



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년05월26일

(11) 등록번호 10-2403233

(24) 등록일자 2022년05월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0091708

(22) 출원일자 2020년07월23일

심사청구일자 2020년07월23일

(65) 공개번호 10-2022-0012661

(43) 공개일자 2022년02월04일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130099463 A*

KR1020150013038 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

(72) 발명자

강경희

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

배임혁

경상북도 구미시 구미대로 58 (공단동)

이정훈

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

(74) 대리인

팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 9 항

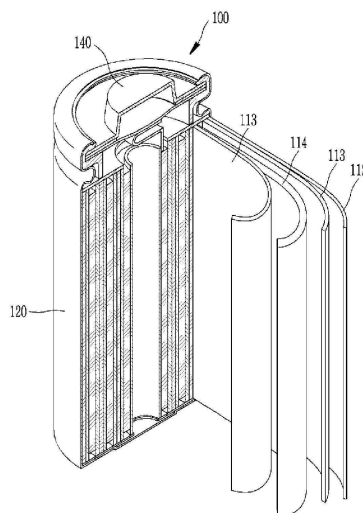
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 바인더 및 무기 입자를 포함하고, 상기 바인더는 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물이 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기를 치환기로 함유하는 제2 구조단위를 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 작용기에 대한 상기 카테콜기의 치환도는 3 내지 30%인, 리튬 이차 전지용 분리막 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/446 (2021.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층은 바인더 및 무기 입자를 포함하고,

상기 바인더는, 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물이 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기를 치환기로 함유하는 제2 구조단위를 포함하는 고분자 화합물이고,

상기 작용기에 대한 상기 카테콜기의 치환도는 9% 초과 및 30% 미만이며,

상기 바인더 및 무기 입자는 1:99 내지 50:50의 중량비로 포함되는, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에서,

상기 제2 구조단위는 상기 고분자 화합물을 구성하는 모노머의 전체 100 중량%를 기준으로 10 내지 50 중량%로 포함되는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 4

제1항에서,

상기 바인더는, 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위를 포함하는 친수성 고분자; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물의 커플링 반응에 의해 형성되는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 5

제4항에서,

상기 친수성 고분자는, 키토산, 히알루론산, 셀룰로스 등의 고분자당(polysaccharides), 폴리펩타이드, 친수성 단백질, 폴리도파민(polydopamine), 폴리로르에피네프린(poly(norepinephrin)), 폴리(메트)아크릴아미드(poly(meth)acrylamide), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트(poly(2-hydroxymethyl(meth)acrylate)), 폴리메틸(메타)아크릴레이트-(메트)아크릴릭산 공중합체(poly(methyl(meth)acrylate-co-(meth)acrylic acid)), 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴릭산(poly((meth)acrylic acid)), 폴리(스티렌-(메트)아크릴릭산) 공중합체(poly(styrene-co-(meth)acrylic acid)) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 6

제4항에서,

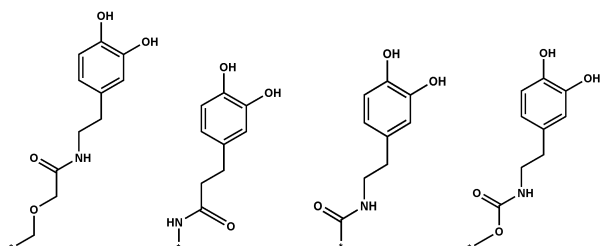
상기 카테콜계 화합물은 도파민, 카페인산, 노르에피네프린(norepinephrine) 및 디히드록시페닐알라닌(dihydroxyphenylalanine), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종인, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 7

제1항에서,

상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기는 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 적어도 하나로 표시되는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 1] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, *은 주쇄와의 연결 지점이다.

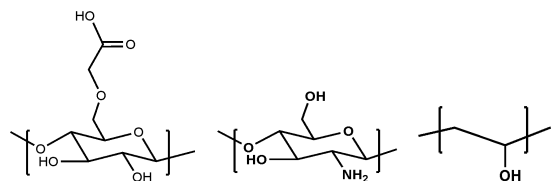
청구항 8

제1항에서,

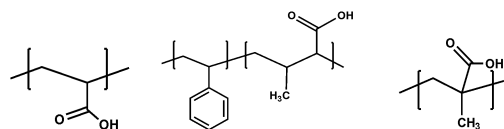
상기 바인더는 하기 그룹 1에 나열된 제1 구조단위 중 적어도 하나, 그리고 하기 그룹 2에 나열된 제2 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 공중합체를 포함하는 고분자 화합물인, 리튬 이차 전지용 분리막:

[그룹 1]

[화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]

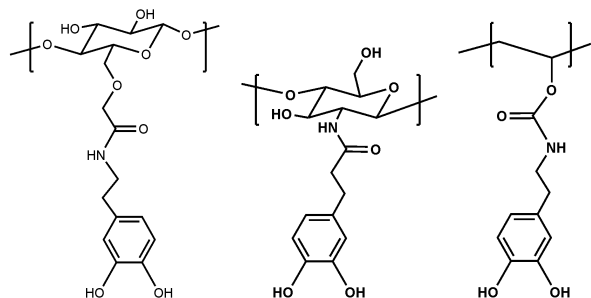


[화학식 8] [화학식 9] [화학식 10]

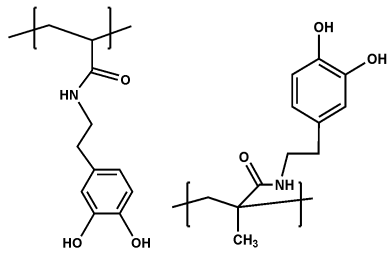


[그룹 2]

[화학식 11] [화학식 12] [화학식 13]



[화학식 14] [화학식 15]



청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에서,

상기 무기 입자는 Al_2O_3 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, $Mg(OH)_2$, 보헤마이트(boehmite) 및 이들의 조합에서 선택되는 것인, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 11

양극; 음극; 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 제1항, 제3항 내지 제8항 및 제10항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 또한 환경문제에 대한 관심이 커지면서 전기자동차 등에 대한 연구가 진행되고 있으며, 전기자동차의 동력원으로서 리튬 이차 전지를 사용하는 연구도 함께 활발히 진행되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 그리고 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 포함한다. 상기 분리막은 주로 폴리올레핀 계열의 기재가 사용되나 상기 폴리올레핀 계열의 기재는 고온 열수축으로 안정성을 확보하기 어렵고 물리적 내구성이 약한 문제점이 있었다.

[0004] 이러한 문제점 개선을 위해 PVDF계 바인더를 도입하는 시도가 있으나, 고용량화를 위해서는 분리막과 음극/양극 활물질 간 결합력 향상을 위한 근본적인 대책이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하려는 과제는 기재 결합력 뿐만 아니라 전극 접착력이 동시에 향상된 리튬 이차 전지용 분리막을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하려는 다른 과제는 상기 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 일 구현예는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은 바인더 및 무기 입자를 포함하고, 상기 바인더는, 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물이 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기를 치환기로 함유하는 제2 구조단위를 포함하는 고분자 화합물이며,

[0008] 상기 작용기에 대한 상기 카테콜기의 치환도는 3 내지 30%인, 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다.

[0009] 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0010] 우수한 기재 결합력 및 전극 접착력을 갖는 리튬 이차 전지용 분리막을 포함함으로써, 열적 안전성 및 코팅 외관이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0013] 본 명세서에서 "(메트)아크릴"은 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0014] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 공중합체, 블렌드, 합금, 복합체, 반응 생성물 등을 의미할 수 있다.

[0016] 이하, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막에 대해 설명한다.

[0017] 본 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함할 수 있다.

[0018] 상기 다공성 기재는 공극을 포함하는 기재로서 상기 공극을 통하여 리튬 이온이 이동할 수 있다. 상기 다공성 기재는 예컨대 폴리올레핀, 폴리에스테르, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌 나프탈렌, 유리섬유 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 폴리올레핀의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 들 수 있고, 상기 폴리에스테르의 예로는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 들 수 있다. 또한 상기 다공성 기재는 부직포 또는 직포 형태일 수 있다. 상기 다공성 기재는 단일막 또는 다층막 구조일 수 있다. 예를 들면, 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막 등을 들 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께는 1 μ m 내지 40 μ m 일 수 있고, 예를 들면, 1 μ m 내지 30 μ m, 1 μ m 내지 20 μ m, 5 μ m 내지 15 μ m, 5 μ m 내지 10 μ m 일 수 있다. 상기 기재의 두께가 상기 범위 내인 경우 전지의 내부 저항을 증가시키지 않으면서 양극과 음극 간의 단락을 방지할 수 있다.

[0019] 상기 코팅층은 바인더 및 무기 입자를 포함할 수 있다.

[0020] 상기 바인더는, 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물이 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기를 치환기로 함유하는 제2 구조단위를 포함하는 고분자 화합물이며, 상기 작용기에 대한 상기 카테콜기의 치환도는 3 내지 30%일 수 있다.

[0021] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막의 코팅층에 포함되는 바인더로서 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나를 치환기로 가지는 고분자 화합물의 일부 치환기를 카테콜기로 개질함에 따라 상기 다공성 기재에 대한 기재 결합력이 향상될 뿐만 아니라 전극에 대한 접착력 또한 향상될 수 있다.

[0022] 치환도란, 상기 제1 구조단위 및 제2 구조단위를 포함하는 고분자 화합물에서 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중에서 선택되는 작용기가 상기 카테콜기로 치환된 정도를 의미한다. 즉, 상기 카테콜기에 의한 상기 작용기의 치환도를 나타내는 것으로서 구체적으로, 상기 고분자 화합물에 포함되는 제1 구조단위 및 제2 구조단위의 합계 100 몰에 대한 상기 제2 구조단위의 몰비를 의미하는 것이다.

[0023] 예컨대, 상기 작용기에 대한 상기 카테콜기의 치환도는 9% 초과 및 30% 미만일 수 있다.

[0024] 카테콜기의 치환도가 상기 범위 내인 경우, 더욱 우수한 기재 결합력 및 전극 접착력을 확보할 수 있다.

[0025] 특히, 상기 제2 구조단위는 상기 고분자 화합물을 구성하는 모노머의 전체 100 중량%를 기준으로 10 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.

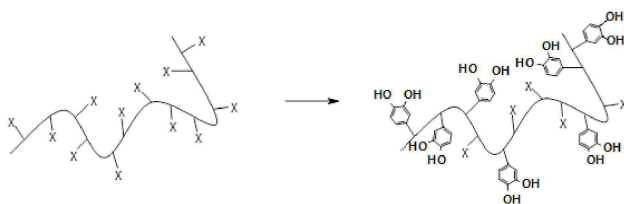
[0026] 상기 제2 구조단위의 함량이 50 중량%를 초과하는 경우에는 기재 결합력을 확보할 수 없으며, 상기 제2 구조단위의 함량이 10 중량% 미만인 경우, 기재 결합력 및 전극 접착력이 모두 저하되는 결과가 나타날 수 있다.

[0027] 한편, 상기 바인더는, 카르복실기, 아민기 및 히드록시기 중 적어도 하나의 작용기를 치환기로 함유하는 제1 구조단위를 포함하는 친수성 고분자; 및 카테콜(1,2-dihydroxybenzene)계 화합물의 커플링 반응에 의해 형성될 수 있다.

[0028] 구체적으로 상기 커플링 반응에 의해 상기 카테콜기를 치환기로 함유하는 제2 구조단위가 형성될 수 있으며, 결과적으로 상기 바인더는 제1 구조단위 및 제2 구조단위를 동시에 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

[0029] 예컨대 상기 친수성 고분자 및 카테콜계 화합물의 커플링 반응에 의해 형성되는 고분자 화합물을 모식도로 나타내면 다음과 같다.

[0030] [반응식 1]



[0031]

[0032] (X= NH₂, OH 또는 COOH임.)

[0033] 즉, 일 실시예에 따른 바인더는 상기 커플링 반응에 의해 제1 구조단위 중 일부가 제2 구조단위로 랜덤하게 치환된 형태인 랜덤 공중합체를 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

[0034] 일 예로 상기 친수성 고분자에서 상기 커플링 반응에 참여하는 작용기는 아민기일 수 있다. 이 때 카테콜계 화합물에서 상기 커플링 반응에 참여하는 작용기는 카르복실기 또는 히드록시기일 수 있다.

[0035] 일 예로 상기 친수성 고분자에서 상기 커플링 반응에 참여하는 작용기는 카르복실기 또는 히드록시기일 수 있다. 이 때 카테콜계 화합물에서 상기 커플링 반응에 참여하는 작용기는 아민기일 수 있다.

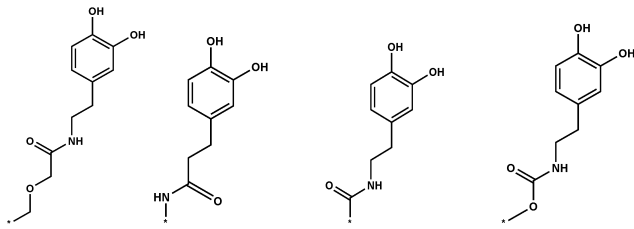
[0036] 상기 친수성 고분자는, 키토산, 히알루론산, 셀룰로스 등의 고분자당(polysaccharides), 폴리펩타이드, 친수성 단백질, 폴리도파민(polydopamine), 폴리노르에피네프린(poly(norepinephrin)), 폴리(메트)아크릴아미드(poly(meth)acrylamide), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol), 폴리히드록시에틸(메트)아크릴레이트(poly(2-hydroxymethyl(meth)acrylate)), 폴리메틸(메타)아크릴레이트-(메트)아크릴릭산 공중합체(poly(methyl(meth)acrylate-co-(meth)acrylic acid)), 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리(메트)아크릴릭산(poly((meth)acrylic acid)), 폴리(스티렌-(메트)아크릴릭산) 공중합체(poly(styrene-co-(meth)acrylic acid)) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0037] 상기 카테콜계 화합물은 도파민, 카페인산, 노르에피네프린(norepinephrine) 및 디히드록시페닐알라닌(dihydroxyphenylalanine), 또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 한편 전술한 바와 같이 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기는 아마이드 결합을 포함하는 연결기에 의해 주쇄에 치환될 수 있다.

[0039] 일 예로 상기 작용기 중 적어도 하나와 커플링되어 존재하는 카테콜기는 하기 화학식 1 내지 화학식 4 중 적어도 하나로 표시될 수 있다.

[0040] [화학식 1] [화학식 2] [화학식 3] [화학식 4]



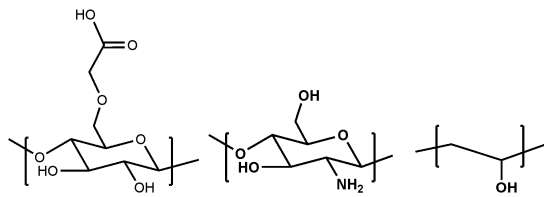
[0041]

[0042] 상기 화학식 1 내지 화학식 4에서, *은 주쇄와의 연결 지점이다.

[0043] 상기 바인더는 하기 그룹 1에 나열된 제1 구조단위 중 적어도 하나, 그리고 하기 그룹 2에 나열된 제2 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 공중합체를 포함하는 고분자 화합물일 수 있다.

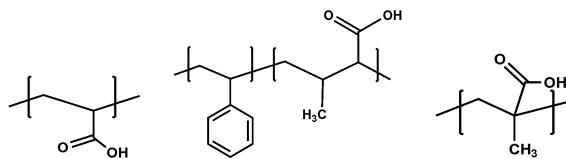
[0044] [그룹 1]

[0045] [화학식 5] [화학식 6] [화학식 7]



[0046]

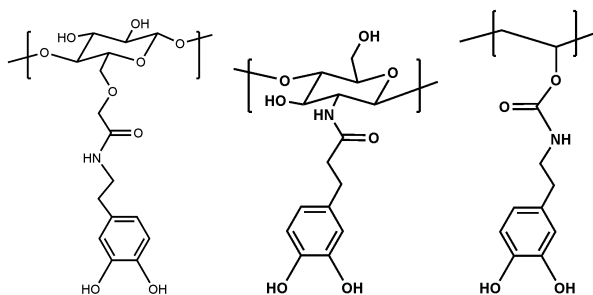
[0047] [화학식 8] [화학식 9] [화학식 10]



[0048]

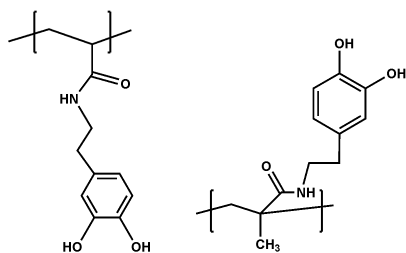
[0049] [그룹 2]

[0050] [화학식 11] [화학식 12] [화학식 13]



[0051]

[0052] [화학식 14] [화학식 15]



[0053]

[0054] 상기 바인더의 중량 평균 분자량은 2,000 g/mol 내지 500,000 g/mol일 수 있고, 예컨대 10,000 g/mol 내지 500,000 g/mol일 수 있다.

[0055] 바인더의 중량 평균 분자량이 상기한 범위 내인 경우, 열처리시 증발하는 성분을 줄이면서도 치밀한 코팅층을

형성할 수 있다.

- [0056] 상기 무기 입자는 Al_2O_3 , B_2O_3 , Ga_2O_3 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , Mg(OH)_2 , 보헤마이트(boehmite) 및 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0057] 상기 무기 입자의 평균입경은 1 nm 내지 2000 nm 일 수 있고, 예를 들면, 100 nm 내지 1000 nm, 100 nm 내지 700 nm 일 수 있다. 또한, 입경이 상이한 2종 이상의 무기 입자를 혼합하여 사용하여도 무방하다. 상기 무기 입자의 평균입경이 상기 범위 내인 경우 코팅층 형성시 기재에 균일하게 코팅될 수 있고, 양극과 음극 간의 단락을 억제할 수 있으며, 또한 리튬 이온의 저항을 최소화하여 리튬 이차 전지의 성능을 확보할 수 있다.
- [0058] 본 명세서에서 평균 입경이란, 누적 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 부피비로 50%에서의 입자 크기 (D_{50})일 수 있다.
- [0059] 상기 코팅층의 두께는 1 μm 내지 20 μm 일 수 있으며, 예를 들면, 1 μm 내지 10 μm , 1 μm 내지 5 μm 일 수 있다. 코팅층의 두께가 상기 범위 내인 경우 내열성이 우수하여 전지 내부 단락을 억제하고 안정한 분리막을 확보할 수 있을 뿐만 아니라 전지의 내부 저항 증가를 억제할 수 있다.
- [0060] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어 리튬 이차 전지용 분리막은 다공성 기재의 일면 또는 양면에 코팅층 조성물을 도포한 후 건조하여 형성될 수 있다.
- [0061] 상기 코팅층 조성물은 바인더, 무기 입자, 및 용매를 포함할 수 있다.
- [0062] 다공성 기재의 기재의 적어도 일면에 바인더, 무기 입자, 및 용매를 포함하는 코팅층 조성물을 도포한 후 건조하여 리튬 이차 전지용 분리막을 형성할 수 있다.
- [0063] 상기 바인더의 함량은 상기 코팅층의 총 중량, 구체적으로 상기 바인더, 및 상기 무기 입자의 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%, 예컨대 5 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [0064] 상기 무기 입자의 함량은 상기 코팅층의 총 중량에 대하여 50 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 예컨대, 50 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 상기 무기 입자가 상기 함량 범위 내로 포함되는 경우 열에 의한 기재의 수축을 방지하고 양극과 음극 간의 단락을 억제하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 예를 들어, 상기 바인더 및 상기 무기 입자는 1:99 내지 50:50의 중량비로 포함될 수 있고, 구체적으로 5:95 내지 50:50의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0066] 일 실시예에서, 상기 바인더 및 상기 무기 입자는 5:95, 10:90, 20:80, 30:70, 40:60, 또는 45:55의 중량비로 포함될 수 있다.
- [0067] 상기 코팅층 조성물은, 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0068] 분산제를 더욱 포함함으로써 코팅층 조성물 내에서 바인더와 무기 입자의 상용성이 증가하고, 이에 따라 균일한 코팅층 형성이 가능해지므로 분리막의 기재 결합력이 더욱 향상될 수 있다.
- [0069] 일 구현예에 따르면, 상기 분산제는 상기 바인더, 및 상기 무기 입자의 총 중량에 대하여 0.1 내지 3 중량%, 예컨대 0.1 내지 2 중량% 또는 0.1 내지 1 중량%로 포함될 수 있다.
- [0070] 분산제의 함량이 상기 범위 내인 경우, 무기물이 고르게 분산되어 코팅층 표면 조도가 평탄화 되는 효과가 나타날 수 있다.
- [0071] 상기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올 등의 알코올류; 아세톤 등의 케톤류, 물 등을 사용할 수 있으나, 유기실라잔을 용해할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용 가능하다.
- [0072] 상기 교반은 볼 밀(ball mill), 비즈 밀(beads mill), 스크류 믹서(screw mixer) 등을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0073] 상기 코팅층 조성물을 상기 기재에 도포하는 방법은 딥(dip) 코팅법, 다이(die) 코팅법, 롤(roll) 코팅법, 콤마(comma) 코팅법 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0074] 또한, 상기 코팅층 조성물을 도포한 후 건조 공정을 더 수행할 수 있다. 상기 건조 공정은 80℃ 내지 100℃의 온도에서 5초 내지 60초 동안 수행될 수 있으며, 배치식 또는 연속식의 건조가 가능하다.
- [0075] 기재 위의 코팅층의 형성은 상기 코팅층 조성물을 이용한 코팅 방법 외에, 라미네이션(lamination), 공압출

(coextrusion) 등의 방법으로 가능하다.

- [0076] 이하 전술한 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다.
- [0077] 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해액의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0078] 여기서는 리튬 이차 전지의 일 예로 원형 리튬 이차 전지를 예시적으로 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 음극(112), 음극(112)과 대향하여 위치하는 양극(114), 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치되어 있는 분리막(113) 및 음극(112), 양극(114) 및 분리막(113)을 함침하는 전해액(도시하지 않음)을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.
- [0079] 양극(114)은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 양극 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.
- [0080] 상기 양극 집전체로는 알루미늄, 니켈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0081] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0082] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시킬 뿐 아니라 양극 활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드 함유 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트디 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0083] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하는 것으로, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다. 상기 금속 분말과 상기 금속 섬유는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속일 수 있다.
- [0084] 음극(112)은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0085] 상기 음극 집전체로는 구리, 금, 니켈, 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0086] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이금속 산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 물질을 들 수 있으며, 그 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상 (plate-shape), 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연을 들 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이즈 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다. 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0<x<2), Si-C 복합체, Si-Y 합금, Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-Y 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO₂를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 전이금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0088] 음극(112)에 사용되는 음극 바인더와 도전재의 종류는 전술한 양극(114)에서 사용되는 양극 바인더와 도전재와

갈 수 있다.

[0089] 양극(114)과 음극(112)은 각각의 활물질 및 양극 바인더 또는 음극 바인더와 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 각 활물질 조성물을 제조하고, 상기 활물질 조성물을 각각의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0090] 상기 전해액은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0091] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 유기 용매로는 에센테 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 1,1-디메틸에틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향족 고리 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류 디메틸포름아마이드 등의 아마이드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0092] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0093] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다. 상기 리튬염의 예로는, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위 내인 경우, 전해액이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해액 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0095] 이하, 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 측면들을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0097] **(바인더의 합성)**

[0098] **제조예 1**

[0099] Sodium carboxymethylcellulose 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 172 g, 및 NHS(N-hydroxysuccinimide) 102 g과 함께 PBS(phosphate buffer solution) 500 ml(pH 6.0)에 녹여 30분 정도 교반한 후, dopamine hydrochloride 47 g을 넣고 추가로 상온에서 12시간 교반시킨다. 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW (deuterium depleted water)로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0101] **제조예 2**

[0102] Sodium carboxymethylcellulose 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 81 g, 및 NHS(N-hydroxysuccinimide) 63 g과 함께 PBS(phosphate buffer solution) 500 ml(pH 6.0)에 녹여 30분 정도 교반한 후, dopamine hydrochloride 30 g을 넣고 추가로 상온에서 12시간 교반시킨다.

이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0104] **제조예 3**

[0105] Sodium carboxymethylcellulose 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 246 g, 및 NHS(*N*-hydroxysuccinimide) 135 g과 함께 PBS(phosphate buffer solution) 500 ml(pH 6.0)에 녹여 30분 정도 교반한 후, dopamine hydrochloride 72 g을 넣고 추가로 상온에서 12시간 교반시킨다. 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0107] **제조예 4**

[0108] Chitosan 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 134g, 및 NHS(*N*-hydroxysuccinimide) 95 g과 함께 MES(2-[*N*-morpholino]ethanesulfonic acid) 완충액(10 mM, pH 5.0) 500 ml에 녹여 30분 정도 교반한 후, 카페인산 52 g을 넣고 추가로 상온에서 12시간 교반시킨다. 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0110] **제조예 5**

[0111] DMAc(Dimethylacetamide) 500 mL에 폴리비닐알코올 400 g과 CDI(Carbonyldiimidazole) 74 g을 첨가하고 질소 분위기, 상온에서 12시간 교반하였다. 이 반응액을 부탄올이 들어있는 conical tube에 넣고 원심 분리하여 침전물을 회수하였으며, 진공상태에서 1일 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 CDI로 활성화된 폴리비닐알코올 중간체 200 mg을 DMAc 50 ml에 녹이고 여기에 dopamine 6.27 g을 첨가 후 24시간 동안 반응시켰다. 반응을 종결시키고 부탄올로 침전시켜 정제 후 진공상태에서 건조시켜 최종 생성물을 얻는다.

[0113] **제조예 6**

[0114] DDW(Deuterium-depleted water) 500 mL에 PAA(polyacrylic acid) 50 g을 녹인 용액에 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 13 g과 dopamine 26 g을 넣고 상온에서 24시간 교반한다 (pH 5.5, 1M HCl, NaOH). 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0116] **제조예 7**

[0117] 제조예 6에서의 PAA대신 Poly(styrene-co-methacrylic acid)를 사용한다.

[0119] **제조예 8**

[0120] Sodium carboxymethylcellulose 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 20 g, 및 NHS(*N*-hydroxysuccinimide) 17 g과 함께 PBS(phosphate buffer solution) 500 ml(pH 6.0)에 녹여 30분 정도 교반한 후, dopamine hydrochloride 8 g을 넣고 추가로 상온에서 6시간 교반시킨다. 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0122] **제조예 9**

[0123] Sodium carboxymethylcellulose 100 g을 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimide hydrochloride) 265 g, 및 NHS(*N*-hydroxysuccinimide) 142 g과 함께 PBS(phosphate buffer solution) 500 ml(pH 6.0)에 녹여 30분 정도 교반한 후, dopamine hydrochloride 110 g을 넣고 추가로 상온에서 24시간 교반시킨다. 이후 dialysis(MWCO : 25kDa)-DDW로 충분히 washing한 뒤 동결건조하여 최종 생성물을 얻는다.

[0125] **(분리막의 제조)**

[0126] **실시예 1**

[0127] 제조예 1에서 얻어진 바인더 및 보헤마이트(D50=600nm)를 전체 고형분의 20wt%가 되도록 30:70의 중량비로 혼합한 후, 비즈밀을 이용하여 물에 분산시켜 코팅 조성물을 제조하였다. 상기 제조된 코팅 조성물을 두께 12 μ m의 폴리에틸렌 단일막 필름의 양면에 딥 코팅 방식으로 코팅한 다음, 건조하여 3 μ m의 코팅층 두께를 갖는 15 μ m의 분리막을 제조하였다.

[0129] **실시예 2**

[0130] 제조예 2의 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

- [0132] **실시예 3**
- [0133] 제조예 3의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0135] **실시예 4**
- [0136] 제조예 4의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0138] **실시예 5**
- [0139] 제조예 5의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0141] **실시예 6**
- [0142] 제조예 6의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0144] **실시예 7**
- [0145] 제조예 7의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0147] **실시예 8**
- [0148] 제조예 1의 바인더 및 보헤마이트의 중량비를 5:95로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0150] **실시예 9**
- [0151] 제조예 1의 바인더 및 보헤마이트의 중량비를 45:55로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0153] **비교예 1**
- [0154] 제조예 1의 바인더 대신 Sodium carboxymethylcellulose를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0156] **비교예 2**
- [0157] 제조예 8의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0159] **비교예 3**
- [0160] 제조예 9의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0162] **비교예 4**
- [0163] 제조예 1의 바인더 대신 PAA (Polyacrylic acid)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0165] **비교예 5**
- [0166] 제조예 1의 바인더 대신 Poly(styrene-co-methacrylic acid)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.
- [0168] 실시예 및 비교예에 따른 코팅층 조성은 하기 표 1에 기재한 바와 같다.

표 1

	코팅층 두께 (μm)	로딩량 (g/m^2)	카테콜기의 치환도 (%)	카테콜기 함유 구조단위의 함량 (중량%)
실시예 1	3.2	3.0	15.6	31.9
실시예 2	3.2	3.0	9.8	11.5
실시예 3	3.1	2.9	23.7	41.8
실시예 4	3.2	3.0	12.5	34.2
실시예 5	3.3	3.1	10.8	15.3
실시예 6	3.0	2.9	17.5	34.2
실시예 7	3.2	3.0	14.8	34.2

실시예 8	3.0	3.4	15.6	31.9
실시예 9	3.2	2.8	15.6	31.9
비교예 1	3.3	3.0	-	-
비교예 2	3.3	3.1	1.7	9.0
비교예 3	3.1	3.0	36.2	52.3
비교예 4	3.1	3.0	-	-
비교예 5	3.2	3.1	-	-

* 치환도 측정 방법:

1H NMR 상에서 측정되는 아마이드기의 피크 강도 비로 계산하였다.

* 구조단위의 함량 계산 방법:

최종 생성되는 바인더의 총 중량 대비 투입되는 카테콜기 함유 화합물의 중량으로 계산하였다.

평가예

평가예 1: 기재 결합력

실시예 1 내지 9, 그리고 비교예 1 내지 5에서 제조한 분리막을 폭 12 mm, 길이 50 mm에 절단해 샘플을 제작했다. 상기 샘플의 코팅층 면에 테이프를 붙이고, 테이프가 접착된 면과 기재를 10~20mm 가량 분리한 후 테이프가 접착되지 않은 기재 측을 상부 그룹에, 테이프가 접착된 코팅층 측을 하부 그룹에 그룹간 간격은 20mm로 고정된 뒤, 180 ° 방향으로 인장하여 박리하였다. 이 때 박리 Speed는 10mm/min하고, 3회 측정하여 박리 시작 후 20 mm 박리하는데 필요한 힘의 평균값을 취하였다. 박리 강도를 측정한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

평가예 2: 전극 접착력

양극 활물질로 LiCoO₂를 두께 20μm 두께의 알루미늄(Al) 호일에 도포 및 건조하고 압연하여 114μm 두께의 양극을 제조하였다.

음극 활물질로 천연 흑연과 인조 흑연 (1:1의 중량비)을 20μm 두께의 구리 호일(Cu foil)에 도포 및 건조하고 압연하여 130μm 두께의 음극을 제조하였다.

이어서 상기 양극과 음극 사이에 실시예 1 내지 9와 비교예 1 내지 5에 따른 분리막을 개재하여 7cm*6.5cm의 셀리틀 형태의 전극 조립체로 권취하였다.

상기 전극 조립체를 케이스에 고정하고 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 2:2:6의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 1.5M의 LiPF₆를 첨가한 전해액을 주입하고 밀봉하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

상기 리튬 이차 전지를 60℃, 1 C 의 정전류 정전압충전법으로 4.2V가 될 때까지 정전류로 충전하고, 그 후 정전압으로 충전하고, 이어서 1C의 정전류로 3.0 V까지 방전하는 충방전 사이클 시험을 실시하였다. 충방전 사이클 시험은 500 사이클까지 실시하였다. 이어서 리튬 이차 전지를 해체하여 분리막 표면에 전사된 활물질의 면적비를 평가하여 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

값이 클수록 접착성이 강한 것이고 값이 작을수록 접착성이 약한 것이다.

표 2

	기재 결합력 (N/12mm)	전극 접착력 (%)
실시예 1	0.52	50
실시예 2	0.33	20
실시예 3	0.75	65
실시예 4	0.65	60
실시예 5	0.77	65
실시예 6	0.45	40
실시예 7	0.3	30
실시예 8	0.12	15

실시예 9	0.97	88
비교예 1	0.03	5
비교예 2	0.05	10
비교예 3	0.03	65
비교예 4	0.03	< 5
비교예 5	0.02	0

- [0187] 표 2를 참고하면, 일 실시예에 따른 분리막은 우수한 기재 결합력 및 전극 접착력을 가짐을 확인할 수 있다.
- [0188] 반면, 비교예 1, 4 및 5와 같이 바인더 내 카테콜기의 치환이 없는 경우에는 기재결착력 및 전극 접착력이 모두 저하되고,
- [0189] 비교예 2와 같이 바인더 내 카테콜기의 치환도가 3% 미만인 경우 역시 기재결착력 및 전극 접착력이 모두 저하되며,
- [0190] 비교예 3과 같이 바인더 내 카테콜기의 치환도가 30%를 초과하는 경우에는 기재결착력이 저하되는 결과가 나타남을 알 수 있다.
- [0192] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

- [0193] 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극
- 113: 분리막
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

도면1

