



공개특허 10-2021-0029294



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0029294
(43) 공개일자 2021년03월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/449 (2021.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 50/411 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 **10-2021-7006681(분할)**
- (22) 출원일자(국제) **2014년03월14일**
심사청구일자 **없음**
- (62) 원출원 **특허 10-2015-7028787**
원출원일자(국제) **2014년03월14일**
심사청구일자 **2019년02월08일**
- (85) 번역문제출일자 **2021년03월04일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/US2014/026983**
- (87) 국제공개번호 **WO 2014/152130**
국제공개일자 **2014년09월25일**
- (30) 우선권주장
61/792,722 2013년03월15일 미국(US)
- (71) 출원인
셀가드 엘엘씨
미국 노스 캐롤라이나 28273 샬롯 사우스 레이크
스 드라이브 13800
- (72) 발명자
뉘, 리에
미국, 노스캐롤라이나 28104, 매튜스, 클라이밍
로즈 레인 2106
왓슨, 질. 브이.
미국, 사우스캐롤라이나 29710, 레이크 와일리,
테라핀 레인 444
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인인다나

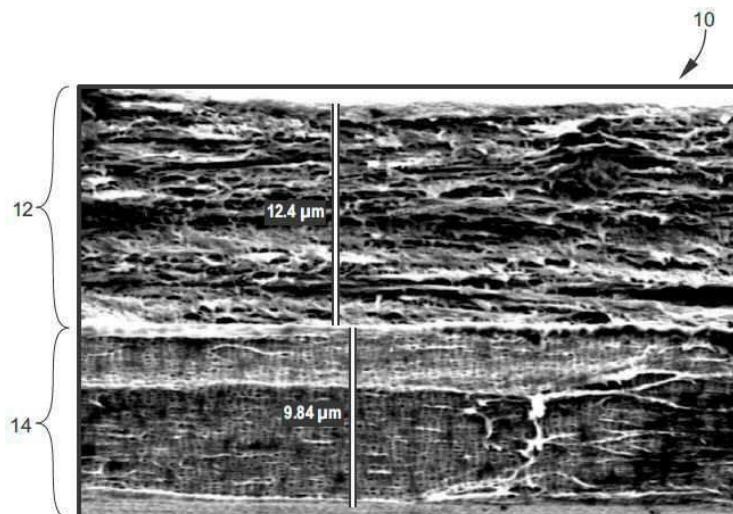
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 이차 전지용 다층 하이브리드 전지 분리기 및 이의 제조방법**

(57) 요약

리튬 이온 전지용 다층 전지 분리기는 습식 가공된 멤브레인의 제2층에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제1층을 포함한다. 제1층은 폴리프로필렌계 수지로 제조될 수 있다. 제2층은 폴리에틸렌계 수지로 제조될 수 있다. 분리기는 2개 초과의 층을 가질 수 있다. 분리기는 약 1.5-3.0 범위의 TD/MD 인장 강도 비율을 가질 수 있다. 분리기는 약 35.0 마이크론 이하의 두께를 가질 수 있다. 분리기는 약 630 gf 초과의 천공 강도를 가질 수 있다. 분리기는 적어도 약 2000 V의 절연 파괴 전압을 가질 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

콜, 로널드, 더블유.

미국, 사우스캐롤라이나 29708, 포트 밀, 레거스톤

코트 808

스미스, 로니, 이.

미국, 노스캐롤라이나 28078, 헌터스빌, 쳐치우드
레인 7034

명세서

청구범위

청구항 1

습식 가공된 멤브레인의 제2층에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제1층을 포함하는 리튬 이차 전지용 다층 전지 분리기.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1층은 폴리프로필렌계 수지로 제조되는 분리기.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 폴리프로필렌계 수지는 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌을 함유하는 블렌드인 분리기.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2층은 폴리에틸렌계 수지로 제조되는 분리기.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리에틸렌계 수지는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌을 함유하는 블렌드인 분리기.

청구항 6

제1항에 있어서,

2개 초과의 층을 갖는 분리기.

청구항 7

제6항에 있어서,

폴리프로필렌 층/폴리에틸렌 층/폴리프로필렌 층의 구성을 갖는 분리기.

청구항 8

제6항에 있어서,

건식 가공된 멤브레인/습식 가공된 층/건식 가공된 층의 구성을 갖는 분리기.

청구항 9

제1항에 있어서,

약 1.5-3.0 범위의 TD/MD 인장 강도 비율을 갖는 분리기.

청구항 10

제1항에 있어서,

약 1.6-2.5 범위의 TD/MD 인장 강도 비율을 갖는 분리기.

청구항 11

제1항에 있어서,
약 1.8-2.2 범위의 TD/MD 인장 강도 비율을 갖는 분리기.

청구항 12

제1항에 있어서,
약 35.0 마이크론 이하의 두께를 갖는 분리기.

청구항 13

제1항에 있어서,
약 5.0-30.0 마이크론 범위의 두께를 갖는 분리기.

청구항 14

제1항에 있어서,
약 5.0-26.0 마이크론 범위의 두께를 갖는 분리기.

청구항 15

제1항에 있어서,
약 630 gf 초과의 천공 강도를 갖는 분리기.

청구항 16

제1항에 있어서,
약 630-1500 gf 범위의 천공 강도를 갖는 분리기.

청구항 17

제1항에 있어서,
적어도 약 2000 V의 절연 파괴 전압을 갖는 분리기.

청구항 18

제1항에 있어서,
약 2000-5000 V 범위의 절연 파괴 전압을 갖는 분리기.

청구항 19

습식 가공된 멤브레인의 제2폴리에틸렌계 수지층에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제1폴리프로필렌계 수지층을 적어도 포함하고, 약 1.5-3.0 범위의 TD/MD 인장 강도 비율, 약 35.0 마이크론 이하의 두께, 약 630 gf 초과의 천공 강도, 및 적어도 약 2000 V의 절연 파괴 전압을 갖는 리튬 이차 전지용 다층 전지 분리기.

청구항 20

제19항에 있어서,
적어도 3개의 층을 갖는 분리기.

청구항 21

습식 가공된 멤브레인의 제2층에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제1층을 포함하는 다층 멤브레인.

청구항 22

습식 가공된 멤브레인의 제2층의 제1면에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제1층, 및 제2층의 제2면에 접합되는 건식 가공된 멤브레인의 제3층을 포함하는 3개의 층을 포함하는 다층 멤브레인.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원

[0002] 본 출원은 2013년 3월 15일에 출원되고, 여기서 참고로 도입되며, 동시 계류 중인 US 임시 특허 출원 번호 제 61/792,722호의 이익을 주장한다.

기술 분야

[0004] 본 발명은 다층 전지 분리기(separator), 특히 리튬 이온 이차 전지에 이용되는 분리기에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 리튬 이온 이차 전지용 전지 분리기로서 다층 마이크로다공성(microporous) 멤브레인(membrane)의 이용은 공지되어 있으며, 예를 들어, 특히 US 5,480,745, US 5,691,047, US 5,667,911, US 5,691,077 및 US 5,952,120을 참조하는데, 이들 각각은 여기에서 참고로 도입된다. 이 특허들은 건식 공정(dry process)으로 흔히 알려진 무용매(solvent free) 제조 공정을 이용하여 제조된 하나 이상의 폴리올레핀 층으로 구성되는 단층 및 다층 멤브레인을 개시한다. 이러한 잘 알려진 건식 공정의 하나는 공-압출(die) 또는 비-공압출(die)을 이용한 필름 패리손(parison)의 형성을 수반하는 Celgard® 건식 공정이다. 이 필름 패리손은 전구체 멤브레인으로서 또한 알려져 있고, 비-다공성 마이크로구조를 갖는다.

[0006] Charlotte, NC의 Celgard LLC에 의해 제조된 Celgard® 분리기와 같은 건식 공정 다층 분리기 멤브레인은 기공 크기, 공극률 및 비틀림성(tortuosity)에 의해 특정된 독특한 마이크로구조를 갖고, 덴드라이트(dendrite) 성장을 억제하며, 리튬 이온 이차 재충전식 전지의 사이클 수명을 개선시킨다. 도 1을 참고하라.

[0007] 마이크로다공성 분리기 멤브레인은 또한 각각 여기서 참고로 도입되는 US 4,588,633, US 4,600,633, US 4,620,955, US 4,539,256, US 5,922,492 및 US 2009/0253032에 기술된 것과 같은 습식 공정(wet process)에 의해 제조될 수 있는데, 이들은 용매의 사용을 포함하는 제조 공정을 이용하여 제조된 단층 및 다층 멤브레인을 개시한다. 습식 공정은 예를 들어 열적 상 전환 공정(TIPs)과 같은 상 전환 공정을 수반하는데, 여기서 중합체 재료는 가공 오일 또는 가소제와 조합되어 혼합물을 형성하고, 이 혼합물을 캐스트 롤(cast roll) 상에 압출되고 냉각되어 전구체 멤브레인을 형성한다. 이후 멤브레인이 연신(stretch)될 때 전구체 멤브레인에 기공이 형성되고, 가소제는 추출되거나 또는 제거된다(이들 필름은 오일 제거 전에 또는 후에 연신될 수 있다). 추출 단계는 용매의 사용을 수반하고, 따라서 '습식 공정'이란 명칭의 유래이다. 습식 공정 분리기는 이방성(anisotropic), 무-배향성(non-oriented) 기공 구조를 갖는데, 이의 주사 전자 현미경(SEM)에서의 외관은 웹-형상(web-like)이다. 도 2를 참고하라. 습식 공정 폴리에틸렌(PE) 마이크로다공성 분리기 멤브레인은 통상적으로 100,000 내지 500,000의 고분자량 PE, 및/또는 통상적으로 > 500,000의 분자량, 때때로 ≥ 1백만의 분자량을 갖는 초고분자량 PE를 이용하여 제조된다. 습식 공정을 이용하여 제조된 멤브레인은 통상적으로 2축 연신되고, 높은 MD 및 TD 인장 강도를 갖는다.

[0008] 건식 공정 및 습식 공정에 의해 제조된 마이크로다공성 분리기 멤브레인은 이들의 상이한 제조 방법 때문에 독특한 분리기 성능 특성을 갖는다. 건식 공정 또는 습식 공정에 의해 제조된 마이크로다공성 분리기 멤브레인은 모두 리튬 이온 이차 재충전식 전지의 전지 분리기로서 오늘날 흔히 사용된다.

[0009] 균형잡힌 MD 및 TD 인장 강도, 높은 전체 인장 강도, 높은 천공(puncture) 강도, 양호한 내산화성 및 셧다운(shutdown) 기능을 갖는 우수한 성능의 분리기 멤브레인을 제조하도록, 건식 공정 마이크로다공성 멤브레인과 습식 공정 마이크로다공성 멤브레인의 성능 특성을 조합한 새로운 분리기 멤브레인이 필요하다.

발명의 내용

[0010] 리튬 이온 이차 전지용 다층 전지 분리기는 습식 가공된(wet processed) 멤브레인의 제2층에 접합되는 건식 가공된(dry processed) 멤브레인의 제1층을 포함한다. 제1층은 폴리프로필렌계 수지로 제조될 수 있다. 제2층은 폴리에틸렌계 수지로 제조될 수 있다. 분리기는 2개 초과의 층을 가질 수 있다. 분리기는 약 1.5-3.0 범위의 TD/MD

인장 강도 비율을 가질 수 있다. 분리기는 약 35.0 마이크론 이하의 두께를 가질 수 있다. 분리기는 약 630 gf 초과의 천공 강도를 가질 수 있다. 분리기는 적어도 약 2000 V의 절연 파괴 전압을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011]

본 발명을 예시할 목적으로, 도면에 예시된 현재의 바람직한 형태가 있지만; 본 발명은 예시된 정확한 배치 및 수단에 제한되지 않는 것으로 이해된다.

도 1은 건식 공정 마이크로다공성 분리기 멤브레인(종래 기술)의 사진(주사 전자 현미경, SEM)을 나타낸다.

도 2는 습식 공정 마이크로다공성 분리기 멤브레인(종래 기술)의 사진(SEM)을 나타낸다.

도 3은 하이브리드(hybrid) 마이크로다공성 다층 분리기 멤브레인(본 발명)의 사진(SEM, 3300x)을 나타낸다.

도 4는 본 발명 분리기의 전기 저항(ER) 서모그램(thermogram)을 비교 특허 예 CE2와 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012]

본 발명은 일반적으로 하이브리드 분리기 멤브레인에 관한 것인데, 이것은 건식 공정에 의해 제조된 멤브레인의 적어도 하나의 층과 습식 공정에 의해 제조된 멤브레인의 적어도 하나의 층을 조합한 것이다. 이 분리기 멤브레인은 우수한 전체 분리기 및 전지 성능 특성들을 갖는데, 이 특성들은 다층 전지 분리기 멤브레인 구성에서 건식 및 습식 공정 분리기 멤브레인의 조합에 의해 달성되었다.

[0013]

도 3을 참고하면, 하이브리드 분리기(10)의 일 실시형태가 나타나 있다. 분리기(10)는 함께 접합된 2개 층, 즉 상층(12) 및 하층(14)을 갖는다. 상층(12)은 습식 공정에 의해 제조될 수 있다. 상층(12)은 폴리에틸렌계 수지(이하에서 논의됨)로 제조될 수 있다. 하층(14)은 건식 공정에 의해 제조될 수 있다. 하층(14)은 폴리프로필렌계 수지(이하에서 논의됨)로 제조될 수 있다.

[0014]

분리기(10)는 도 3에 예시된 실시형태에 제한되지 않는다. 분리기(10)는 2개 이상의 층, 예를 들어, 2개, 3개, 4개, 5개 또는 그 이상(임의의 정수)의 층을 가질 수 있다. 대부분의 실시형태에서, 층의 개수는 2개 또는 3개 일 수 있다.

[0015]

구성(또는 개별 층들이 적층되는 방법)은 다양할 수 있다. 일반적으로, 분리기는 하나의 건식 가공된(DP) 층 및 하나의 습식 가공된(WP) 층을 가질 수 있다. 분리기는 하나의 폴리에틸렌(PE) 층 및 하나의 폴리프로필렌(PP) 층을 가질 수 있다. 하나의 실시형태가 도 3에 예시되어 있다(DP-PP/WP-PE). 또 다른 실시형태에서, 분리기는 DP-PP/WP-PE/DP-PP의 구성을 가질 수 있다. 다른 실시형태는 이에 제한되지 않지만: DP-PP/WP-PE/DP-PP; DP-PP/WP-PE/DP-PP/WP-PE; DP-PP/WP-PE/WP-PE/DP-PP; 및 이들의 모든 순열(permutation) 및 조합을 포함한다.

[0016]

여기서 사용되는 건식 공정은 열가소성 수지를 패리손(환형 또는 평탄)으로 압출하는 단계, 패리손을 어닐링(annealing)하는 단계, 어닐링된 패리손을 (1축으로 또는 2축으로) 연신하여 마이크로기공(micropore)을 형성하는 단계, 및, 선택적으로, 마이크로다공성 멤브레인을 히트 세팅(heat setting)하는 단계의 공정을 일반적으로 의미한다. 용매 추출은 필요하지 않고, 가소제는 기공 형성을 용이하게 하는데 사용되지 않는다. 건식 공정은 잘 알려져 있는데, 예를 들어 여기서 참고로 도입되는 Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons, New York, NY (1985), pages 290-297을 참고하라. 건식 공정은 도 1에 나타나는 '슬릿-형상(slit-like)' 기공을 갖는 멤브레인을 형성하는데, 이것은 습식 공정에 의해 제조된 멤브레인과 구조적으로 상이한 형태이다.

[0017]

여기서 사용되는 습식 공정은 열가소성 수지 및 가소제(가소제는 이후에 제거되어 마이크로기공을 형성한다)를 평탄 시트로 압출하는 단계, 평탄 시트를 냉각 룰 상에서 냉각시키는 단계, 냉각된 평탄 시트를 연신하는 단계, 및 가소제용 용매로 가소제를 추출하여 마이크로다공성 멤브레인을 형성하는 단계의 공정을 일반적으로 의미한다. 습식 공정은 (상술한) TIPS 또는 '상-전환' 공정을 기반으로 한다. 습식 공정은 잘 알려져 있는데, 예를 들어 여기서 참고로 도입되는 Kesting, Synthetic Polymeric Membranes, John Wiley & Sons, New York, NY (1985), pages 237-286을 참고하라. 습식 공정은 도 2에 나타나는 '둥근(rounded)' 기공을 갖는 멤브레인을 형성하는데, 이것은 건식 공정에 의해 제조된 멤브레인과 구조적으로 상이한 형태이다.

[0018]

여기서 사용되는 폴리에틸렌계 수지는 폴리에틸렌 또는 폴리에틸렌의 블렌드(blend)를 의미할 수 있다. 폴리에틸렌은 에틸렌의 단량체 및 에틸렌의 공-단량체로부터 제조될 수 있다. 폴리에틸렌의 블렌드는 폴리에틸렌(적어도 50%) 및 다른 열가소성 수지로 제조될 수 있다. 폴리에틸렌은 임의의 분자량을 가질 수 있다. 분자량은 100,000 내지 5-6백만의 범위를 가질 수 있다. 폴리올레핀 분자량은 보통 분자량(약 100,000-400,000), 고분자

량(약 400,000-800,000), 및 초고분자량(약 1백만+)으로 특정될 수 있다. 통상적으로, 건식 공정은 보통 및 고분자량 범위의 폴리올레핀을 사용한다. 통상적으로, 습식 공정은 고분자량 및 초고 분자량 범위의 폴리올레핀을 사용한다.

[0019] 여기서 사용되는 폴리프로필렌계 수지는 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌의 블렌드를 의미할 수 있다. 폴리프로필렌은 프로필렌의 단량체 및 프로필렌의 공-단량체로부터 제조될 수 있다. 폴리프로필렌의 블렌드는 폴리프로필렌(적어도 50%) 및 다른 열가소성 수지로 제조될 수 있다. 폴리프로필렌은 임의의 분자량을 가질 수 있다.

[0020] 여기서 사용되는 "~에 접합되는(bonded to)"은 층의 마이크로기공의 블라인딩(blinding) 없이 하나의 층을 다른 층에 적층(laminating)하는 임의의 방법을 의미한다. 접합은 용접 또는 접착제의 사용에 의할 수 있다. 용접은 열(가열), 압력, 열 및 압력, 초음파, 및/또는 적외선 용접을 의미한다. 하나의 실시형태에서, 층들은 열 및 압력의 사용에 의해 용접될 수 있다.

[0021] 분리기는 층의 구성요소로서, 이 분야에서 공지된 불활성 또는 세라믹 입자, 다른 수지(예를 들어, PVDF)를 포함할 수 있다. 층을 제조하는데 사용되는 수지는 이 분야에서 잘 알려진 다른 공지된 첨가제(예를 들어, 계면활성제, 앤티-블로킹제(anti-blocking agent), 산화방지제 및 이들과 유사한 것)를 포함할 수 있다. 분리기는 또한 이 분야에서 잘 알려진 코팅을 포함할 수 있다.

[0022] 본 발명은 리튬 이차 전지에 사용되는 분리기로서 특히 바람직한 것으로 만들 수 있는 유리하고 독특한 일련의 특성들을 가질 수 있다. 이들 특성은 이에 제한되지 않지만, 다음을 포함한다:

[0023] TD/MD 인장 강도(TD - 횡 방향, MD - 기계 방향)의 비율은 약 1.5-3.0, 또는 약 1.6-2.5, 또는 약 1.8-2.2, 또는 이 안에 포함되는 임의의 하위 조합의 범위를 가질 수 있다.

[0024] 두께는 35 마이크론(μm) 이하, 또는 약 5-30 마이크론의 범위, 또는 약 5-26 마이크론의 범위, 또는 약 5-15 마이크론의 범위, 또는 이 안에 포함되는 임의의 하위 조합의 범위를 가질 수 있다.

[0025] 천공 강도는 630 gf(grams-force) 이상, 또는 약 630-1500 gf의 범위, 또는 약 680-1200 gf의 범위, 또는 이 안에 포함되는 임의의 하위 조합의 범위를 가질 수 있다.

[0026] 절연 과괴 전압은 적어도 2000 V(볼트), 또는 약 2000-5000 V의 범위, 또는 약 2200-4500 V의 범위, 또는 이 안에 포함되는 임의의 하위 조합의 범위를 가질 수 있다.

[0027] 본 발명은 다음의 실시예들에서 더욱 예시될 것이다.

[0028] 선택된 베이스(base) 마이크로다공성 멤브레인을 열적으로 적층함으로써, DP-PP/WP-PE의 2층 및 DP-PP/WP-PE/DP-PP의 3층을 제조하였다. 표 1은 2층 및 3층 적층 구성에 사용된 단층 멤브레인에 대한 분리기 특성 데이터 및 본 발명 구성요소 마이크로다공성 다층 분리기 멤브레인의 분리기 특성 데이터를 나타낸다. 건식 공정 PE 및 PP 마이크로다공성 층을 이용하여 제조된 단층 멤브레인으로 구성되는 2개의 비교용 상업적 분리기, 즉 38 μm 의 두께를 갖는 CE 1 및 25 μm 의 두께를 갖는 CE 2가 비교 목적으로 표 1에 포함되었다.

표 1

제품	2층	2층	3층	3층	3층	3층	단층 베이스 필름		
	Ex. 1	Ex. 2	Ex. 3	Ex. 4	CE 1	CE 2	PE 1 (습식)	PE2 (습식)	PP (건식)
T의 비율 PP:PE 또는 PP:PE:PP	8:12	8:16	8:12:8	8:16:8	12:12:12	8:8:8	na	na	na
사용된 PE 단층	PE1	PE2	PE1	PE2	na	na	na	na	na
두께, μm	18.3	21.1	30.4	33.1	38.8	25	12.3	15.6	8.3
BW, mg/cm^2	1.02	1.29	1.49	1.73	2.2	1.4	0.65	0.87	0.43
Gurley(ASTM), sec	23.6	43.9	33.0	34.5	30	25	5.0	10.4	16.4
% MD 수축률 @ 90°C	6.6	5.7	7.7	6.6	4.4	8.4	2.0	2.0	13.3
% MD 수축률 @ 105°C	17.6	15.3	19.8	18.1	13.2	5.0	2.8	2.9	26.7
% TD 수축률 @ 90°C	0.3	-0.3	-0.96	-0.81	-0.37	-0.23	1.3	-0.09	-0.98
% TD 수축률 @ 105°C	0.3	0.2	0.51	-0.58	-0.76	-0.7	2.6	0.8	-1.3
천공강도, gf	710	836	812	978	622	380	487	514	201
인장강도 MD, kgf/cm^2	2079	1700	1735	1528	1281	1700	1957	1488	1334
인장강도 TD, kgf/cm^2	955	1062	683	792	125	150	1505	1620	100
ER mohm/cm^2	na		2.46	3.15	2.6	2.2	1.08	1.41	1.02

절연 파괴 전압, V	2247	2637	3568	4191	4455	3522	1560	1923	470
-------------	------	------	------	------	------	------	------	------	-----

[0030] 상이한 두께의 습식 공정 PE 및 건식 공정 PP를 적층함으로써, 다양한 두께의 하이브리드 적층 멤브레인을 제조하였다. 812 gf의 천공 강도를 갖는 실시예 3과 380 gf의 천공 강도를 갖는 CE 2를 비교할 경우, 천공 강도에서 2배의 개선이 관측되었다. 683 kgf/cm²의 TD 인장 강도를 갖는 실시예 3과 각각 125 및 150 kgf/cm²의 TD 인장 강도를 갖는 CE1 및 CE2를 비교할 경우, TD 인장 강도에서 현저한 개선이 또한 관측되었다. 본 발명의 마이크로다공성 분리기 멤브레인 실시예들은 균형 잡힌 MD 및 TD 강도를 나타낸다는 것을 주목해야 한다. 리튬 이온 전지의 전지 제조 공정에 사용될 경우, 이들 분리기 멤브레인은 전지 와인딩(winding)의 가혹함(rigors)을 견디고, TD 방향으로의 스플리팅(splitting)에 저항성을 갖는다. 또한, 균형 잡힌 MD 및 TD 인장 강도를 갖는 분리기 멤브레인은 전지 와인딩 작업 중에 있을 수 있는 전극 입자에 의한 침투에 저항한다. 모든 PE 습식 공정 다층 분리기 멤브레인이 균형 잡힌 MD 및 TD 인장 강도를 또한 나타낼 것이지만, 이 타입의 분리기는 본 발명 하이브리드 마이크로다공성 분리기 멤브레인의 PP 층에 의해 제공되는 내산화성을 갖지 못할 것이다. 2층 분리기 멤브레인 실시예들, 즉 18 내지 21 μm의 두께 범위를 갖는 실시예 1 및 실시예 2에 대해 표 1에 나타낸 데이터는 균형 잡힌 MD 및 TD 인장 강도, 우수한 천공 강도 및 높은 절연 파괴 전압을 나타낸다. 2층 중의 PP 층은, 리튬 이온 전지에서 캐소드(cathode)에 배치될 경우, 전지의 사이클링 중에 우수한 내산화성을 제공하여 긴 사이클 수명을 유도한다. 도 3은 상층으로 나타낸 PE 층을 갖는 3,300x 배율로 활용된 2층 실시예 2의 SEM 단면도이다. 기공 형상 및 마이크로 구조에서의 차이가 분명하고, 이 분야의 기술자는 상부 PE 습식 층의 전형적인 기공 구조를 하부 PP 건식 공정 층과 비교하여 쉽게 인식할 수 있다.

[0031] 고온 전기 저항(Hot ER)에 대해 하이브리드 다층 샘플을 시험하여 하이브리드 본 발명 멤브레인의 열 안정성을 나타냈다. Hot ER은 다공성 멤브레인이 셋다운을 겪는 온도, 즉 마이크로다공성 멤브레인 기공이 녹아서 닫히는 온도의 측정 값이다. 도 4는 Hot ER 플롯(plot)을 나타내는데, 여기서 멤브레인의 전기 저항은 온도의 함수로서 플로팅되었다. 본 발명 분리기는 165°C에서 ER의 급격한 증가를 나타냈는데, 이는 대략 165°C에서 셋다운되는 것으로 알려진 폴리프로필렌을 함유하는 멤브레인에서 예상된 것이다. 또한, 본 발명 하이브리드 분리기는 130°C에서 ER의 급격한 감소를 나타낸 PE 1 및 PE 2 멤브레인과 달리 매우 높은 지속적인 전기 저항을 계속해서 가졌다. 2층 및 3층 구성 모두에서 건식 공정 PP 멤브레인과 습식 공정 PE 멤브레인의 조합은 고온에서 전기 저항의 지속적인 레벨을 유지하여 높은 작동 온도에서 전지 안전성을 개선하는 하이브리드 분리기 멤브레인을 형성한다.

[0032] 시험 방법

[0033] 두께(T)

[0034] 두께는 Emveco Microgage 210-A precision micrometer를 이용하여 ASTM D374에 따라 측정하였다. 두께 값은 마이크로미터(μm)의 단위로 기록하였다.

[0035] 걸리(Gurley)

[0036] ASTM 걸리는 Gurley Densometer(예를 들어, 모델 4120)에 의해 측정된 공기 흐름에 대한 저항이다. 걸리는 10 cc의 공기가 물의 12.2 인치의 압력 하에 1 평방 인치의 제품을 통과하는데 필요한 시간(초)이고, ASTM D726 (B)에 따라 측정하였다.

[0037] 평량(BW)

[0038] 평량은 ASTM D3766을 이용하여 mg/cm²로 표현된 단위로 측정하였다.

[0039] 수축률(Shrinkage)

[0040] 수축률은 샘플을 105°C의 오븐에서 1시간 동안 배치하고 두 번째 샘플을 120°C의 오븐에서 1시간 동안 배치함으로써 2개의 온도에서 측정하였다. 수축률은 기계 방향(MD) 및 횡 방향(TD) 모두에서 측정하였고, % MD 수축률 및 % TD 수축률로 기록하였다.

[0041] 인장 특성

[0042] 기계 방향(MD) 및 횡 방향(TD) 인장 강도는 Instron Model 4201을 이용하여 ASTM -882 절차에 따라 측정하였다.

[0043] 천공 강도

[0044] 시험 샘플을 천공하는데 필요한 힘으로 정의되는 천공 강도는 ASTM D3763 방법에 근거하여 Instron model 4442를 이용하여 측정하였다. 멤브레인의 폭을 가로질러 10번의 측정이 이루어졌고, 평균 천공 강도를 계산하였다.

[0045] 전기 저항(ER)

[0046] 전기 저항은 전해질로 채워진 분리기의 저항 Ω (mohm-cm²)으로 정의하였다.

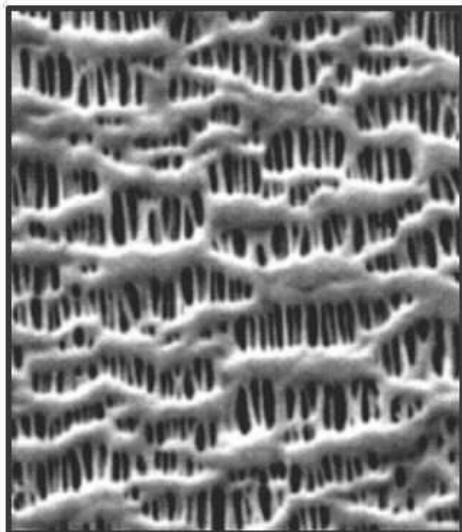
[0047] 절연 파괴 전압(DB)

[0048] 샘플의 절연 파괴가 관측될 때까지 분리기 멤브레인에 전압을 인가하였다. 강한 분리기는 높은 DB 값을 나타냈는데, 여기서 멤브레인에서 임의의 불-균일성은 낮은 DB 값을 초래하였다.

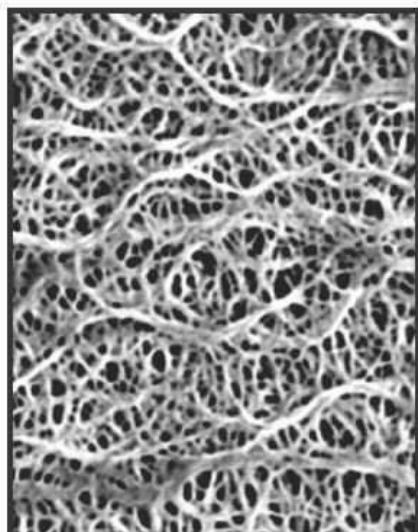
[0049] 본 발명은 그 정신 및 본질적인 속성을 벗어나지 않고 다른 형태로 구현될 수 있고, 따라서 본 발명의 범위를 나타내는 것으로서, 전술한 명세서보다는 오히려, 첨부된 청구범위를 참고해야 한다.

도면

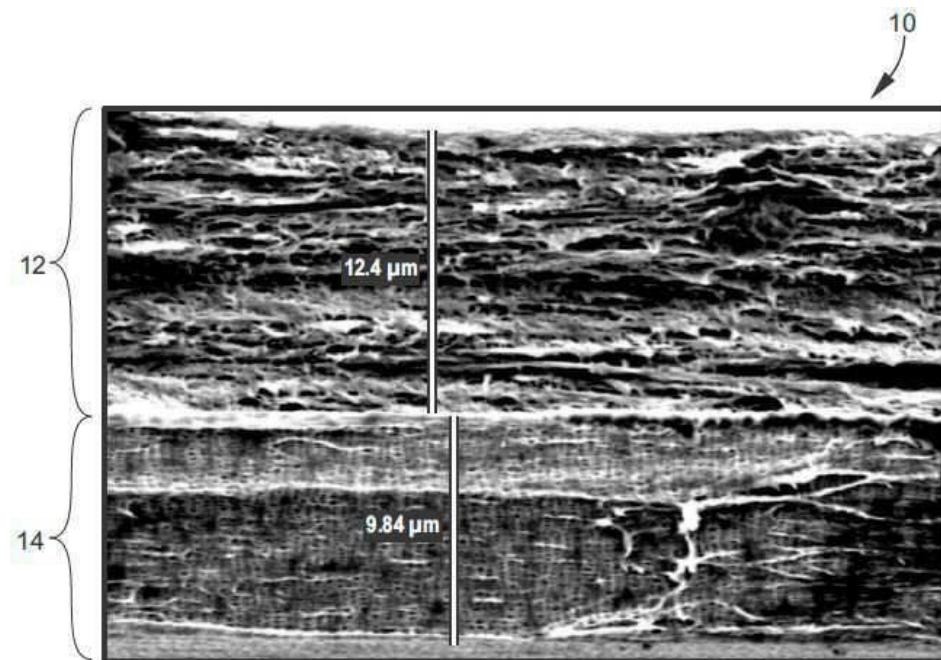
도면1



도면2



도면3



도면4

