(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년05월19일
(11) 등록번호 10-1396270
(24) 등록일자 2014년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0156292
(22) 출원일자 2013년12월16일
심사청구일자 2013년12월16일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110049857 A*
KR1020130012492 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로38번길 96 (구암동)
유명현
대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N6동 311호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박창희, 김종관, 권오식

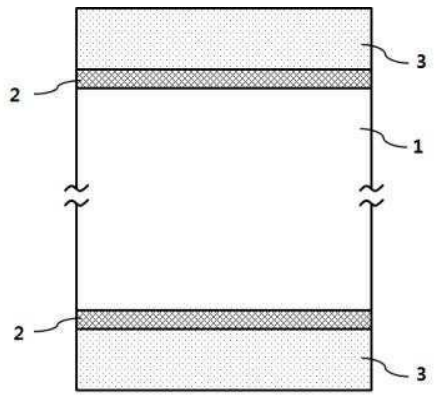
전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 다공성기재층, 친수성 내열고분자층 및 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막에 관한 발명으로, 더욱 상세하게는 다공성기재층, 다공성기재층, 다공성기재층 표면에 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막으로 다공성기재층 표면에 내열고분자층을 형성시킴으로써, 내열성을 향상시키고 세라믹층과의 결착력을 증가시키는 이차전지용 복합 분리막 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

이태주

충청남도 공주시 옹골길 26-10

이윤주

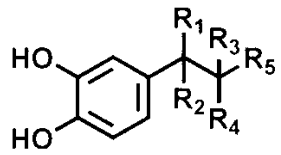
대전광역시 유성구 유성대로822번길 36-12 대왕주택 209호

특허청구의 범위

청구항 1

다공성기재층, 다공성기재층의 일면 또는 양면에 하기 화학식 1의 화합물이 중합되어 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_5는 수소, $-NR_{11}R_{12}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{13}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{14}R_{15}$, 티올, 니트릴, 알데하이드, 이미다졸, 아자이드, 할로겐 또는 하이드록시이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 동시에 수소인 경우는 제외한다.

상기 R_{11} 내지 R_{15}는 수소 또는 (C_1-C_5)알킬이며 서로 동일하거나 상이할 수 있다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 다공성기재층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트 나일론, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리비닐알콜, 폴리(에틸렌-co-비닐알콜), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에스터, 글래스파이버 및 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 둘 이상의 혼합물 또는 공중합체로 이루어진 이차전지용 복합 분리막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_5는 적어도 어느 하나가 $-NR_{11}R_{12}$ 인 이차전지용 복합 분리막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 친수성 내열고분자층은 도파민 또는 노르에피네프린이 중합되어 형성된 것인 이차전이용 복합 분리막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 세라믹층은 TiO_2, SiO_2, SnO_2, CeO_2, ZrO_2, $CaCO_3$, $BaTiO_3$, Al_2O_3, $Al(OH)_3$ 및 $Mg(OH)_2$으로 부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상으로 이루어진 것인 이차전지용 복합 분리막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 다공성기재층의 두께는 5 ~ 100 ㎛, 친수성 내열고분자층의 두께는 5 ~ 500 ㎚ 및 세라믹층의 두께는 10 ~

2,000 ㎚인 이차전지용 복합 분리막.

청구항 7

제 1항 내지 6항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이차전지용 복합 분리막을 포함하는 리튬이차전지.

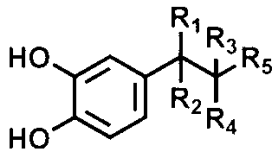
청구항 8

a) 다공성기재층의 일면 또는 양면에 하기 화학식 1의 화합물을 pH 7 ~ 11의 용액에 용해시킨 친수성 내열고분자 용액을 코팅하고 건조하여, 친수성 내열고분자층을 제조하는 단계,

b) 상기 친수성 내열고분자층의 표면에 세라믹을 진공 증착하여 상기 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층을 제조하는 단계,

를 포함하는 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_5는 수소, $-NR_{11}R_{12}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{13}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{14}R_{15}$, 티올, 니트릴, 알데하이드, 이미다졸, 아자이드, 할로겐 또는 하이드록시이며 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 동시에 수소인 경우는 제외한다.

상기 R_{11} 내지 R_{15}는 수소 또는 (C_1-C_5)알킬이며 서로 동일하거나 상이할 수 있다.]

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_5는 적어도 어느 하나가 $-NR_{11}R_{12}$ 인 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.

청구항 10

제 8항에 있어서,

상기 친수성 내열고분자 용액은 도파민 또는 노르에피네프린을 용해시킨 것인 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 a)단계의 코팅방법은 침지코팅법, 가압코팅법, 스핀코팅법, 스프레이법 또는 롤러코팅 으로부터 선택되는 방법으로 코팅되는 것인 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 a)단계에서 친수성 내열고분자층 표면에 플라즈마 하는 단계를 더 포함하는 이차전지용 복합 분리막의 제조방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성기재층, 친수성 내열고분자층 및 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막에 관한 발명으로, 더욱 상세하게는 다공성기재층, 다공성기재층 표면에 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막으로 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성시킴으로써, 내열성을 향상시키고 세라믹층과의 결착력을 증가시키는 이차전지용 복합 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화 되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-NH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 특히, 하이브리드 자동차 등에 사용되는 중대형 전지모듈은 가능하면 작은 크기와 중량으로 제조되는 것이 바람직하므로, 고출력을 갖는 리튬이차전지의 설계가 절실히 요구되고 있다.

[0004] 현재 리튬이차전지의 안전성을 높이기 위해 다양한 연구가 진행되고 있으며 특히 분리막의 내열성 확보는 리튬이차전지의 안전성에 직결된 만큼 고내열성 세라믹 코팅층의 도입이 중대형 전지에 필수적이다. 그러므로 향후 중대형 리튬이차전지의 가격 경쟁력 확보가 요구되는 바, 저가의 내열 코팅층 도입 기술이 활발히 진행되고 있다.

[0005] 전기화학소자의 폴리올레핀계 세라믹 코팅 미세다공성 막에 대해서는 한국 공개특허공보 제10-2013-0037386호, 한국 공개특허공보 제10-2010-0028009호 및 한국 공개특허공보 제10-2011-0035847호 에서 소개되고 있으며, 한국 공개특허공보 제10-2008-0008706호에서는 플라즈마 증착법을 적용해 분리막에 세라믹을 코팅하여 내열성을 높이고, 세라믹과 분리막의 접착력을 향상시키는 기술을 제시하였다. 상기 선행특허에 소개된 분리막은 코팅하지 않은 분리막에 비해 내열성이 월등히 개선된 것으로 보고되어 있다. 그러나 이러한 기존의 코팅 방법들은 분리막 성능에 큰 영향을 미치는 통기성과 관련된 기술적 문제를 가지고 있다. 이러한 시도 중 스퍼터링을 통해 분리막에 내열코팅층을 박막 형태로 코팅을 할 경우 높은 출력을 통해 짧은 제조 시간과 연속 공정에 대한 높은 가용성을 기대할 수 있고, 바인더가 필요하지 않아 분리막의 기공폐쇄나 두께 증가에 영향을 주지 않고, 높은 출력을 가할 때 분리막이 수축 현상이 일어나지 않는 코팅 방법에 대해서는 기재되고 있지 않다.

[0006] 스퍼터링을 통해 분리막에 내열 박막 형태로 코팅할 경우 기존 분리막에 친수성 고분자 바인더를 사용했을 때의 두께 증가나, 기공폐쇄에 따른 전기화학적 특성의 저하, 세라믹층과 분리막의 접착력 문제를 해결할 수 있다. 또한 나노미터수준의 세라믹층 두께로도 충분한 열안정성을 가질 수 있는 특징이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국 공개특허공보 제10-2011-0101768호 (2011.10.06)

(특허문헌 0002) 한국 공개특허공보 제10-2009-0083181호 (2009.09.03)

(특허문헌 0003) 한국 공개특허공보 제10-2010-0077145호 (2010.08.11)

(특허문헌 0004) 한국 공개특허공보 제10-2008-0008706호 (2008.01.28)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 상기의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성시킴으로써, 내열성을 향상시켜 고출력의 증착조건에서도 다공성기재층의 물리적 변형을 억제시키는 이차전지용 복합 분리막을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 목적은 친수성 내열고분자층이 세라믹층과 다공성기재층과의 결착력을 증가시킴으로써, 생산 수율 및 생산 속도가 개선된 이차전지용 복합 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 다공성기재층, 다공성기재층 표면에 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막에 관한 것이다.

[0011] 또한 본 발명의 더욱 바람직한 예로 도 1 및 도 2를 참고한다.

[0012] 먼저, 도 1은 본 발명의 일 양태로 다공성기재층(1)의 일면에 형성된 친수성 내열고분자층(2) 및 친수성 내열고분자층(2) 표면에 형성된 세라믹층(3)을 포함하는 이차전지용 복합 분리막을 도시한 것이다.

[0013] 도 2는 본 발명의 또 다른 양태로 다공성기재층(1)의 양면에 형성된 친수성 내열고분자층(2) 및 친수성 내열고분자층(2) 표면에 형성된 세라믹층(3)을 포함하는 이차전지용 복합 분리막을 도시한 것이다.

[0014] 본 발명의 이차전지용 복합 분리막의 제조방법은

[0015] a) 다공성기재층의 일면 또는 양면에 친수성 내열고분자 용액을 코팅하고 건조하여, 친수성 내열고분자층을 제조하는 단계,

[0016] b) 상기 친수성 내열고분자 층의 일면 또는 양면에 세라믹을 진공 증착하여 상기 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층을 제조하는 단계,

[0017] 를 포함한다.

[0018] 본 발명은 다공성기재층, 다공성기재층 표면에 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막으로 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성시킴으로써, 내열성을 향상시키고 세라믹층과의 결착력을 증가시키는 것에 특징이 있다.

[0019] 이하는 본 발명의 이차전지용 복합 분리막에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

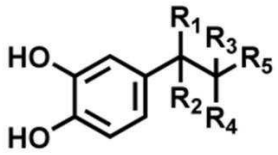
[0020] 본 발명은 다공성기재층(1), 다공성기재층(1) 표면에 형성된 친수성 내열고분자층(2) 및 친수성 내열고분자층(2) 표면에 형성된 세라믹층(3)을 포함하는 이차전지용 복합 분리막으로,

[0021] 상기 다공성기재층(1)은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아이소뷰틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸메타크릴레이트 나일론, 폴리아크릴로나이트릴, 폴리비닐알콜, 폴리(에틸렌-co-비닐알콜), 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리에스터, 글래스파이버 및 셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나, 둘 이상의 혼합물 또는 공중합체로 형성할 수 있으며, 상기 다공성기재층의 다공성기재는 기공도가 30 ~ 80 %이고, 기공의 평균직경이 0.005 ~ 5 ㎛이며, 이에 제한되는 것은 아니다. 기공도 및 기공의 평균직경이 30 % 및 0.005 ㎛ 이하인 경우 저항층으로 작용할 수 있으며, 기공도 및 기공의 평균직경이 80 % 및 5 ㎛를 초과하는 경우 기계적 물성이 취약해지고 내부 단락의 위험성이 커질 수 있다.

[0022] 상기 다공성기재층은 다공성 필름 또는 부직포 일 수 있으며, 이에 제한되지는 않지만 두께는 5 ~ 100 ㎛가 좋으며, 더욱 좋게는 10 ~ 50 ㎛가 연속공정에 사용이 가능하여 바람직하다. 5 ㎛이하인 경우 다공성기재층의 기계적 강도가 매우 약해져 연속공정에 사용이 어려울 수 있으며, 100 ㎛를 초과하는 경우 리튬이차전지에 적용시 이온전도도가 매우 낮아질 수 있다.

[0023] 상기 친수성 내열고분자층(2)은 하기 화학식 1의 화합물이 중합되어 형성된 것으로, 하기 화학식 1의 화합물은 내열성이 우수하여 다공성기재층 표면에 중합되어 고분자층이 형성되면 고온에서 물리적 변형을 억제시킬 수 있으며, 세라믹층과의 결착력을 더욱 증진 시킬 수 있다.

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [상기 화학식 1에서,

[0027] R_1 내지 R_5는 수소, $-NR_{11}R_{12}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{13}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{14}R_{15}$, 티올, 니트릴, 알데하이드, 이미다졸, 아자이드, 할로겐 또는 하이드록시이며, 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 동시에 수소인 경우는 제외한다.

[0028] 상기 R_{11} 내지 R_{15}는 수소 또는 (C_1-C_5)알킬이며 서로 동일하거나 상이할 수 있다.]

[0029] 보다 구체적으로 상기 R_1 내지 R_5는 적어도 어느 하나가 $-NR_{11}R_{12}$ 로부터 선택될 수 있다.

[0030] 상기 친수성 내열고분자층의 두께는 이에 제한되는 것은 아니나 5 ~ 500 ㎚가 좋으며, 더욱 좋게는 15 ~ 200 ㎚가 바람직하다. 5 ㎚이하인 경우 충분한 내열성을 확보하기가 어려울 수 있으며, 500 ㎚를 초과하는 경우 전지 성능을 저하시킬 수 있는 문제점이 발생할 수 있다.

[0031] 상기 세라믹층(3)은 강한 기계적 특성과 고온에서 우수한 내열 특성을 보이기 때문에 리튬이차전지에서 고온 또는 과충전의 조건에서도 다공성기재층의 열 안정성을 향상시켜 양극과 음극의 내부 단락에 의한 안전성 문제를 해결해 주는 역할을 한다. 구체적인 예를 들면 TiO_2, SiO_2, SnO_2, CeO_2, ZrO_2, $CaCO_3$, $BaTiO_3$, Al_2O_3, $Al(OH)_3$ 및 $Mg(OH)_2$등을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0032] 상기 세라믹층의 두께는 이에 제한되는 것은 아니나 50 ~ 2,000 ㎚가 좋으며, 더욱 좋게는 100 ~ 1000 ㎚가 바람직하다. 50 ㎚이하인 경우 세라믹이 충분히 코팅되어 있지 않아 복합 분리막의 내열특성에 변화가 없을 수 있으며, 2,000 ㎚이상인 경우 세라믹층에 의한 다공성기재의 기공을 막아 통기도가 크게 증가할 수 있다.

[0033] 본 발명에서 세라믹층의 형성 방법은 진공 증착법의 일종으로 비교적 낮은 진공(7×10^{-3} Torr)에서 플라즈마를 발생시키고, 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 타겟에 충돌시켜 원자화 된 타겟을 원하는 곳에 코팅하는 원리이다. 스퍼터링시 조건으로는 상온에서 25 W/㎠로 진행되며 충돌된 세라믹은 원자 단위로 분리막에 코팅된다.

[0034] 이하는 본 발명의 이차전지용 복합 분리막의 제조방법에 대해 보다 구체적으로 설명한다.

[0035] 본 발명의 이차전지용 복합 분리막의 제조방법은

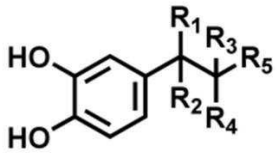
[0036] a) 다공성기재층의 일면 또는 양면에 친수성 내열고분자 용액을 코팅하고 건조하여, 친수성 내열고분자층을 제조하는 단계,

[0037] b) 상기 친수성 내열고분자층의 일면 또는 양면에 세라믹을 진공 증착하여 상기 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층을 제조하는 단계,

[0038] 를 포함한다.

[0039] 상기 a)단계의 친수성 내열고분자 용액은 하기 화학식 1의 화합물을 pH 7 ~ 11의 용액에 용해시키는 것으로,

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] [상기 화학식 1에서,

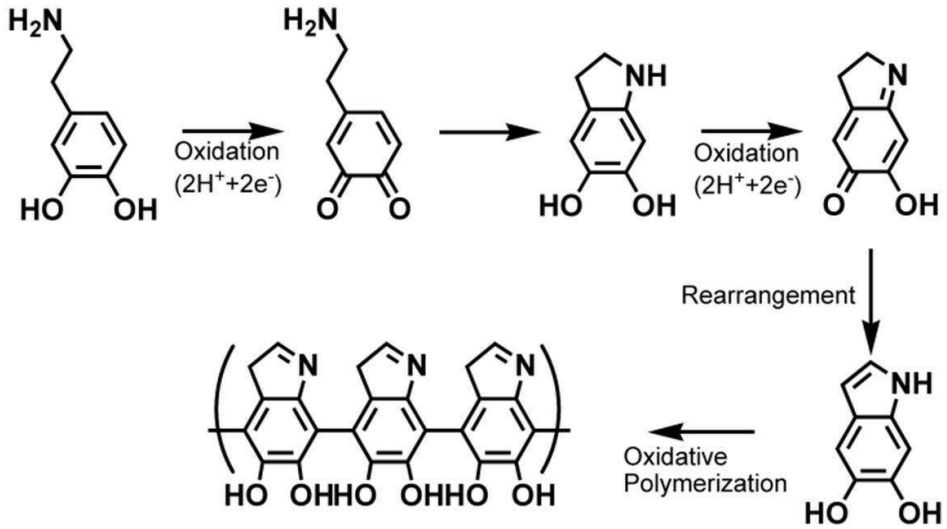
[0043] R_1 내지 R_5는 수소, $-NR_{11}R_{12}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{13}$, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR_{14}R_{15}$, 티올, 니트릴, 알데하이드, 이미다졸, 아자이드, 할로겐 또는 하이드록시이며 서로 동일하거나 상이할 수 있고, 동시에 수소인 경우는 제외한다.

[0044] 상기 R_{11} 내지 R_{15}는 수소 또는 (C_1-C_5)알킬이며 서로 동일하거나 상이할 수 있다.]

[0045] 상기 화학식 1에 해당하는 화합물로 내열성 및 세라믹층과의 결착력을 크게 향상 시킬 수 있고 통기도에는 영향을 거의 주지 않는 도파민 및 노르에피네프린을 사용할 수 있다. 상기 도파민 및 노르에피네프린을 포함하는 화학식 1의 화합물은 수산화 알킬기를 포함하여 일정한 pH범위에서 자가중합(Self-polymerization)이 가능할 뿐 아니라, 탁월한 화학적 안정성을 보유하며, 50 ㎚ 이하로 코팅이 가능하여 가공성이 좋다. 특히 가격이 비싸고 인체에 해로운 유기용매를 대신하여 도파민을 사용하는 경우 친환경적이고 저렴한 증류수 기반의 완충용액을 사용할 수 있는 장점이 있다.

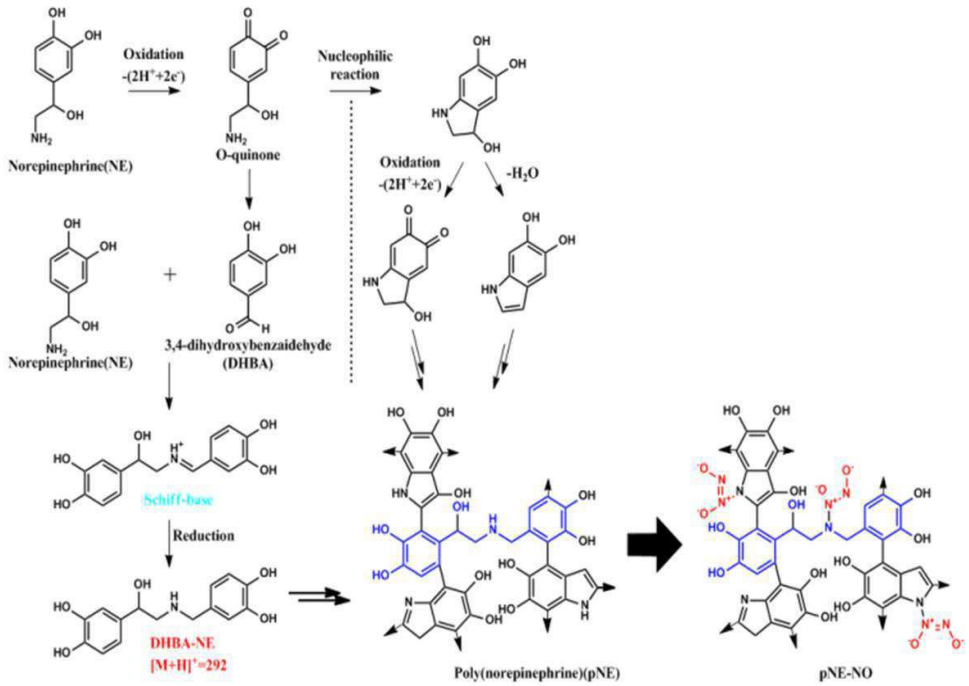
[0046] 상기 화학식 1의 화합물에 포함되는 도파민 및 노르에피네프린은 좋게는 pH 7 ~ 11, 더욱 좋게는 pH 8 ~ 10의 완충용액에서 하기 도파민의 경우 반응식 1 및 노르에피네프린의 경우 반응식 2와 같이 자발적으로 중합 될 수 있다.

[0047] [반응식 1]



[0048]

[0049] [반응식 2]



[0050]

[0051] 또한 상기 완충용액은 종류에 한정되지 않으며, 증류수뿐만 아니라 메탄올, 에탄올과 같은 알코올류가 하나 또는 둘 이상이 첨가될 수 있다.

[0052] 상기 화학식 1을 포함하는 화합물은 상기 완충용액에 포함되어 코팅액을 형성할 수 있다. 상기 코팅액에 다공성 기재를 함침한 후 일정시간 이후 꺼내 세척하면, 상기 화학식 1의 화합물이 다공성기재층 표면에서 중합되어 친수성 내열고분자층을 형성시킬 수 있다.

[0053] 상기 함침방법은 일반적인 침지코팅법 뿐만 아니라 가압코팅법, 스핀코팅법, 스프레이법 또는 롤러코팅법 등의 다양한 방식이 사용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0054] 상기 a)단계에서 친수성 내열고분자층 표면에서 플라즈마 하는 단계를 더 포함 할 수 있으며, 플라즈마는 기체, 즉 작용 기체 중 고주파 교류 전압을 방전시킴으로써 통상적인 방식으로 생성된다. 상기 플라즈마 처리를 위한 작용 기체는 바람직하게는 질소, 산소, 공기, 아르곤, 헬륨, 이산화탄소, 일산화탄소 및 오존 등을 사용할 수 있으며, 더욱 바람직하게는 질소, 산소, 공기, 아르곤 또는 이들 중 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 본 발명의 플라즈마처리를 위한 작용 기체는 아르곤을 사용하였으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 플라즈마처리는 바람직하게는 25 ~ 30℃, 25 ~ 70 W/㎠ 범위에서 이루어져야 한다. 이러한 조건은 분리막의 물리적 변형을 억제시킬 수 있는 이유로 바람직하다.

[0055] 본 발명은 다공성기재층, 다공성기재층 표면에 형성된 친수성 내열고분자층 및 친수성 내열고분자층 표면에 형성된 세라믹층을 포함하는 이차전지용 복합 분리막으로 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성시킴으로써, 내열성을 향상시키고 세라믹층 코팅 시 다공성기재층의 물리적 변형을 억제하며, 접착력이 우수하여 세라믹층과의 결착력을 증가시킬 수 있다. 또한 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층을 형성함으로써, 리튬이차전지에서 고온 또는 과충전의 조건에서도 다공성수지층의 열 안정성을 향상시켜 양극과 음극의 내부 단락에 의한 안전성 문제를 해결해 주는데 특징이 있다.

발명의 효과

[0056] 본 발명에 따른 이차전지용 복합 분리막 제조 시, 복합 분리막의 내열성을 향상시켜 고출력의 증착조건에서 물리적 변형을 억제시키며, 생산 수율 및 생산 속도를 개선 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0057] 도 1은 본 발명에서 일면이 코팅된 복합 분리막의 구조를 도시한 것이다.

도 2는 본 발명에서 양면이 코팅된 복합 분리막의 구조를 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 3에 따른 복합 분리막의 열적 안정성을 비교한 것이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에 따른 복합 분리막의 접착력 평가 후 테이프에 붙어있는 세라믹을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0058] 이하는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여, 일예를 들어 설명하는바, 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 이하 물성은 하기의 방법으로 측정하였다.

[0060] 1) 세라믹 코팅 복합 분리막의 두께 측정

[0061] 다공성기재층 표면에 코팅된 세리막 코팅층의 두께를 x-선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)을 이용하여 Depth profiling으로 측정하였다.

[0062] 2)친수성 내열고분자층의 두께 측정

[0063] 다공성기재층 표면에 코팅된 내열고분자층의 두께를 x-선 광전자 분광법을 이용하여 Depth profiling으로 측정하였다.

[0064] 3) 통기도 (sec/100 ㎖)

[0065] 상기 다공성기재층에 대하여 가로 세로 크기가 60 × 60 ㎜ 크기인 시료를 채취하고 Densometer(N4110, Thwing-Albert, USA)를 이용하여 공기 100 ㎖가 통과하는데 소요되는 시간을 측정하였다.

[0066] 4) 열수축율 (%)

[0067] 상기 제조된 복합 분리막을 사용하여 가로 세로 크기가 30 × 30 ㎜인 시료를 준비하고, 140℃에서 30분 동안 방치한 후 수축율을 측정하였다.

[0068] 5) 필름 결착력 평가

[0069] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 시편을 사용하여 가로 세로 크기가 15 × 15 ㎜의 크기로 제단한 뒤 테이프를 붙인 후 High-precision micromechanical test system(Delaminator Adhesion Test System : DTS Company, Menlo Park, CA, USA)에서 180℃로 고정시킨 후, 100 ㎛/s의 속도로 박리(peel-off)하여 결착력을 측정하였다.

[0070] [실시예 1]

[0071] 증류수 기반의 완충용액(10 mmol tris buffer solution, pH 8.5) : 메탄올을 1:1 비율로 섞고 여기에 완충용액과 메탄올 혼합용액 1 ㎖당 도파민을 2 ㎎ 용해하고 30초간 교반하여 코팅액을 제조하였다. 용액에 두께가 20 ㎛인 다공성기재(폴리에틸렌, Polyethylene, ND420, Asahi Kasei E-materials, Japan)를 함침하고 500 rpm으로 1시간 동안 교반하여 자발적인 중합반응을 유도하였으며, 이를 통해 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자 용액을 코팅하여, 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층 45 ㎚을 형성시켰다. 코팅 후 필터과정을 통한 아세톤, 증류수, 아세톤 순서로 세척을 하고 60℃오븐에서 12시간 건조하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과 통기도는 260 sec/100㎖ 였으며, 추가로 상기 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층이 형성된 것을 스퍼터 챔버에 아르곤 가스를 주입했다. 이때 상기 챔버는 25 ~ 30 ℃의 온도를 유지하도록 하며, 챔버내의 압력을 2 × 10^{-5} Torr로 압력을 맞췄다. 2 × 10^{-5} Torr의 낮은 진공에서 플라즈마를 발생 시켜 이온화한 아르곤 가스를 가속한 뒤 챔버의 압력을 7 × 10^{-3} Torr로 하였으며, 25 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 121 ㎚을 형성하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 상기 실시예 1에서 50 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 253 ㎚을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0074] [실시예 3]

[0075] 상기 실시예 1에서 70 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 379 ㎚을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0076] [실시예 4]

[0077] 증류수 기반의 완충용액(10 mmol tris buffer solution, pH 8.5) : 메탄올을 1:1 비율로 섞고 여기에 완충용액과 메탄올 혼합용액 1 ㎖당 노르에피네프린을 2 ㎎ 용해하고 30초간 교반하여 코팅액을 제조하였다. 용액에 두께가 20 ㎛인 다공성기재(폴리에틸렌, Polyethylene, ND420, Asahi Kasei E-materials, Japan)를 함침하고 500 rpm으로 1시간 동안 교반하여 자발적인 중합반응을 유도하였으며, 이를 통해 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자 용액을 코팅하여, 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층 45 ㎚을 형성시켰다. 코팅 후 필터과정을 통한 아세톤, 증류수, 아세톤 순서로 세척을 하고 60℃오븐에서 12시간 건조하였으며, 상기 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층이 형성된 것을 스퍼터 챔버에 아르곤 가스를 주입했다. 이때 상기 챔버는 25 ~ 30 ℃의 온도를 유지하도록하며, 챔버내의 압력을 2 × 10^{-5} Torr로 압력을 맞췄다. 2 × 10^{-5} Torr의 낮은 진공에서 플라즈마를 발생 시켜 이온화한 아르곤 가스를 가속한 뒤 챔버의 압력을 7 × 10^{-3} Torr로 하였으며, 25 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 122 ㎚을 형성하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0078] [비교예 1]

[0079] 두께가 20 ㎛인 다공성기재(폴리에틸렌, Polyethylene, ND420, Asahi Kasei E-materials, Japan)를 스퍼터 챔버에 넣은 뒤 스퍼터 챔버에 아르곤 가스를 주입했다. 이때 상기 챔버는 25 ~ 30 ℃의 온도를 유지하도록하며, 챔버내의 압력을 2 × 10^{-5} Torr로 압력을 맞췄다. 2 × 10^{-5} Torr의 낮은 진공에서 플라즈마를 발생 시켜 이온화한 아르곤 가스를 가속한 뒤 챔버의 압력을 7 × 10^{-3} Torr로 하였으며, 25 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 119 ㎚을 형성하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0080] [비교예 2]

[0081] 상기 비교예 1에서 50 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 254 ㎚을 형성한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 상기 방법으로 물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0082] [비교예 3]

[0083] 상기 비교예 1에서 70 W/㎠ 출력으로 프리 스퍼터링 해주고 이온화한 아르곤 가스를 가속하여 Al_2O_3을 10분동안 코팅하여 세라믹층 383 ㎚을 형성한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 상기 방법으로

물성을 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

[0084] [표 1]

	다공성기재층 두께 (㎛)	친수성 내열고분자층 두께 (㎚)	세라믹층 두께 (㎚)	스퍼터링 파워 (W/㎠)
실시예 1	20	45	121	25
실시예 2	20	45	253	50
실시예 3	20	45	379	70
실시예 4	20	45	122	25
비교예 1	20	-	119	25
비교예 2	20	-	254	50
비교예 3	20	-	383	70

[0085]

[0086] [표 2]

	통기도 (sec/100 ㎖)	수축율 (%)	결착력 (N/cm)
실시예 1	298	0	0.213
실시예 2	329	0	0.195
실시예 3	375	0	0.182
실시예 4	301	0	0.199
비교예 1	296	0	0.096
비교예 2	317	9	0.089
비교예 3	369	27	0.087

[0087]

[0088] 상기 표 2에서 친수성 내열고분자층 및 세라믹층이 형성된 실시예 1 내지 4, 친수성 내열고분자층이 형성되지 않은 비교예 1 내지 3의 경우, 통기도의 차이가 거의 나지 않는 것을 확인 하였으며, 이는 친수성 내열고분자층의 폴리도파민, 폴리노르에피네프린 및 세라믹층이 통기도에 대한 영향이 거의 없는 것으로 확인 되었다.

[0089] 하기 도 1은 다공성기재층의 일면에 친수성 내열고분자층을 형성하고, 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층이 형성된 이차전지용 복합 분리막을 도시한 것이며, 하기 도 2는 다공성기재층의 양면에 친수성 내열고분자층을 형성하고, 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층이 형성된 이차전지용 복합 분리막을 도시한 것이다.

[0090] 하기 도 3은 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성하고, 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층이 형성된 복합 분리막과, 다공성기재층 표면에 세라믹층을 형성한 분리막을 비교하였으며, 상기 세라믹층은 스퍼터를 이용하여 형성하였으며 하기 도 3은 각각의 내열성을 비교한 것이다.

[0091] 25℃, 25 W/㎠에서 10분동안 스퍼터를 이용하여 세라믹층 형성 시, 복합 분리막과, 친수성 내열고분자층이 형성되지 않은 분리막의 경우 내열성 문제에서 별 다른 차이를 보이지 않는다.

[0092] 25℃, 50 W/㎠에서 10분동안 스퍼터를 이용하여 세라믹층 형성 시, 복합 분리막의 경우 수축현상이 일어나지 않았으나, 친수성 내열고분자층이 형성되지 않은 분리막의 경우 수축 현상이 발생한 것을 확인 하였다.

[0093] 25℃, 70 W/㎠에서 10분동안 스퍼터를 이용하여 세라믹층 형성 시, 복합 분리막의 경우 수축현상이 일어나지 않았으나, 친수성 내열고분자층이 형성되지 않은 분리막의 경우 수축 현상이 많이 발생한 것을 확인 하였다.

[0094] 상기 결과로 복합 분리막에 친수성 내열고분자층을 형성 시키면, 높은 출력으로 스퍼터를 사용했을 경우 내열성이 향상되어 수축현상이 줄어들었을 것으로 확인된다.

[0095] 하기 도 4는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 복합 분리막의 접착력을 비교한 것으로, 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성하고, 친수성 내열고분자층 표면에 세라믹층이 형성된 복합 분리막과, 다공성기재층 표면에 세라믹층을 형성한 분리막으로 스카치 테이프를 통하여 접착력 테스트를 실시하였다.

[0096] 도 4의 좌측은 실시예 2에 따른 접착력 테스트의 결과로 세라믹층이 스카치 테이프에 떨어져 나오지 않은 것을 확인하였으며, 우측은 비교예 1에 따른 접착력 테스트 결과로 세라믹층이 스카치 테이프에 떨어져 나온 것을 확인 하였다.

[0097] 상기 결과로부터 다공성기재층 표면에 친수성 내열고분자층을 형성 시키는 경우, 소수성인 다공성기재층이 친수성 내열고분자층으로 인하여 친수성으로 바뀌게 되면서 세라믹층과 강한 접착력을 나타내는 것을 확인 하였다.

부호의 설명

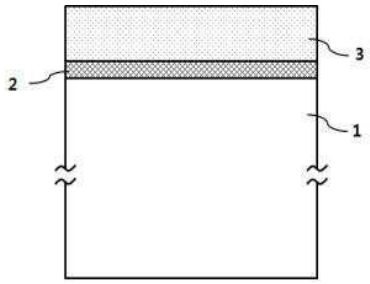
[0098] 1 : 다공성기재층

2 : 친수성 내열고분자층

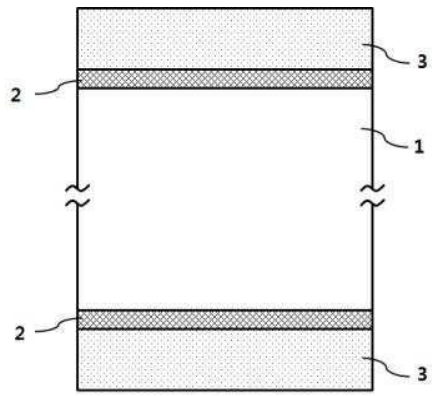
3 : 세라믹층

도면

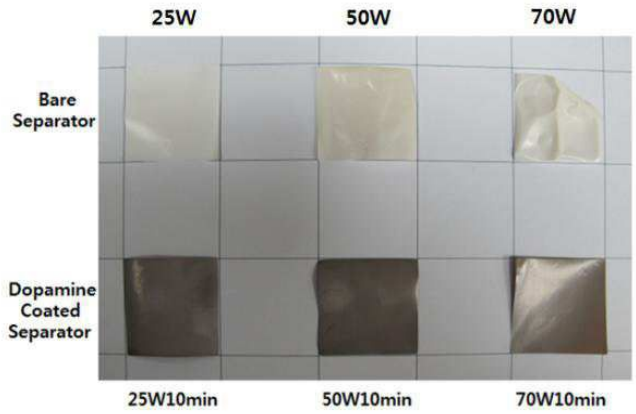
도면1



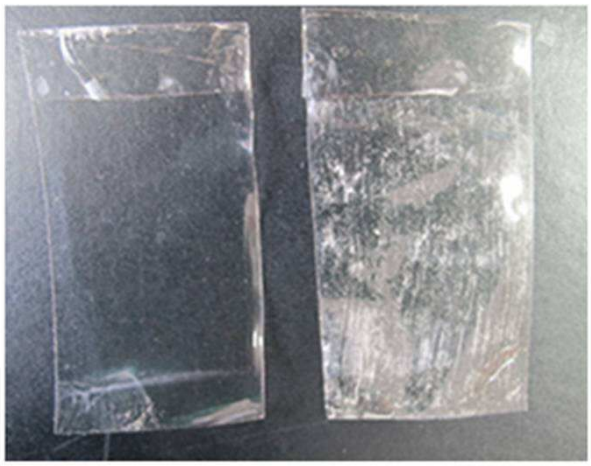
도면2



도면3



도면4



실시예 2 비교예 1