입하여 전극 조립체를 형성하는 단계;
상기 전극 조립체를 케이스에 내장하고 전해액을 주입하는 단계;
및

겔화 열처리를 실시하여, 상기 나노섬유의 외측에 배치되는 팽윤성 폴리머 셀을 전해액에 의해 팽윤시키는 단계를 포함하며, 상기 나노섬유의 내측에 배치되는 비팽윤성 폴리머 코어는 웹 형상을 유지하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

[청구항 20]

제19항에 있어서, 상기 다공성 나노섬유 웹은 상기 혼합 폴리머 방사용액을 스트립형 트랜스퍼 시트에 방사하여 형성되며,

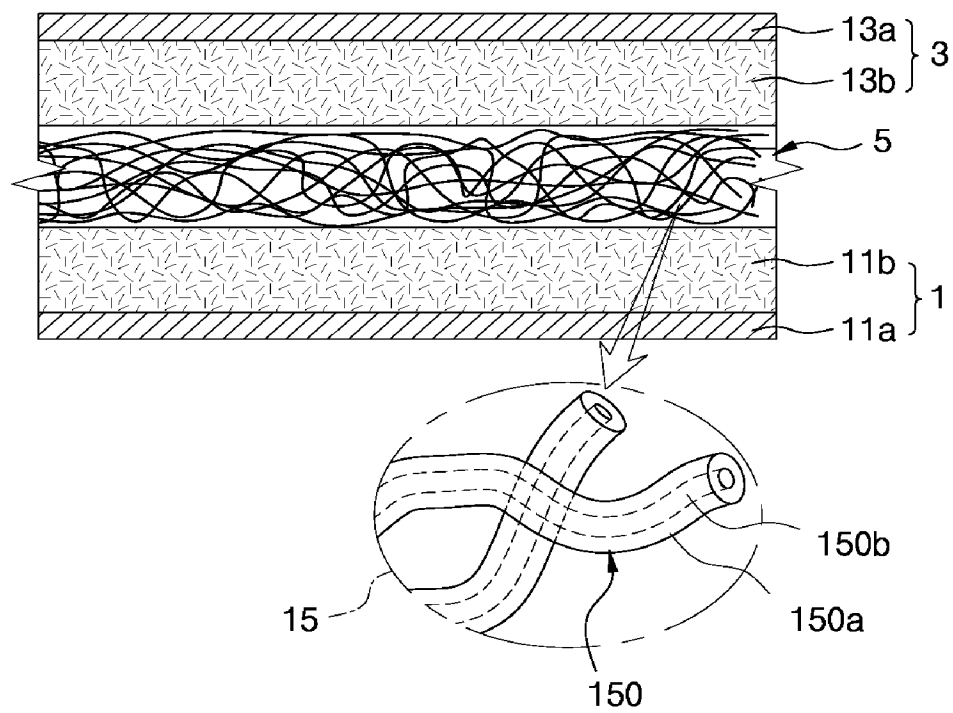
상기 전극 조립체를 형성하는 단계는

상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 한쌍의 다공성 나노섬유 웹으로 봉지하는 단계; 및

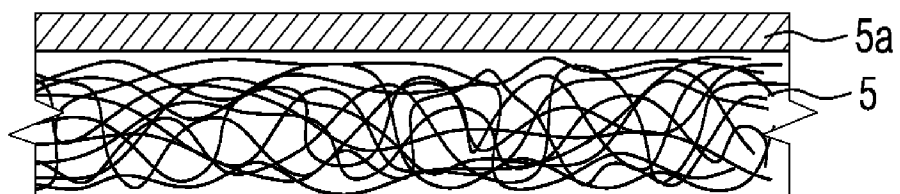
상기 봉지 단계 이후에 한쌍의 다공성 나노섬유 웹으로부터 트랜스퍼 시트를 각각 분리시키는 단계를 더 포함하는 것을

특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

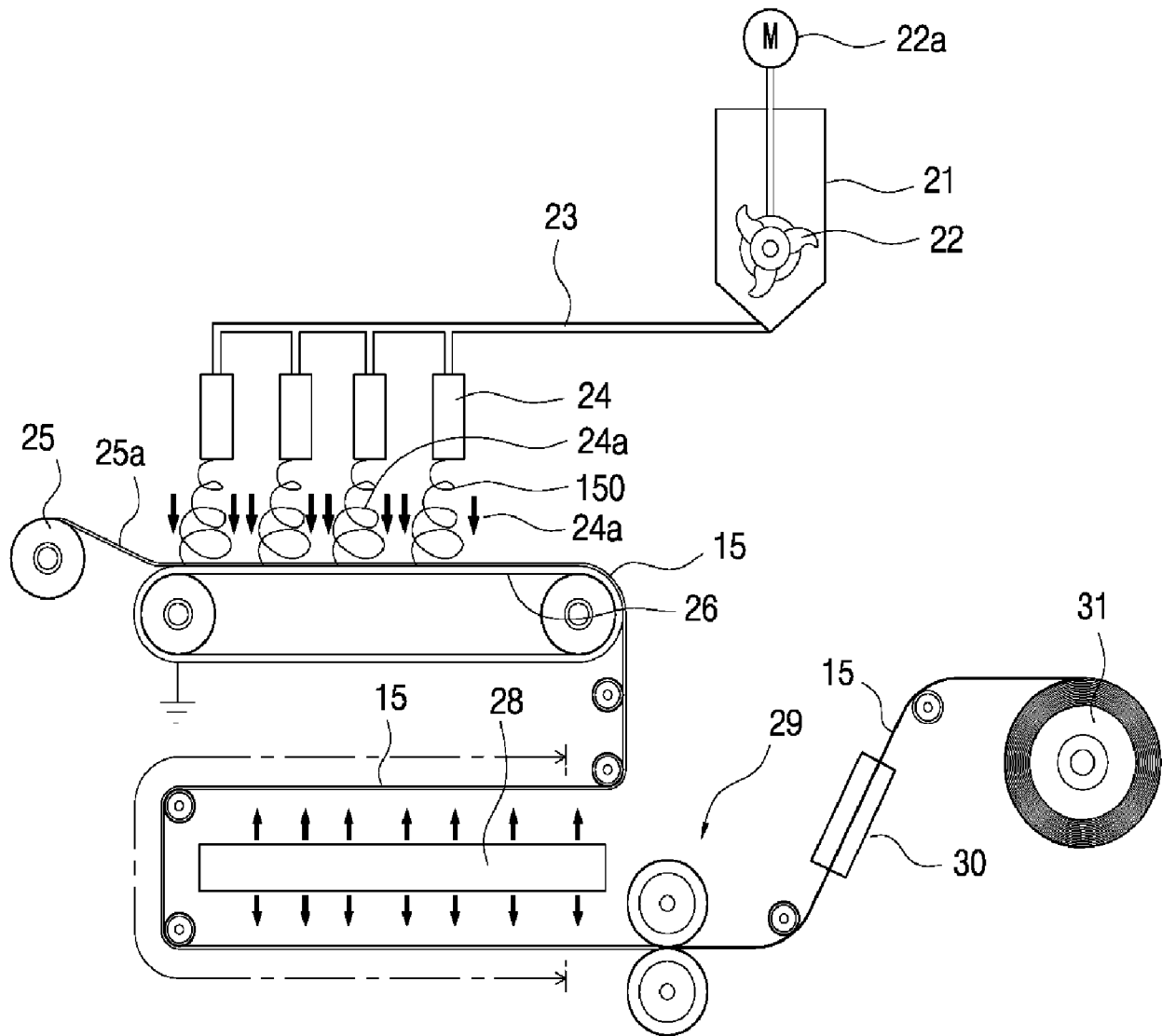
[Fig. 1]



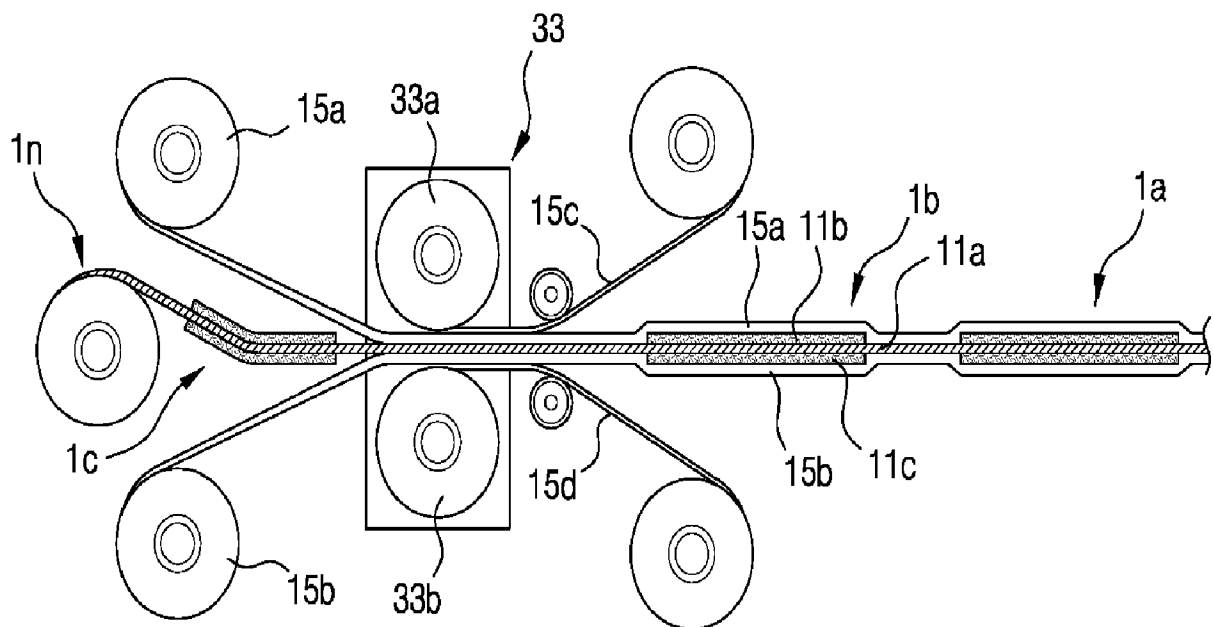
[Fig. 2]



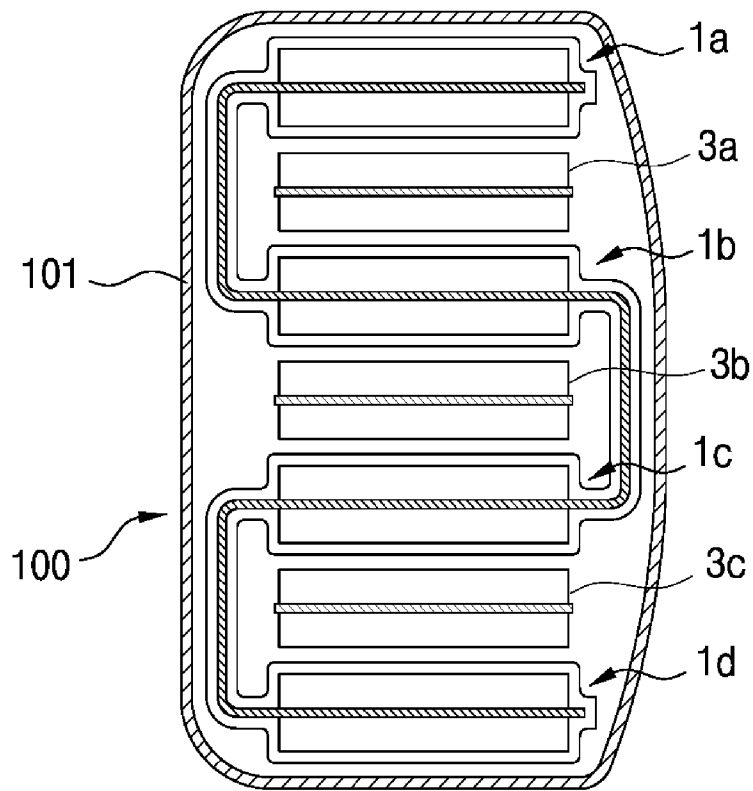
[Fig. 3]



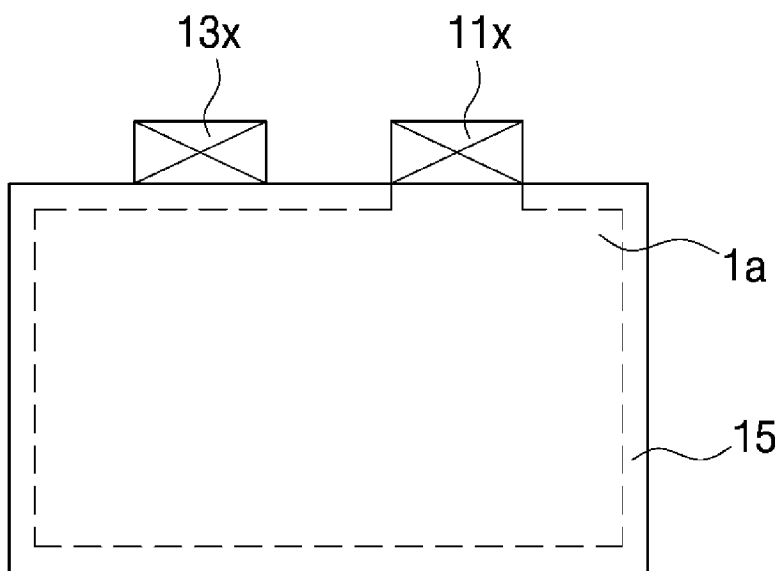
[Fig. 4]



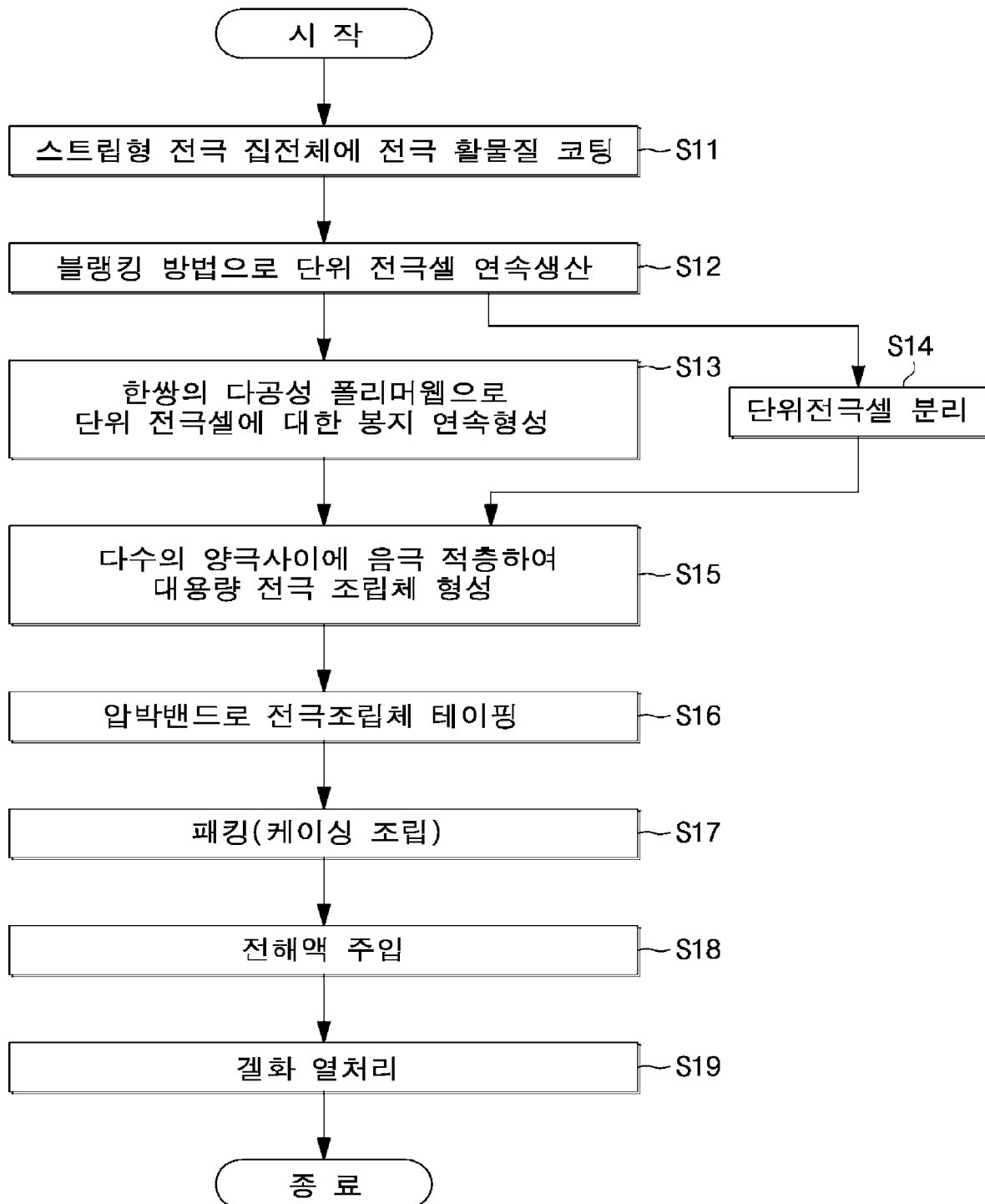
[Fig. 5]



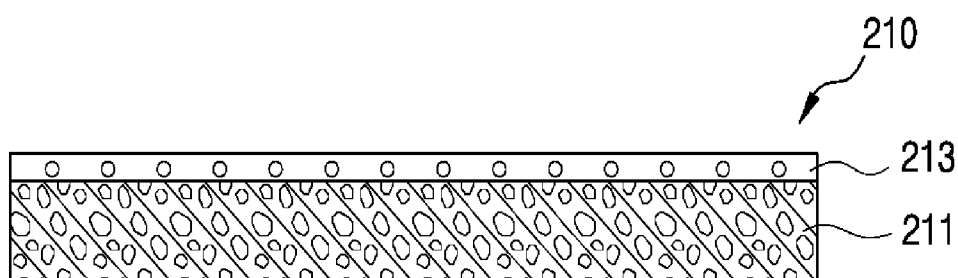
[Fig. 6]



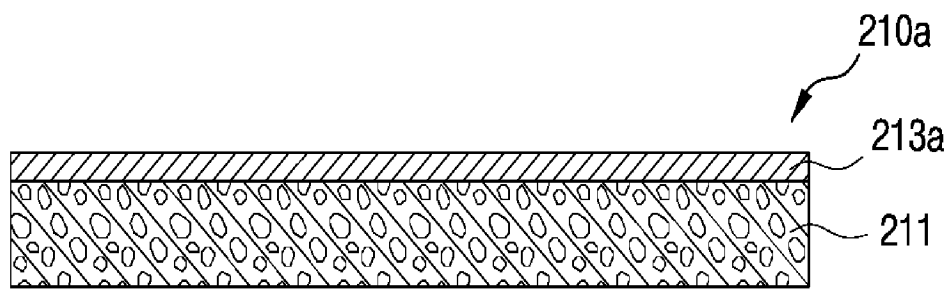
[Fig. 7]



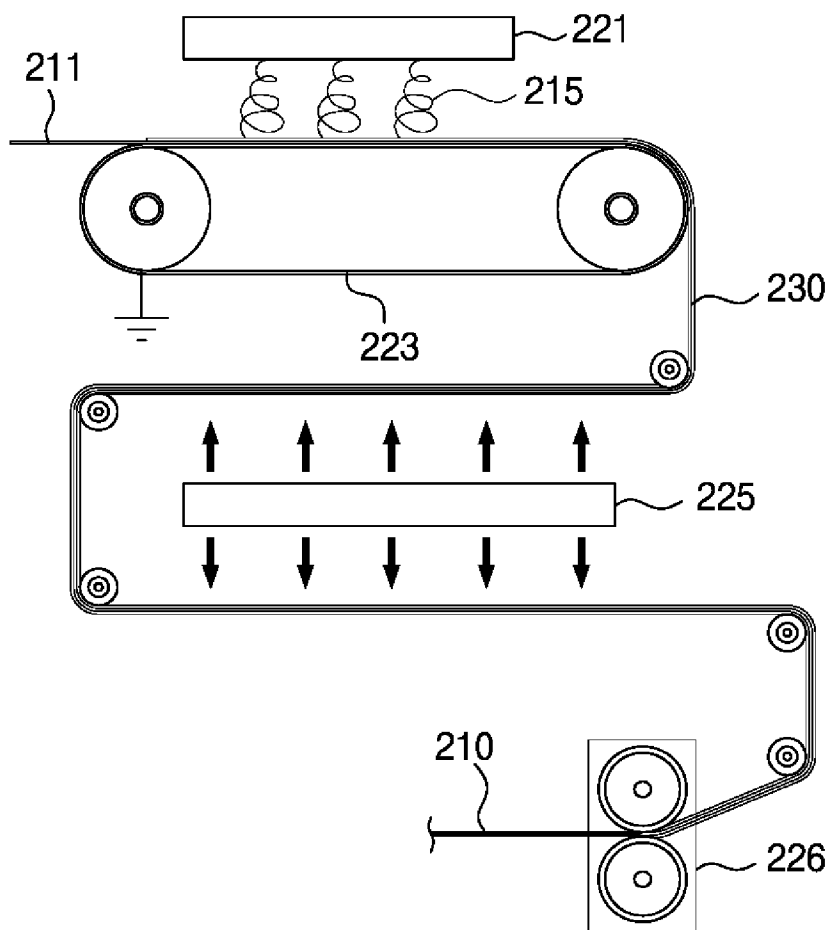
[Fig. 8]



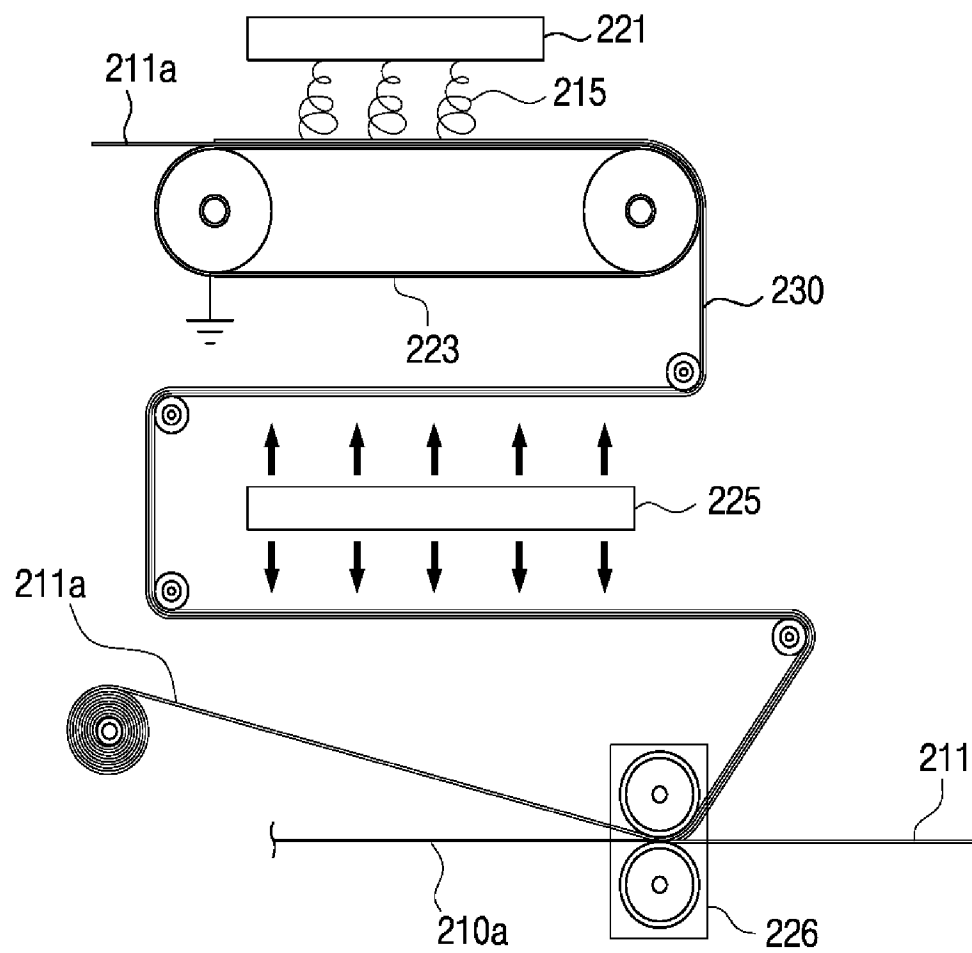
[Fig. 9]



[Fig. 10]



[Fig. 11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/011952**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 2/16(2006.01)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; D04H 1/42; D01F 1/02; B32B 27/32; H01M 4/62; H01M 2/14; H01M 10/02

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: porous nonwoven, porous nanofiber web, swellable polymer, core-shell, membrane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0046091 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 09 May 2012 See paragraphs [0042]-[0050], [0088]-[0090], [0148] and claim 1.	1-7,11-13
A		8-10,14-20
Y	KR 10-2008-0013209 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 February 2008 See paragraphs [0039], [0056] and claim 1.	1-7,11-13
A	KR 10-2004-0032910 A (CLOPAY PLASTIC PRODUCTS COMPANY, INC.) 17 April 2004 See page 4, lines 24-44 and claims 38, 42.	1-20
A	KR 10-2011-0129109 A (KOLON FASHION MATERIAL. INC.) 01 December 2011 See paragraphs [0010]-[0016] and claim 1.	1-20
A	KR 10-2007-0090852 A (LG CHEM. LTD.) 06 September 2007 See paragraphs [0011]-[0012], [0021]-[0031] and claim 1.	1-20



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

24 APRIL 2014 (24.04.2014)

Date of mailing of the international search report

25 APRIL 2014 (25.04.2014)

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/KR2013/011952

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0046091 A	09/05/2012	KR 10-1246825 B1 US 2013-0236766 A1 WO 2012-060604 A2 WO 2012-060604 A3	28/03/2013 12/09/2013 10/05/2012 07/09/2012
KR 10-2008-0013209 A	13/02/2008	JP 2010-500718 A JP 5031836 B2 US 2010-0304205 A1 WO 2008-018657 A1	07/01/2010 26/09/2012 02/12/2010 14/02/2008
KR 10-2004-0032910 A	17/04/2004	AU 2002-313741 B2 CN 1625467 A EP 1420946 A1 JP 2004-538186 A JP 4260623 B2 US 2003-0035943 A1 US 2010-0159776 A1 US 7629042 B2 US 8283029 B2 WO 03-016042 A1	13/09/2007 08/06/2005 26/05/2004 24/12/2004 30/04/2009 20/02/2003 24/06/2010 08/12/2009 09/10/2012 27/02/2003
KR 10-2011-0129109 A	01/12/2011	NONE	
KR 10-2007-0090852 A	06/09/2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/16(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; D04H 1/42; D01F 1/02; B32B 27/32; H01M 4/62; H01M 2/14; H01M 10/02 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: 다공성 부직포, 다공성 나노섬유 웹, 팽윤성 고분자, 코어-셸, 분리막		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0046091 A (주식회사 아모그린텍) 2012.05.09 단락 [0042]-[0050], [0088]-[0090], [0148] 및 청구항 1 참조.	1-7, 11-13
A		8-10, 14-20
Y	KR 10-2008-0013209 A (한국과학기술연구원) 2008.02.13 단락 [0039], [0056] 및 청구항 1 참조.	1-7, 11-13
A	KR 10-2004-0032910 A (클로페이 플라스틱 프로덕츠 캄파니 인코포레이티드) 2004.04.17 페이지 4, 24-44줄 및 청구항 38, 42 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0129109 A (코오롱패션머티리얼 (주)) 2011.12.01 단락 [0010]-[0016] 및 청구항 1 참조.	1-20
A	KR 10-2007-0090852 A (주식회사 엘지화학) 2007.09.06 단락 [0011]-[0012], [0021]-[0031] 및 청구항 1 참조.	1-20
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2014년 04월 24일 (24.04.2014)		국제조사보고서 발송일 2014년 04월 25일 (25.04.2014)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140		심사관 강희국 전화번호 +82-42-481-8264 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0046091 A	2012/05/09	KR 10-1246825 B1 US 2013-0236766 A1 WO 2012-060604 A2 WO 2012-060604 A3	2013/03/28 2013/09/12 2012/05/10 2012/09/07
KR 10-2008-0013209 A	2008/02/13	JP 2010-500718 A JP 5031836 B2 US 2010-0304205 A1 WO 2008-018657 A1	2010/01/07 2012/09/26 2010/12/02 2008/02/14
KR 10-2004-0032910 A	2004/04/17	AU 2002-313741 B2 CN 1625467 A EP 1420946 A1 JP 2004-538186 A JP 4260623 B2 US 2003-0035943 A1 US 2010-0159776 A1 US 7629042 B2 US 8283029 B2 WO 03-016042 A1	2007/09/13 2005/06/08 2004/05/26 2004/12/24 2009/04/30 2003/02/20 2010/06/24 2009/12/08 2012/10/09 2003/02/27
KR 10-2011-0129109 A	2011/12/01	없음	
KR 10-2007-0090852 A	2007/09/06	없음	