

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0051111 (43) 공개일자 2016년05월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 2/14 (2006.01) B32B 27/32 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)		(71) 출원인 주식회사 엘지화학 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(21) 출원번호	10-2014-0150559	(72) 발명자 이중훈 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기 술연구원)
(22) 출원일자	2014년10월31일	송현식 대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기 술연구원)
심사청구일자	2015년12월14일	(74) 대리인 특허법인필앤온지

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 다공성 다층 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 a) 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련 및 b) 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여, 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 준비하는 단계; 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 공압출 방법을 통하여 다층 시트를 성형하는 단계; 상기 다층 시트를 연신시키는 단계를 통하여, 상기 각층 내의 고분자 물질과 무기 필러 사이 계면이 분리되면서 기공을 형성시켜 다공성 다층 시트를 성형하는 단계; 및 상기 다공성 다층 시트를 열고정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법이 단순하고 효율적인 다공성 다층 분리막의 제조방법을 제공한다.

명세서

청구범위

청구항 1

a) 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련 및 b) 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여, 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 준비하는 단계;

상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 공압출 방법을 통하여 다층 시트를 성형하는 단계;

상기 다층 시트를 연신시키는 단계를 통하여, 상기 각층 내의 고분자 물질과 무기 필러 사이 계면이 분리되면서 기공을 형성시켜 다공성 다층 시트를 성형하는 단계; 및

상기 다공성 다층 시트를 열고정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 다층 분리막의 제조방법은, 습식분리막 제조방법 및 건식분리막 제조방법을 모두 사용하지 않는 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 20 μm 이고, 통기도가 10 내지 300sec/100cc인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기 필러의 크기는 평균 입경이 0.01 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 무기 필러의 함량은 고분자 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 140 중량부인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 무기 필러의 종류는 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO_3), 실리카(Silica, Silicon dioxide, SiO_2), 산화알루미늄(Aluminium oxide, Al_2O_3) 및 티타늄옥사이드(Titanium dioxide, TiO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

용점이 140℃이하인 제1 고분자 물질은 HDPE(High Density Polyethylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), 폴리부텐(polybutene) 및 PP/PE copolymer 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

융점이 150℃이상인 제2 고분자 물질은 PP(Polypropylene), 및 PET(Polyethylene terephthalate)에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항에 따른 다공성 다층 분리막의 제조방법으로 제조된 다공성 다층 분리막.

청구항 10

무기 필러를 포함하고 융점이 140℃이하인 제1 다공성 고분자 기재; 및

무기 필러를 포함하고 융점이 150℃이상인 제2 다공성 고분자 기재를 포함하고,

상기 제1 다공성 고분자 기재 및 제2 다공성 고분자 기재의 기공은 연신 공정을 통한 무기 필러와 고분자 수지의 계면 분리로 인하여 생성된 기공이며,

상기 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 0.2 μm 이고, 통기도가 10 내지 300sec/100cc인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 무기 필러의 크기는 평균 입경이 0.01 내지 10 μm 인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 무기 필러의 함량은 고분자 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 140 중량부인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 무기 필러의 종류는 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO_3), 실리카(Silica, Silicon dioxide, SiO_2), 산화알루미늄(Aluminium oxide, Al_2O_3), 보헴마이트(Boehmite, AlOOH) 및 티타늄옥사이드(Titanium dioxide, TiO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 융점이 140℃이하인 제1 고분자 물질은 HDPE(High Density Polyethylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), 폴리부텐(polybutene) 및 PP/PE copolymer 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 15

제10항에 있어서,

상기 융점이 150℃이상인 제2 고분자 물질은 PP(Polypropylene), 및 PET(Polyethylene terephthalate)에서 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막.

청구항 16

제10항에 있어서,

상기 다공성 다층 분리막은 다층으로 이루어진 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자들과 바인더 고분자 혼합물로 코팅된 다공성 코팅층을 더 포함하고,

상기 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈공간이 되어 기공을 형성하는 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 다공성 다층 분리막.

청구항 17

캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재되어 있는 제10항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따르는 다공성 다층 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 종래의 분리막 제조방법보다 간소화된 다공성 다층 분리막 제조방법 및 이에 따른 다공성 다층 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서 전기 화학 소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

[0003] 현재 상용화된 이차 전지로는 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지, 리튬 이차 전지 등이 있는데, 이 중에서 리튬 이차 전지는 니켈 계열의 이차 전지에 비해 메모리 효과가 거의 일어나지 않아 충방전이 자유롭고, 자가 방전율이 매우 낮으며 에너지 밀도가 높은 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 이와 같은 전기 화학 소자에 있어서, 캐소드와 애노드 사이에 분리막이 존재하게 되며, 상기 분리막은 전기화학 반응에 참여하지 않는 비활성 소자인 전지를 작동시키기 위하여 필수적인 이온의 이동하는 경로를 제공하며, 캐소드와 애노드의 물리적 접촉을 분리하는 중요한 물질이다. 이는 캐소드, 애노드, 전해액과 함께 전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 끼치는 핵심 소재 중 하나이다.

[0005] 상기의 다공성 분리막을 만드는 방법은 습식법 및 건식법이 존재한다. 습식 분리막 제조방법은 고분자 기체와 용제를 용융시켜 압출하여 시트를 만들고 연신 후 상기 용제를 추출시켜 고분자 기체의 기공을 만들게 된다. 또한, 또 다른 방식인 건식법은 결정 라멜라 사이를 연신 개공하여 기공을 형성하게 된다.

[0006] 한편, 이러한 분리막은 외부 또는 내부 단락에 의하여 갑자기 높은 전류가 흐름에 따라 전지의 온도가 상승할 때, 전극과 전해질의 반응 또는 전해질의 분해에 의하여 가스나 액체가 분출하거나 발화에 이르게 될 가능성이 있다. 이로부터 전지의 안전성을 확보하기 위한 방법으로 분리막의 기능이 포함된다. 즉, 전지온도의 이상 상승에 대한 분리막이 용융온도에서 녹으면서 미세 기공을 막고 이온 전도를 차단시킴에 따라 가스나 액체의 분출 혹은 기공폐쇄온도(shut down temperature)에서 전지반응이 정지되어도 열의 확산에 시간이 소요되어 발화를 미연에 방지할 수 있다. 또한 전지 내부 온도는 더 상승을 계속 하므로 분리막의 용융온도(melt-down temperature)가 높은 것이 필요하다. 이를 위하여, 예를 들어 용융온도가 서로 다른 PE(polyethylene)와 PP(polypropylene) 기체의 적층에 의하여 낮은 기공폐쇄온도와 높은 용융온도 특성을 동시에 얻는 다층 분리막을 제공할 수 있다.

[0007] 다만, 이러한 다층 분리막 제조에 있어서, 각각의 전구체를 압출하는 공정과 연신하는 공정이 별도로 분리되어 연속 공정으로 이루어지지 않다 보니 분리막 제조 공정의 효율성이 떨어지는 문제가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 상기 기술한 문제점을 해결하기 위하여, 다층 분리막의 제조에 있어서 새로운 방법을 도입하여 분리막의 제조 공정의 효율성을 더 향상시키는 것에 있다.

[0009] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 과제는 다공성 분리막의 기공을 보다 크게 하여 우수한 통기도의 값에 따른 리튬 이온의 투과성 및 전지의 출력을 높이는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 a) 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련 및 b) 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여, 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 준비하는 단계; 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 공압출 방법을 통하여 다층 시트를 성형하는 단계; 상기 다층 시트를 연신시키는 단계를 통하여, 상기 각층 내의 고분자 물질과 무기 필러 사이 계면이 분리되면서 기공을 형성시켜 다공성 다층 시트를 성형하는 단계; 및 상기 다공성 다층 시트를 열고정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 다층 분리막의 제조방법은, 습식 분리막 제조방법 및 건식 분리막 제조방법을 모두 사용하지 않는다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 0.2 μm 이고, 통기도가 10 내지 300sec/100cc일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 필러의 크기는 평균 입경이 0.01 내지 1 μm 일 수 있으며, 상기 무기 필러의 함량은 고분자 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 200 중량부일 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 필러의 종류는 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO_3), 실리카(Silica, Silicon dioxide, SiO_2), 산화알루미늄(Aluminium oxide, Al_2O_3), 보헴마이트(Boehmite, AlOOH) 및 티타늄옥사이드(Titanium dioxide, TiO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질은 HDPE(High Density Polyethylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), 폴리부텐(polybutene) 및 PP/PE copolymer 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질은 PP(Polypropylene), 및 PET(Polyethylene terephthalate)에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 본 발명은 상기 다공성 다층 분리막의 제조방법으로 제조된 다공성 다층 분리막을 제공한다.

[0017] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 본 발명은 무기 필러를 포함하고 용점이 140℃ 이하인 제1 다공성 고분자 기재; 및 무기 필러를 포함하고 용점이 150℃ 이상인 제2 다공성 고분자 기재를 포함하고, 상기 제1 다공성 고분자 기재 및 제2 다공성 고분자 기재의 기공은 연신 공정을 통한 무기 필러와 고분자 수지의 계면 분리로 인하여 생성된 기공이며, 상기 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 0.2 μm 이고, 통기도가 10 내지 300sec/100cc인 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막을 제공한다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 필러의 크기는 평균 입경이 0.01 내지 1 μm 일 수 있으며, 상기 무기 필러의 함량은 고분자 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 200 중량부일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 무기 필러의 종류는 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO_3), 실리카(Silica, Silicon dioxide, SiO_2), 산화알루미늄(Aluminium oxide, Al_2O_3) 및 보헴마이트(Boehmite, AlOOH), 티타늄옥사이드(Titanium dioxide, TiO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질은 HDPE(High Density Polyethylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), 폴리부텐(polybutene) 및 PP/PE copolymer 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 상기 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질은 PP(Polypropylene) 및 PET(Polyethylene terephthalate)에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 다층 분리막은 다층으로 이루어진 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자들과 바인더 고분자 혼합물로 코팅된 다공성 코팅층을 더 포함하고, 상기 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무

기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈공간이 되어 기공을 형성하는 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 다공성 다층 분리막일 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, 본 발명은 캐소드, 애노드, 및 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재되어 있는 본 발명에 따르는 다공성 다층 분리막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 다공성 다층 분리막은 용점이 서로 다른 고분자를 공압출 하여 복합 분리막을 제조하는데 있어, 각각의 고분자 층은 미세 사이즈의 무기 필러를 함유하고 있어 압출 후 연신 공정에서 고분자 수지와 무기 필러와의 계면이 분리되면서 기공을 형성하여, 기존의 습식 제조방법이나 건식 제조방법과 비교하여 큰 기공의 크기를 갖는 분리막의 제조가 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막의 제조공정은 간단하고, 또한 용점이 서로 다른 고분자를 공압출하여 압출시트에서부터 다층 구조를 형성시키기 때문에 기존의 공정에서처럼 별도의 다층 구조를 형성시키기 위한 라미네이션 공정이 필요없어 다층 구조의 분리막을 제조하는 공정의 효율이 뛰어나다.

[0024] 또한, 본 발명으로 제조한 분리막은 각 층이 모두 고분자/무기 필러의 분리법으로 제조되기 때문에 큰 기공의 크기 및 우수한 통기도의 값을 가지게 되므로, 리튬이차전지에 사용될 경우 리튬 이온의 투과성이 좋아져 고출력의 리튬이차전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 구성은 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0026] 본 발명은 a) 용점이 140℃ 이하인 제1 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련 및 b) 용점이 150℃ 이상인 제2 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여, 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 준비하는 단계; 상기 a) 및 b) 단계에서 얻어진 용융 혼련물을 공압출 방법을 통하여 다층 시트를 성형하는 단계; 상기 다층 시트를 연신시키는 단계를 통하여, 상기 각층 내의 고분자 물질과 무기 필러 사이 계면이 분리되면서 기공을 형성시켜 다공성 다층 시트를 성형하는 단계; 및 상기 다공성 다층 시트를 열고정하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 다층 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막의 제조방법은 종래의 분리막 제조에 이용하던 습식 분리막 제조방법 및 건식 분리막 제조방법을 모두 사용하지 아니하고, 새로운 방식으로 다공성 다층 분리막을 제공하는 방법을 제공한다. 동시에 본 발명은 다층 분리막 제조에 있어서, 본 발명에 따른 제조방법은 종래와 같이 전구체를 압출하는 공정과 연신하는 공정이 별도로 분리되어 연속 공정으로 이루어지지 아니하여, 분리막 제조의 공정 효율성이 떨어지는 문제점을 해소할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막에 따르면 종래의 분리막 기공의 크기보다 큰 기공 사이즈 및 우수한 통기도 값을 갖게 되므로, 리튬 이온의 투과성이 좋아지게 되어 전지의 출력이 향상될 수 있게 된다.

[0028] 다공성 분리막 제조에 있어서 습식 공정은 상분리된 저분자량 왁스를 추출하여 기공을 형성하는 방법을 의미하여, 다공성 분리막을 제조하는데 있어서 건식 공정은 잘 배열된 결정 라멜라를 저온/고온 연신을 통하여 박리하여 기공을 형성하는 방법을 의미한다. 본 발명은 상기 습식 및 건식 공정의 방식을 사용하지 아니하며, 이러한 방법을 사용하지 아니하여도 분리막으로서의 충분한 기능을 지닐 수 있으며, 종래의 분리막보다 기공을 보다 크게 제조할 수 있어서, 이러한 성질을 요구하는 전기화학소자에 적합한 분리막을 제공할 수 있다.

[0029] 이러한 기공의 형성은 종래의 습식공정 및 건식공정이 아닌 고분자 수지에 미세 크기의 무기 필러를 분산시키고, 용융 압출한 후에 연신공정에서 고분자 수지와 무기 필러의 계면이 분리되면서 기공의 크기를 형성할 수 있다.

- [0030] 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 0.2 μm 이고, 바람직하게 0.04 내지 0.15 μm , 더 바람직하게 0.06 내지 0.15 μm 로서, 종래의 기본적인 분리막 평균 기공의 크기가 더 크고 또한, 통기도가 10 내지 300sec/100cc, 바람직하게 20 내지 200sec/100cc, 더 바람직하게 20 내지 100sec/100cc으로서 종래 기본적인 분리막 통기도 보다 더 낮은 값을 가진다. 따라서, 이를 포함한 전기화학소자의 출력이 높아질 수 있으며, 또한 첨가된 무기 필러에 의하여 소수성인 분리막의 전해액 함침성 특성이 대폭 개선되는 효과가 있다.
- [0031] 이하, 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막을 제조하는 각 과정을 보다 자세히 설명한다.
- [0032] 첫번째로 a) 용점이 140 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 제1 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련 및 b) 용점이 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 제2 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여, 상기 a) 및 b)단계에서 얻어진 용융 혼련물을 준비하는 단계를 거치게 된다.
- [0033] 상기 단계는, 용점이 차이가 나는 두 개의 고분자 물질에 무기 필러를 분산시키고 이를 용융 혼련하여 전구체를 제조하는 단계이며, a) 용융 혼련물 또는 b) 용융 혼련물의 준비 순서는 제한되지 아니한다.
- [0034] 이때 사용되는 상기 무기 필러의 크기는 평균 입경이 0.01 내지 1 μm , 더 바람직하게 0.05 내지 0.5 μm 일 수 있다. 무기 필러는 고분자 수지와의 계면이 분리되면서 기공을 형성시키는 바, 그 무기물 입자의 크기는 매우 중요하다. 무기물 입자의 크기가 1 μm 초과하게 되면 무기 필러와 고분자 수지와의 계면이 분리되면서 생성되는 기공의 크기가 너무 크게되고, 심한 경우에는 연신 공정에서 필름이 파단되는 문제가 생길 수 있다. 또한, 무기물 입자의 크기가 0.01 μm 미만이면 무기물 입자의 고른 분산이 어려워지고 입자간에 응집이 발생하는 문제가 생길 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 무기 필러의 함량은 고분자 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 200중량부, 바람직하게 70 내지 150 중량부를 포함할 수 있다. 앞선 무기 필러의 크기와 마찬가지로 무기 필러의 함량은 기공 형성에 있어서 매우 중요한 수치이다. 무기 필러의 함량이 200 중량부를 초과하게 되면 용융 혼련된 복합체의 용융점도(melt viscosity)가 낮아져 균일하게 압출 및 시트(sheet) 성형이 어렵게 되고, 압출 시트의 연신 가공에 의해 무기 필러와 고분자 수지와의 계면이 분리되면서 생성되는 기공이 서로 연결되어 기공의 크기가 너무 커지게 된다. 따라서, 이러한 문제로 인하여 최종 연신된 필름의 기계적 물성(인장 강도 및 puncture 강도)이 현저하게 떨어지는 문제가 발생하게 된다. 반면에 무기 필러의 함량이 40 중량부 미만이면, 무기 필러와 고분자 수지와의 계면이 분리되면서 생성되는 기공의 개수가 작게 되어 연속으로 이어진 pore 구조를 생성하기가 어려워 porosity 및 통기도 값이 충분하지 못하게 되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0036] 상기 무기 필러의 종류는 탄산칼슘(Calcium carbonate, CaCO_3), 실리카(Silica, Silicon dioxide, SiO_2), 산화알루미늄(Aluminium oxide, Al_2O_3), 보헴마이트(Boehmite, AlOOH) 및 티타늄옥사이드(Titanium dioxide, TiO_2)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [0037] 또한, 용점이 140 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 제1 고분자 물질은 HDPE(High Density Polyethylene), LLDPE(Linear Low Density Polyethylene), 폴리부텐(polybutene) 및 PP/PE copolymer으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 용점이 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 제2 고분자 물질은 PP(Polypropylene) 및 PET(Polyethylene terephthalate)에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 용점이 140 $^{\circ}\text{C}$ 이하인 제1 고분자 물질은 다공성 다층 분리막에서 shutdown의 기능을 하게 되고, 상기 용점이 150 $^{\circ}\text{C}$ 이상인 제2 고분자 물질은 분리막의 높은 용융 파단온도를 제공할 수 있게 된다.
- [0038] 상기 용융 혼련물 전구체를 만든 이후, 상기 용융 혼련물을 공압출 방법을 통하여 다층 시트를 성형하는 단계를 거치게 된다. 상기 공압출법은 시트 성형시 각각의 압출기로부터 압출되는 용융물을 다층 T다이를 이용하여 공압출하여 다층 시트를 만드는 방법으로서, 종래에 사용되는 라미네이션 방식을 제외할 수 있어서, 분리막 제조에 있어 공정의 단순함을 보다 추구할 수 있게 된다.
- [0039] 또한, 이때 다층 시트는 제1 고분자 물질로 포함하는 용융 혼련물을 A라 지칭하고, 제2 고분자 물질을 포함하는 용융 혼련물을 B라 지칭할 때, 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막은 A/B/A, B/A/B로 3층 시트로 제조될 수 있으며, A/B의 2층 시트로 제조될 수도 있고, 다층 시트의 순서는 제한되지 아니한다.
- [0040] 그 다음 단계는 상기 다층 시트의 기공을 형성하는 단계로, 상기 기공은 고분자 물질과 무기 필러 사이에 계면이 분리되면서 기공을 형성시켜 다공성 다층 필름을 제공하게 된다. 공압출 시트의 연신 온도는 용점이 높은 고

분자 수지의 유리전이온도(Tg) 보다는 높은 온도에서, 그리고 용점이 낮은 고분자 수지의 용점(Tm) 보다는 낮은 온도에서 설정하게 된다. 상기 압출된 공압출 시트는 바람직하게 50 내지 120℃의 온도 범위에서 물 주축차를 이용하여 MD방향(종방향)으로 연신(제1차 연신)하고, 이후 100 내지 140℃온도 범위에서 TD방향(횡방향)으로 연신(제2차 연신)을 하게 된다. 또한, 이때 MD방향의 연신배율은 2 내지 8배일 수 있으며, TD방향으로 1.5 내지 8배일 수 있다. 상기와 같은 방법을 통하여 각 고분자 수지는 파단되지 않고 연신되며 동시에 고분자 수지와 무기 필러의 계면이 벌어지면서 본 발명에서 추구하는 기공이 형성되게 된다.

[0041] 연신 과정을 통하여 기공을 형성하게 되면, 상기 다공성 다층 시트를 열고정하는 단계를 거치게 된다. 상기 다층 시트는 마지막으로 잔류 응력을 제거하여 최종 분리막의 수축률을 감소시키기 위하여 열 고정단계를 거치게 된다. 상기 열고정은 분리막을 고정시키고 열을 가하여, 수축하려는 필름을 강제로 잡아주거나 연신 혹은 수축시켜 잔류응력을 제거하는 것이다. 열고정 온도는 높은 것이 수축률을 낮추는 것에는 유리하나, 너무 높을 경우 필름이 부분적으로 녹아 형성된 기공이 막혀 투과도가 저하될 수 있다. 따라서, 바람직한 열고정의 온도는 본 발명에 따르면 120 내지 150℃가 바람직하다. 열 고정온도가 120℃미만인 경우에는 너무 낮은 열고정 온도로 기인하여 열고정 효과가 떨어져 고온에서의 치수 안정성이 나빠지는 문제가 발생하고, 반면에 열고정 온도가 150℃ 초과인 경우에는 너무 높은 열고정 온도로 기인하여 고분자 레진이 부분적으로 용융되어 연신 공정에서 생성된 기공들이 다시 막혀 통기도가 저하되는 문제가 발생하게 된다.

[0042] 상기 본 발명에 따른 다공성 다층 분리막은 하기와 같은 성상을 지니게 된다.

[0043] 무기 필러를 포함하고 용점이 140℃이하인 제1 다공성 고분자 기재; 및 무기 필러를 포함하고 용점이 150℃이상인 제2 다공성 고분자 기재를 포함하고, 상기 제1 다공성 고분자 기재 및 제2 다공성 고분자 기체의 기공은 연신 공정을 통한 무기 필러와 고분자 수지의 계면 분리로 인하여 생성된 기공이며, 상기 다공성 다층 분리막은 평균 기공의 크기가 0.04 내지 0.2 μ m이고, 통기도가 10 내지 300sec/100cc이다.

[0044] 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50 μ m가 바람직하고, 상기 제1 다공성 고분자 기재층은 전체 고분자 기재 두께의 20 내지 80%를, 제2 다공성 고분자 기재층은 전체 고분자 기재 두께의 80 내지 20 %를 차지하는 것이 바람직하다.

[0045] 상기 다공성 다층 분리막은 다층으로 이루어진 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 무기물 입자들과 바인더 고분자 혼합물로 코팅된 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[0046] 이때, 상기 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 충전되어 서로 접촉된 상태에서 상기 바인더 고분자에 의해 서로 결합되고, 이로 인해 무기물 입자들 사이에 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)이 형성되고, 상기 무기물 입자 사이의 인터스티셜 볼륨은 빈공간이 되어 기공을 형성한다.

[0047] 이와 같이 제조된 본 발명의 일 측면에 따른 분리막은 전기화학소자의 분리막, 즉, 캐소드와 애노드 사이에 개재시킨 분리막으로서 유용하게 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 포함될 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막과 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전극집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 캐소드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용할 수 있다. 애노드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 사용 가능하다. 캐소드 전극집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드 전극집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0050] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ ,

Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , CH_3CO_2^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$, $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ 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 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0051] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 측면에 따른 분리막을 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.