

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 11월 16일 (16.11.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2023/219306 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/449 (2021.01) H01M 50/457 (2021.01)
H01M 50/446 (2021.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 50/411 (2021.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 50/431 (2021.01) C08F 212/00 (2006.01)
H01M 50/443 (2021.01) C08F 220/18 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/005706

(22) 국제출원일: 2023년 4월 26일 (26.04.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0057431 2022년 5월 10일 (10.05.2022) KR

(71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 박삼진 (PARK, Sam-Jin); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이민정 (LEE, Minjeong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 서진원 (SEO, Jinweon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이언미 (LEE, Eonmi); 17084 경기도 용인시

기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 고창홍 (KO, Changhong); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

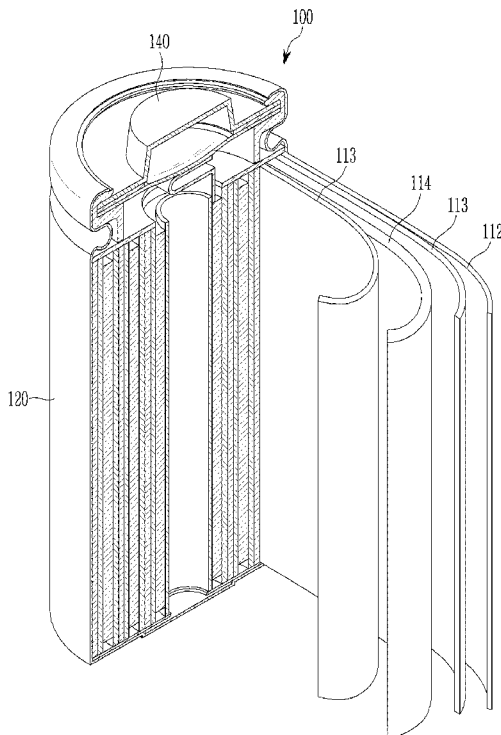
(74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울특별시 강남구 논현로 85길 70, 13층, Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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,

(54) Title: SEPARATOR FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY AND RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY COMPRISING SAME

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



(57) Abstract: The present invention relates to a separator for a rechargeable lithium battery, and a rechargeable lithium battery comprising same. The separator for a rechargeable lithium battery comprises: a porous substrate; a heat-resistant layer located on at least one surface of the porous substrate; and an adhesive layer located on the heat-resistant layer, wherein the heat-resistant layer comprises a first binder and inorganic particles, the first binder comprises at least one selected from polyacrylate, polyacrylic acid, polyacrylonitrile, polyvinyl alcohol, polysulfonic acid, polyacrylamide, polyamide, polyurea, polyurethane, and copolymers thereof, the adhesive layer comprises a second binder, and the second binder comprises a copolymer comprising a first unit derived from a vinyl aromatic monomer, a second unit derived from alkyl acrylate, and a third unit derived from a phosphonate-based monomer.

(57) 요약서: 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층; 및 상기 내열층 상에 위치하는 접착층을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막으로서, 상기 내열층은 제1 바인더 및 무기 입자를 포함하고, 제1 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리설포닉산, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 접착층은 제2 바인더를 포함하고, 제2 바인더는 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막, 그리고 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

ME, 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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 리튬 이차 전지용 분리막과 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기 화학 전지용 분리막은 전지 내에서 양극과 음극을 격리하면서 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 주어 전지의 충전과 방전이 가능하게 하는 중간막이다. 그런데 전지가 비이상적인 거동으로 인해 고온의 환경에 노출될 경우 발열하여 열폭주가 시작되므로, 분리막은 열용융성 수지의 용융에 의해 기공이 막히는 기능인 섀다운 기능으로 전지의 발화를 억제할 수 있어야 하고, 고온에서도 수축하지 않고 그 형태를 유지하여 전지의 안전성을 확보해야 한다.
- [3] 최근에는 전지의 고용량화 및 고출력화가 요구되고 있어, 니켈 함량이 80 몰% 이상인 고니켈계 양극재를 적용하거나, 용량 구현에 용이한 스택 셀 구조로 제작되는 추세이다. 그리고 고용량화, 고출력화 이외에 고온에서도 전지의 온도 상승과 발화가 억제되는 전지 안전성이 함께 요구되는 추세이다.
- [4] 예를 들어 고니켈계 양극재를 사용할 경우 고온 조건에서 다량의 가스가 발생할 수 있고 이로 인해 사이클 진행 중 용량이 급락하거나 발열하는 문제가 있어, 전지 안전성 확보가 더욱 필요하다. 특히, 전지 내 가스가 발생할 경우 분리막과 극판 계면 사이에 가스가 위치하면서 리튬염이 석출되고, 이로 인해 분리막의 기공이 막히거나 단락되는 현상이 발생할 수 있다. 이에 분리막은 초고내열 특성을 가지면서 극판과의 접착력이 높은 특성이 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 분리막의 내열성이 향상되고, 분리막과 극판 간의 접착력이 개선되어 고온에서도 분리막의 형태가 유지되며 계면에서의 리튬염 석출이 억제되어, 전지의 안전성과 신뢰도가 향상된 리튬 이차 전지용 분리막을 제공하고, 저온/저압에서도 뛰어난 접착력을 발휘하여 고온/고압 공정 적용이 불가한 전지 유형에도 사용 가능한 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다.

과제 해결 수단

- [6] 일 구현예에서는 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층; 및 상기 내열층 상에 위치하는 접착층을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막으로서, 상기 내열층은 제1 바인더 및 무기 입자를 포함하고, 제1 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리설폰산, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고, 상기 접착층은 제2 바인더를 포함하

고, 제2 바인더는 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다.

- [7] 다른 일 구현예에서는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 전술한 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [8] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 초고내열성을 구현하면서 극판과의 접착력이 개선되어 고온에서도 분리막의 형태가 유지되며 계면에서의 리튬염 석출이 억제되어 전지의 안전성과 신뢰도를 확보할 수 있고, 또한 저온/저압에서도 뛰어난 접착력을 발휘하여 고온/고압 공정 적용이 불가한 전지 유형에도 사용 가능하다. 이러한 분리막을 적용한 리튬 이차 전지는 공정성, 고온 수명 특성과 안전성 및 신뢰도가 개선될 수 있다.츠

도면의 간단한 설명

- [9] 도 1은 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 단면도이다.
 [10] 도 2는 비교예 1의 전지의 고온 수명 중의 전지 내 온도 변화를 나타낸 그래프이다.
 [11] 도 3은 실시예 1의 전지의 고온 수명 중의 전지 내 온도 변화를 나타낸 그래프이다.
 [12] 도 4는 비교예 1의 전지의 충방전 효율을 나타낸 그래프이다.
 [13] 도 5는 실시예 1의 전지의 충방전 효율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [14] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
 [15] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
 [16] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
 [17] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
 [18] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이

는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[19] 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.

[20] 또한 평균 입경과 평균 크기 등은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle Size Analyzer)로 측정하거나, 또는 투과 전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 크기 등을 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수도 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[21] 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.

[22] **분리막**

[23] 일 구현예에서는 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층, 및 상기 내열층 상에 위치하는 접착층을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다. 상기 내열층과 접착층은 다공성 기재의 일면에 위치할 수 있고 또는 양면에 위치할 수도 있다. 이러한 분리막은 코팅 분리막(coated separator)라고 할 수 있다.

[24] 상기 내열층은 제1 바인더 및 무기 입자를 포함한다. 제1 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리설폰산, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 상기 접착층은 제2 바인더를 포함하고, 제2 바인더는 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함한다.

[25] 상기 분리막은 상기 내열층을 포함함으로써 초고내열성을 구현할 수 있으며, 예를 들어 상기 분리막은 150°C 건식 수축률이 5% 이내이고 150°C 습식 수축률이 15% 이내를 만족할 수 있다. 이에 따라 상기 분리막은 고온 조건에서도 형태를 유지하고 성능 저하가 없어, 전지의 수명 특성과 안전성을 향상시킬 수 있다.

[26] 또한 상기 분리막은 상기 접착층을 포함함으로써 저온 및 저압에서도 뛰어난 접착력을 구현할 수 있고, 분리막과 극판 간의 안정적이고 강한 접착력을 발휘할 수 있다. 대부분의 분리막에 적용되는 접착층은 전해액에 함침된 상태에서 고온 및 고압 조건에서 접착력을 발휘하는 것이며, 또한 분리막-양극에 비해 분리막-음극의 접착력이 더 낮게 구현되는 것이 일반적이다. 반면 일 구현예에 따른 접착층은 전지의 제조 공정 내의 온도, 예를 들어 10°C 내지 50°C에서도 접착력이 구

현되고, 전지의 충방전에 따른 두께 변화에 기인하는 매우 낮은 압력 정도로도 접착력이 구현되어, 고온 고압 공정을 적용하기 어려운 전지 스타일에도 적용 가능하다. 또한 상기 분리막은 상기 접착층을 포함함으로써, 분리막-양극 및 분리막-음극 모두, 저온 및 저압 조건에서 0.1 gf/mm 이상의 접착력을 구현할 수 있다. 이에 따라 전지의 장기 수명 특성과 안전성을 향상시킬 수 있다.

- [27] 일 예로 고니켈계 양극 활물질을 적용한 고용량의 전지에서는 구동 중 전지 내 가스 발생량이 많은데, 분리막과 극판간의 접착력이 없거나 낮을 경우 그 계면에서 리튬염이 석출되어 용량이 급락하거나 발열하는 문제가 발생한다. 반면, 일 구현예에 따른 분리막은 양극 및 음극과의 접착력이 매우 뛰어나 계면에서의 리튬염 석출을 억제할 수 있고, 이에 따라 전지의 수명 특성을 개선하면서 발화 및 열폭주 등의 안전성 문제를 효과적으로 개선할 수 있다.

[28] 다공성 기재

- [29] 상기 분리막에서 다공성 기재의 재료로서 사용하는 폴리올레핀은, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 호모중합체, 공중합체, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 폴리에틸렌은, 저밀도, 중밀도, 고밀도의 폴리에틸렌일 수 있고, 기계적 강도의 관점에서 고밀도의 폴리에틸렌이 사용될 수 있다. 또한, 폴리에틸렌은 유연성을 부여할 목적으로 2 종 이상을 혼합할 수 있다. 기계적 강도와 고투과성을 양립시키는 관점에서, 폴리에틸렌의 중량평균분자량은 10만 내지 1200만일 수 있으며, 예를 들어, 20만 내지 300만일 수 있다. 폴리프로필렌은 호모중합체, 랜덤 공중합체, 또는 블록공중합체일 수 있으며, 이를 단독 또는 2 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 또 입체 규칙성은 특별히 제한되지 않고 이소택틱, 신디오택틱 또는 어택틱을 사용할 수 있으나, 저렴한 아이소택틱 폴리프로필렌을 사용할 수 있다. 또한 폴리올레핀에는 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌 이외의 폴리올레핀 및 산화방지제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.

- [30] 상기 다공성 기재는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 포함하고, 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수도 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 다공성 기재로 사용될 수 있는 재료 및 구성이라면 모두 가능하다.

- [31] 상기 다공성 기재는 예를 들어 디엔계 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 제조되는 디엔계 중합체를 포함할 수 있다. 상기 디엔계 단량체는 공역 디엔계 단량체, 또는 비공역 디엔계 단량체일 수 있다. 예를 들어, 상기 디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2-클로로-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 클로로프렌, 비닐피리딘, 비닐노보넨, 디시클로펜타디엔 및 1,4-헥사디엔에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

- [32] 상기 다공성 기재의 두께는 1 μ m 내지 100 μ m일 수 있고, 예를 들어 1 μ m 내지 30 μ m, 5 μ m 내지 20 μ m, 5 μ m 내지 15 μ m, 또는 5 μ m 내지 10 μ m일 수 있다. 다공성 기재의 두께

가 $1\mu\text{m}$ 미만이면 분리막의 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있으며, 다공성 기재의 두께가 $100\mu\text{m}$ 초과이면 리튬 전지의 내부 저항이 증가할 수 있다.

[33] 상기 다공성 기재의 기공도는 5% 내지 95%일 수 있다. 다공성 기재의 기공도가 5% 미만이면 리튬 전지의 내부 저항 증가할 수 있으며, 기공도가 95% 초과이면 다공성 기재의 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있다.

[34] 상기 다공성 기재의 기공 크기는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있고, 예를 들어, $0.01\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, 또는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 다공성 기재의 기공 크기가 $0.01\mu\text{m}$ 미만이면 리튬 전지의 내부 저항이 증가할 수 있으며, 다공성 기재의 기공 크기가 $50\mu\text{m}$ 초과이면 다공성 기재의 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있다.

[35] 내열층

[36] 제1 바인더

[37] 제1 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리설폰산, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리우레아, 폴리우레탄 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 포함한다. 이러한 제1 바인더는 무기입자와 함께 내열층에 적용되어 분리막에 고내열성을 부여할 수 있다.

[38] 여기서 아크릴은 메타크릴(methacryl)과 아크릴(acryl)을 포함하는 개념이고, 폴리설폰산은 설폰산 그룹을 함유하는 단량체로부터 유도된 중합체로서 예를 들어 폴리아크릴설폰산, 폴리아크릴아미도설폰산, 폴리비닐설폰산, 폴리알릴설폰산, 폴리스티렌설폰산, 폴리아네톨설폰산 등을 의미할 수 있다.

[39] 제1 바인더는 예를 들어 폴리아크릴아마이드 단독 중합체 또는 공중합체를 포함할 수 있고, 또는 폴리아크릴아마이드와 폴리설폰산의 공중합체를 포함할 수 있다.

[40] 일 예로, 제1 바인더는 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 단위, 설폰산기 함유 단량체로부터 유도되는 제2 단위, 및 (메타)아크릴산, (메타)아크릴레이트, 니트릴기 함유 단량체, 알코올기 함유 단량체, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것일 수 있다. 이러한 제1 바인더는 분리막에 초고내열성을 부여할 수 있다. 여기서 상기 단위는 반복단위 또는 구조단위로 표현할 수 있다.

[41] 상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 단위는 아크릴아마이드 작용기를 통해 다공성 기재와의 접착 특성을 향상시킬 수 있고, 무기 입자의 -OH 작용기와 수소 결합을 형성함으로써 내열층 내 무기 입자들을 더욱 견고하게 고정할 수 있으며, 이에 따라 분리막의 내열성을 강화시킬 수 있다.

[42] 상기 설폰산기 함유 단량체로부터 유도되는 제2 단위는 벌키한 작용기를 포함함으로써 공중합체의 이동도를 감소시켜 분리막의 내열성을 강화시킬 수 있다. 여기서 설폰산은 설폰산염을 포함하는 개념이라고 할 수 있다. 상기 설폰산염은 설폰산과 적절한 양이온으로 구성되는 염이며, 상기 양이온은 예를 들어 알칼리 금속 이온일 수 있다. 즉 상기 설폰산염은 설폰산 알칼리 금속염일 수 있다.

- [43] 상기 설폰산기 함유 단량체는 예를 들어 (메타)아크릴설폰산, (메타)아크릴알킬설폰산, (메타)아크릴아미도설폰산, (메타)아크릴아미도알킬설폰산, 비닐설폰산, 알릴설폰산, 스티렌설폰산, 아네톨설폰산, 또는 이들의 염일 수 있다. 여기서 알킬은 C1 내지 C20 알킬, C1 내지 C10 알킬, 또는 C1 내지 C6 알킬일 수 있다.
- [44] 상기 (메타)아크릴알킬설폰산은 예를 들어 2-설포에틸(메타)아크릴레이트, 3-설포프로필(메타)아크릴레이트 등일 수 있고, 상기 (메타)아크릴아미도알킬설폰산은 예를 들어 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산일 수 있다.
- [45] 상기 (메타)아크릴산, (메타)아크릴레이트, 니트릴기 함유 단량체, 알코올기 함유 단량체, 또는 이들의 조합으로부터 유도되는 제3 단위는 무기 입자를 다공성 기재 위에 고정하는 역할을 하는 동시에, 내열층이 다공성 기재에 잘 부착되도록 접착력을 제공할 수 있으며, 분리막의 내열성 및 통기도 향상에 기여할 수 있다. 또한 아크릴기나 알코올기를 통해 내열층 조성물의 분산성을 향상시킬 수 있고, 니트릴기를 통해 분리막의 내산화성을 높이고 수분 함량을 감소시킬 수 있다.
- [46] 상기 (메타)아크릴레이트는 예를 들어 메틸 아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트, 부틸(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 사이클로헥실(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로부틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로펜틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로헥실)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로옥틸)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로노닐)에틸(메타)아크릴레이트, 2-(퍼플루오로데실)에틸(메타)아크릴레이트, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [47] 상기 니트릴기 함유 단량체는 예를 들어 아크릴로니트릴, 시아노알킬(메타)아크릴레이트, 또는 이들의 조합일 수 있다. 여기서 알킬은 C1 내지 C20 알킬, C1 내지 C10 알킬, 또는 C1 내지 C6 알킬일 수 있다. 상기 시아노알킬(메타)아크릴레이트는 예를 들어, 시아노메틸(메타)아크릴레이트, 시아노에틸(메타)아크릴레이트, 시아노프로필(메타)아크릴레이트, 또는 시아노옥틸(메타)아크릴레이트 등일 수 있다.
- [48] 상기 알코올기 함유 단량체는 예를 들어 비닐알코올 또는 올레핀 알코올일 수 있다. 상기 올레핀 알코올은 예를 들어 2-메틸-3-부텐-1-올, 2-에틸-3-부텐-1-올, 1,1-다이페닐-3-부텐-1-올, 2-메틸-3-부텐-2-올, 2,2-다이메틸-3-부텐-1-올, 3-메틸-1-펜텐-3-올, 2,4-다이메틸-4-펜텐-2-올, 4-알케닐-2-펜탄올, 4-메틸-4-펜텐-2-올, 2-메틸-4-펜텐-2-올, 2-페닐-4-펜텐-2-올, 2-알릴 헥사플루오로이소프로판올, 2-하이드록실-5-헥센, 3-부텐-2-올, 3-메틸-5-헥센-3-올, 2-메틸-2-하이드록실-5-헥센, 1-알릴사이클로헥사놀, 2,3-다이메틸-2-하이드록실-5-헥센, 1-헵틸렌-4-올 등일 수 있다.
- [49] 제1 바인더에서 상기 공중합체는 예를 들어 55 몰% 내지 99몰%의 제1 단위, 0.5 몰% 내지 40 몰%의 제2 단위, 0.5 몰% 내지 40 몰%의 제3 단위를 함유하는 것일

수 있다. 또는, 제1 바인더에서 상기 공중합체는 75 몰% 내지 94몰%의 제1 단위, 1 몰% 내지 10 몰%의 제2 단위, 5 몰% 내지 15 몰%의 제3 단위를 함유하는 것일 수 있다. 여기서 각 단위의 함량 범위는 공중합체 100 몰%를 기준으로 한다. 상기 공중합체가 각 단위를 이러한 범위로 함유할 경우 제1 바인더는 내열층 내에서 무기입자와 매우 강하게 결합될 수 있고, 내열층과 다공성 기재를 강하게 접착시킬 수 있으며, 내열층 조성물이 적절한 점도와 분산성을 가질 수 있게 하여, 결국 상기 분리막의 내열성, 내화학적, 접착성 및 공정성을 향상시킬 수 있다.

- [50] 제1 바인더에서 상기 공중합체는 전술한 제1 단위 내지 제3 단위 이외에 다른 단위를 더 포함할 수도 있다. 예를 들어 상기 공중합체는 디엔계 단위, 스티렌계 단위, 에스테르계 단위, 카보네이트계 단위 등을 더 포함하는 것이 가능하다.
- [51] 또한 제1 바인더에서 상기 공중합체는 상기 단위들이 교대로 분포되는 교대 중합체, 임의로 분포되는 랜덤 중합체, 또는 일부 구조 단위가 그래프트 되는 그래프트 중합체 등 다양한 형태일 수 있다.
- [52] 제1 바인더의 상기 공중합체의 중량 평균 분자량은 300,000 내지 970,000일 수 있고, 예컨대 350,000 내지 970,000, 450,000 내지 970,000, 또는 450,000 내지 700,000일 수 있다. 이 경우 제1 바인더를 내열층 내 포함하는 분리막은 우수한 접착력과 내열성 및 통기도를 발휘할 수 있다. 상기 중량 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 평균 분자량일 수 있다.
- [53] 제1 바인더의 상기 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합, 용액중합, 또는 벌크중합 등 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [54] 제1 바인더는 상기 내열층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 15 중량%, 1 중량% 내지 10 중량%, 또는 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 이러한 범위로 포함될 경우 내열층의 접착력과 내열성을 동시에 향상시킬 수 있다.
- [55] 무기입자
- [56] 무기 입자는 양극과 음극 사이의 단락 발생 가능성을 낮추고, 온도 상승에 의해 분리막이 급격히 수축되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다. 즉 내열층은 무기 입자를 포함함으로써 전지의 내열성 및 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [57] 상기 무기 입자는 금속 산화물, 준금속 산화물, 또는 이들의 조합일 수 있다. 구체적으로, 상기 무기 입자는 알루미늄, 티타니아, 베마이트, 황산바륨, 탄산칼슘, 인산칼슘, 비정질 실리카, 결정성 유리 입자, 카올린, 탈크, 실리카-알루미늄 복합 산화물 입자, 불화칼슘, 불화리튬, 제올라이트, 황화몰리브덴, 마이카, 산화마그네슘 등일 수 있다.
- [58] 상기 무기 입자는 예를 들어 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , NiO , CaO , ZnO , MgO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , MgF_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 또는 이들의 조합일 수 있다. 일 예로 상기 무기 입자는 알루미늄, 티타니아, 베마이트, 황산바륨, 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [59] 상기 무기 입자는 구상, 판상, 섬유상 동일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용 가능한 형태라면 모두 가능하다. 판상의 무기 입자는 예를 들어 알루미늄, 베마이트 등이 있다. 판상형의 알루미늄, 베마이트 등은 분리막의 내열성을 개선하고 상대적으로 많은 기공을 확보할 수 있으며, 리튬 전지의 물리적 안전성 등을 향상시킬 수 있다.
- [60] 상기 무기 입자가 판상 또는 섬유상일 경우, 상기 무기 입자의 종횡비(aspect ratio)는 약 1:5 내지 1:100일 수 있고 예를 들어, 약 1:10 내지 1:100, 1:5 내지 1:50, 또는 약 1:10 내지 1:50일 수 있다. 또한 판상 무기 입자의 평탄면에서 단축에 대한 장축의 길이 비율은 1 내지 3 또는 1 내지 2일 수 있다. 상기 종횡비와 단축에 대한 장축의 길이 비율 등은 광학 현미경을 통해 측정할 수 있다. 상기 종횡비 및 장축에 대한 단축의 길이 범위를 만족할 경우, 분리막의 열수축률을 낮출 수 있고, 상대적으로 향상된 기공도를 확보할 수 있으며, 리튬 전지의 물리적 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [61] 상기 무기 입자의 평균 입경은 0.1 μm 내지 2 μm , 0.1 μm 내지 1.5 μm , 또는 0.2 μm 내지 1.0 μm 일 수 있다. 상기 평균 입경은 레이저 산란 입도 분포계(예를 들어, 호리바社 LA-920)를 이용하여 측정한 것으로, 부피 환산에서의 소입자 측에서부터 50% 누적되었을 때의 메디안 입자경(D50)을 의미하는 것일 수 있다. 상기 범위의 평균 입경을 가지는 무기 입자를 사용함으로써, 내열층과 다공성 기재의 결합력을 향상시킬 수 있고, 분리막의 적절한 기공률을 확보할 수 있으며, 분리막의 내열성 및 공정성을 높일 수 있다.
- [62] 상기 내열층에서 제1 바인더 및 무기 입자의 중량 비율은 1:20 내지 1:40일 수 있고, 예를 들어 1:25 내지 1:40, 또는 1:25 내지 1:35일 수 있다. 이 경우 상기 내열층은 매우 높은 내열성과 접착력을 구현할 수 있다. 제1 바인더 및 무기 입자의 중량비가 1:20 미만인 경우 과량의 제1 바인더에 의해 코팅층의 기공도가 낮아져 리튬 이온의 이동에 제약이 있을 수 있고 제1 바인더의 수분 흡착량이 높아져 전지 특성이 열화될 수 있다. 또한 제1 바인더 및 무기 입자의 중량비가 1:40을 초과할 경우, 무기입자를 접착시켜 줄 바인더의 함량이 부족하여 내열성이 저하될 수 있다.
- [63] 상기 무기 입자는 상기 내열층 100 중량%에 대하여 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 85 중량% 내지 99 중량%, 90 중량% 내지 99 중량%, 또는 95 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 이러한 범위로 포함될 경우 상기 무기 입자는 내열층과 이를 포함하는 분리막의 높은 기계적 강성과 높은 투과율을 구현할 수 있다.
- [64] 상기 내열층은 제1 바인더 이외에 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 다른 바인더를 더 포함할 수 있고, 전술한 무기 입자 이외에 유기 입자를 더 포함할 수도 있다.
- [65] 상기 내열층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상기 다공성 기재의 한 면에 형성된 내열층 두께를 기준으로, 상기 다공성 기재 두께의 5 길이% 내지 45 길이%,

또는 10 길이% 내지 30 길이%일 수 있고, 예를 들어 0.1 μm 내지 5 μm , 0.5 μm 내지 4 μm , 0.5 μm 내지 3 μm , 또는 1 μm 내지 2 μm 일 수 있다. 이 경우 내열층은 분리막의 통기도를 저하시키지 않으면서 뛰어난 내열성과 접착력을 구현할 수 있다.

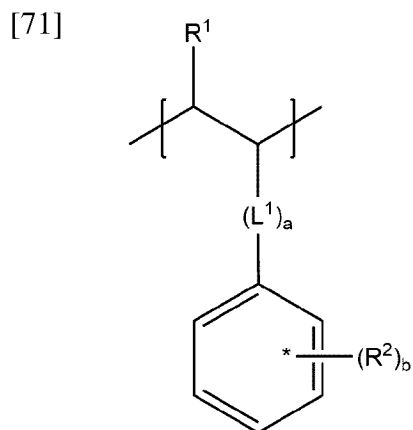
[66] 접착층

[67] 접착층은 전술한 내열층 상에 위치하는 것으로, 내열층이 다공성 기재의 양면에 배치될 경우 상기 접착층 역시 양면에 배치되고, 내열층이 다공성 기재의 일면에만 배치될 경우 상기 접착층은 내열층이 형성된 일면에만 배치될 수도 있고 또는 내열층 형성된 면과 형성되지 않은 면, 즉 양면에 배치될 수도 있다. 상기 접착층은 분리막의 최표면에 위치하여 전극과 분리막의 접착력을 향상시키는 기능을 할 수 있다.

[68] 일 구현예에 따른 접착층은 제2 바인더를 포함하고, 제2 바인더는 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 이러한 공중합체는 저온 저압에서도 뛰어난 접착력을 발휘할 수 있어, 고온 고압 공정을 적용하기 어려운 전지 스타일에도 사용 가능하여 공정 상의 유리함이 있고, 극소량으로도 분리막과 극판의 접착력을 극대화할 수 있어, 분리막의 내열성, 접착력을 개선하고 결국 전지의 공정성, 고온 수명 특성, 안전성 및 신뢰도를 향상시킬 수 있다.

[69] 상기 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위는 접착층의 접착성을 높일 수 있고, 접착층 조성물의 분산성과 가공성을 개선할 수 있다. 제1 단위는 예를 들어 아래 화학식 1로 표시될 수 있다.

[70] [화학식 1]



[72] 상기 화학식 1에서 R^1 은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, L^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고, a 는 0 또는 1이며, 별 표시는 벤젠고리의 탄소에 연결되는 부위를 의미하고, R^2 은 불소, 치환 또는 비치환

된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알케닐기이며, b 는 0 내지 5의 정수이다.

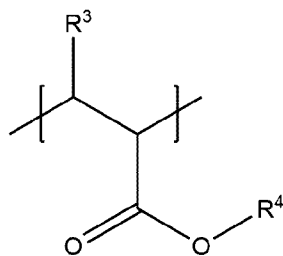
[73] 일 예로, 상기 화학식 1에서 R^1 은 수소 또는 메틸기 일 수 있고, R^2 은 불소, 메틸기 또는 에틸기일 수 있으며, b 는 0 또는 1일 수 있다.

[74] 상기 비닐 방향족 단량체는 예를 들어 스티렌, α -메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[75] 상기 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위는 접착층의 접착력을 향상시키고 적절한 통기도와 내열성을 구현하는데 기여할 수 있다. 여기서 알킬은 탄소수 1 내지 20개의 알킬, 즉 C1 내지 C20 알킬일 수 있고, 상기 아크릴레이트는 메타크릴레이트와 아크릴레이트를 포함하는 개념이다. 제2 단위는 예를 들어 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[76] [화학식 2]

[77]



[78] 상기 화학식 2에서, R^3 은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, R^4 은 C1 내지 C20 알킬기이다.

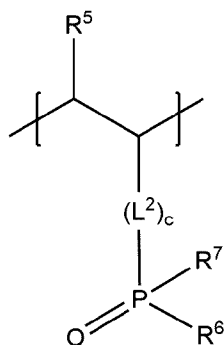
[79] 상기 화학식 2에서 R^4 은 일 예로 C5 내지 C18 알킬기, 또는 C6 내지 C15 알킬기 일 수 있다. 이 경우 제2 바인더는 저온 저압 조건에서 뛰어난 접착력을 나타내면서 적절한 통기도와 내열성을 구현할 수 있다.

[80] 상기 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위는 제2 바인더가 저온 저압 조건에서 뛰어난 접착력을 구현할 수 있도록 하며, 제2 바인더가 적절한 유리전이 온도 및 팽윤도를 갖는 데 기여할 수 있고, 극소량의 바인더 사용으로도 뛰어난 접착력을 구현하고 높은 내열성과 통기도를 나타낼 수 있도록 할 수 있다.

[81] 상기 포스포네이트계 단량체는 포스포네이트 그룹 및 $C=C$ 이중결합을 함유하는 단량체를 의미한다. 상기 포스포네이트 그룹은 $-P(=O)(OR)(OR')$ 로 표시될 수 있고 여기서 R 과 R' 는 수소가 아닌 유기기이다. 제3 단위는 예를 들어 아래 화학식 3으로 표시될 수 있다.

[82] [화학식 3]

[83]



[84] 상기 화학식 3에서, R^5 은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, L^2 은 카르복실기($-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), 카르보닐기($-\text{C}(=\text{O})-$), 에테르기($-\text{O}-$), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고, c 는 0 또는 1이며, R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이다.

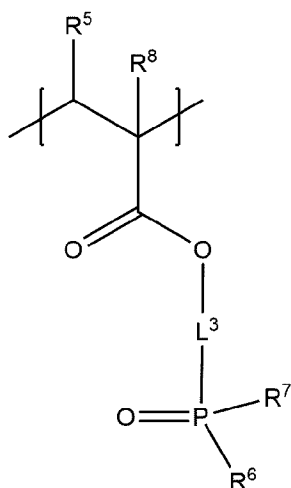
[85] 일 예로, 상기 화학식 3에서 R^5 은 수소 또는 메틸기일 수 있고, L^2 은 카르복실기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 또는 이들의 조합일 수 있으며, R^6 및 R^7 은 각각 독립적으로 C1 내지 C6 알킬기일 수 있다.

[86] 상기 포스포네이트계 단량체는 일 예로 아크릴포스포네이트일 수 있고, 이 경우 제2 바인더는 소량으로도 저온 저압 조건에서 뛰어난 접착력을 구현할 수 있고 우수한 공정성을 나타낼 수 있다.

[87] 제3 단위는 일 예로 아크릴포스포네이트 단량체로부터 유래된 것으로서 아래 화학식 4로 표시될 수 있다.

[88] [화학식 4]

[89]



[90] 상기 화학식 4에서, R^5 은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, L^3 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기이고, R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치

환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이며, R^8 은 수소 또는 메틸기이다.

- [91] 일 예로 상기 포스포네이트계 단량체는 디메틸[(아크릴로일옥시)메틸]포스포네이트, 디메틸[(아크릴로일옥시)에틸]포스포네이트, 디에틸[(아크릴로일옥시)메틸]포스포네이트, 또는 디에틸[(아크릴로일옥시)에틸]포스포네이트일 수 있고, 여기서 아크릴은 메타크릴(methacryl)로 교체 가능하다. 이러한 단량체로부터 유래된 제3 단위를 함유할 경우 제2 바인더는 소량으로도 저온 저압 조건에서 뛰어난 접착력을 구현할 수 있고 우수한 공정성을 나타낼 수 있다.
- [92] 제2 바인더에서 상기 공중합체는 40 중량% 내지 80 중량%의 제1 단위, 5 중량% 내지 40 중량%의 제2 단위, 및 0.1 중량% 내지 20 중량%의 제3 단위를 함유하는 것일 수 있다. 예를 들어 제2 바인더의 상기 공중합체는 50 중량% 내지 70 중량%의 제1 단위, 10 중량% 내지 30 중량%의 제2 단위, 및 5 중량% 내지 20 중량%의 제3 단위를 포함하는 것일 수 있다. 각 단위의 함량 범위는 공중합체 100 중량%를 기준으로 한다. 각 단위가 이러한 함량 범위를 만족하는 경우, 제2 바인더는 분리막의 내열성과 통기도를 저하시키지 않으면서 소량으로도 저온 저압 조건에서 뛰어난 접착력을 구현할 수 있어, 리튬 이차 전지의 공정성, 수명 특성 및 안전성을 개선할 수 있다.
- [93] 제2 바인더는 입자 형태일 수 있고, 수계 용매에 용해되지 않고 입자 형태를 유지하는 것일 수 있다. 이 경우 제2 바인더의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 1 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.2 μm 내지 0.9 μm , 0.2 μm 내지 0.8 μm , 또는 0.2 μm 내지 0.7 μm 일 수 있다. 이러한 입경 범위를 만족하는 경우 상기 접착층은 분리막의 내열성과 통기도를 저하시키지 않으면서 얇은 두께로도 뛰어난 저온 저압 접착력을 구현할 수 있다. 여기서 평균 입경은 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.
- [94] 제2 바인더는 일 예로 코어-셸 구조의 입자 형태일 수 있고, 이 경우 적절한 평균 입경과 팽윤도를 확보하기에 유리하다. 제2 바인더가 코어-셸 구조일 경우, 상기 셸은 전술한 제1 단위, 제2 단위 및 제3 단위를 함유하는 공중합체로 이루어진 것일 수 있다. 코어의 소재는 특별히 제한되지 않으며 예를 들어 아크릴계 폴리머, 디엔계 폴리머, 또는 이들의 공중합체 등일 수 있다.
- [95] 제2 바인더의 유리 전이 온도는 60 $^{\circ}\text{C}$ 내지 90 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있고, 예를 들어 65 $^{\circ}\text{C}$ 내지 75 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 제2 바인더가 이러한 범위의 유리 전이 온도를 가질 경우, 저온 저압 조건에서 접착력을 구현하기에 유리하고 분리막의 특성을 저하시키지 않으면서 소량으로도 뛰어난 접착력을 나타낼 수 있다.
- [96] 상기 접착층의 제2 바인더의 팽윤도는 600 % 내지 1000 %일 수 있고, 예를 들어 700 % 내지 900 %일 수 있다. 제2 바인더가 이러한 범위의 팽윤도를 가질 경우 전지 제조 과정과 구동 중에 뛰어난 접착력을 유지할 수 있고 분리막-양극뿐만 아니라 분리막-음극 간의 접착력을 향상시킬 수 있다. 여기서, 상기 팽윤도는 상기 제2 바인더를 전해액에서 60 $^{\circ}\text{C}$, 72시간 방치한 후의 팽윤도를 의미할 수 있다.

- [97] 상기 접착층의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 상기 다공성 기재의 한 면에 형성된 접착층 두께를 기준으로, 상기 다공성 기재 두께의 1 길이% 내지 15 길이%, 또는 1 길이% 내지 10 길이%일 수 있고, 예를 들어 0.05 μm 내지 3 μm , 또는 0.1 μm 내지 2 μm 일 수 있다. 일 구현예에 따른 접착층은 이 같은 얇은 두께를 가짐으로써 분리막의 성능을 저하시키지 않으며, 얇은 두께에도 불구하고 뛰어난 접착력을 나타낼 수 있다.
- [98] 일 구현예에서는 다공성 기재를 준비하고, 제1 바인더, 무기 입자 및 용매를 포함하는 내열층 조성물을 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 도포하고, 제2 바인더 및 용매를 포함하는 접착층 조성물을 상기 내열층 상에 도포한 후 건조하는 것을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막의 제조 방법을 제공한다.
- [99] 이 때 상기 접착층 조성물의 로딩량은 예를 들어 0.05 g/m^2 내지 0.2 g/m^2 , 또는 0.1 g/m^2 내지 0.2 g/m^2 일 수 있다. 로딩량이 이와 같은 경우 상기 접착층은 분리막의 특성을 저하시키지 않으면서 뛰어난 접착력을 구현할 수 있다.
- [100] 상기 분리막의 제조 방법에서 내열층 조성물의 용매와 접착층 조성물의 용매는 수계 용매일 수 있으며, 각각 독립적으로 물, 알코올계 용매, 및 이들의 조합에서 선택될 수 있다. 상기 알코올계 용매는 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 수계 용매는 신체에 무해하고 건조 특성이 우수하여 생산성 저하 없이 양산성을 확보할 수 있다.
- [101] 일 구현예에 따른 분리막은 초고내열 특성을 구현할 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막의 건식 수축률은 5% 이하일 수 있고, 가로 방향 및 세로 방향 모두에서 수축률이 4% 이하, 또는 3% 이하일 수 있다. 여기서 건식 수축률은 분리막을 150°C에서 1시간 방치한 후의 수축된 정도를 의미한다.
- [102] 또한 일 구현예에 따른 분리막은 뛰어난 접착력을 구현할 수 있다. 예를 들어 상기 분리막의 습식 접착력은 0.10 gf/mm 이상일 수 있고, 0.15 gf/mm 이상, 또는 0.20 gf/mm 이상일 수 있다. 일반적으로 분리막-양극에 비해 분리막-음극의 접착력이 낮은 경향이 있는데, 일 구현예에 따른 분리막은 음극과의 접착력도 0.10 gf/mm 이상을 구현할 수 있다. 여기서 습식 접착력은 전지 케이스에 전해액을 주입하고 40°C 및 50 kg의 조건에서 2시간 방치 후에 측정한, 분리막과 전극 간의 박리력을 의미할 수 있다.
- [103] 상기 분리막에서 내열층과 접착층은 각각 독립적으로 단층 구조 또는 다층 구조일 수 있다. 다층 구조에서는 유기층, 무기층 및 유무기층에서 선택되는 층들이 임의로 배치될 수 있다. 다층 구조는 2층 구조, 3층 구조, 4층 구조일 수 있으나 반드시 이러한 구조로 한정되지 않으며 요구되는 복합 분리막 특성에 따라 선택될 수 있다.
- [104] 한편, 내열층 및 접착층이 다공성 기재의 양면에 위치하는 경우, 음극에 접하는 음극면의 접착층 내 제2 바인더 함량은 양극에 접하는 양극면의 접착층 내 제2 바인더 함량보다 많거나 같을 수 있다. 예를 들어 음극면 접착층의 제2 바인더 함

량은 양극면 접착층의 제2 바인더 함량의 1.5배 이상일 수 있고 예를 들어 2배 내지 5배, 또는 2배 내지 4배일 수 있다. 이 경우 일반적으로 분리막-양극 대비 분리막-음극의 접착력이 더 낮게 나타나는 문제를 개선함으로써, 충방전의 반복에 따라 분리막-음극 계면이 접착력이 상실되거나 저하되는 현상을 억제하여 리튬염 석출을 방지하는 등 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[105] 리튬 이차 전지

[106] 일 구현예에서는 양극, 음극, 상기 양극과 상기 양극 사이에 위치하는 전술한 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[107] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다. 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 분리막(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 분리막(113)을 포함하는 전해질을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

[108] 양극

[109] 양극(114)은 집전체, 및 상기 집전체 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하고, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고 선택적으로 바인더 및/또는 도전제를 포함한다. 여기서 집전체는 예를 들어 알루미늄 박일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[110] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질의 예로 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다:

[111] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$);

[112] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);

[113] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);

[114] $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);

[115] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < \alpha \leq 2$);

[116] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);

[117] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);

[118] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$);

[119] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);

[120] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-\alpha}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$);

[121] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$);

[122] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$);

[123] $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);

[124] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);

- [125] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [126] $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [127] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$);
- [128] QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ;
- [129] V_2O_5 ; LiV_2O_5 ;
- [130] LiZO_2 ;
- [131] LiNiVO_4 ;
- [132] $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [133] $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [134] Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [135] 상기 화학식들에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [136] 상기 양극 활물질은 리튬-금속 복합 산화물일 수 있고, 예를 들어 리튬코발트 산화물(LCO), 리튬니켈산화물(LNO), 리튬니켈코발트산화물(NC), 리튬니켈코발트알루미늄산화물(NCA), 리튬니켈코발트망간산화물(NCM), 리튬망간산화물(LMO), 또는 리튬인산철산화물(LFP) 등일 수 있다.
- [137] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 일 예로, 상기 코팅층은 Li_2O - ZrO_2 (LZO)을 포함할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등을 사용할 수 있다.
- [138] 상기 양극 활물질은 예컨대 하기 화학식 11로 표현되는 리튬-금속 복합 산화물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [139] [화학식 11]
- [140] $\text{Li}_a\text{M}^{11}_{1-y11-z11}\text{M}^{12}_{y11}\text{M}^{13}_{z11}\text{O}_2$

- [141] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq y_{11} \leq 1$, $0 \leq z_{11} \leq 1$, $0 \leq y_{11} + z_{11} < 1$, M^{11} , M^{12} 및 M^{13} 은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ti 또는 Fe 등의 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [142] 일 예로 상기 M^{11} 은 Ni일 수 있고, 상기 M^{12} 및 M^{13} 은 각각 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, Ti 또는 Fe 등의 금속일 수 있다. 구체적인 일 구현예에서 상기 M^{11} 은 Ni일 수 있고, 상기 M^{12} 는 Co일 수 있으며, 상기 M^{13} 은 Mn 또는 Al일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [143] 일 구현예에서 상기 양극 활물질은 하기 화학식 12로 표현되는 리튬 니켈계 복합 산화물을 포함할 수 있다.
- [144] [화학식 12]
- [145] $\text{Li}_{a12}\text{Ni}_{x12}\text{M}^{14}_{y12}\text{M}^{15}_{1-x12-y12}\text{O}_2$
- [146] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq a_{12} \leq 1.8$, $0.3 \leq x_{12} \leq 1$, $0 \leq y_{12} \leq 0.7$ 이고, M^{14} 및 M^{15} 는 각각 독립적으로 Al, B, Ba, Ca, Ce, Co, Cr, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.
- [147] 상기 화학식 12에서 $0.3 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.7$ 일 수 있고, $0.4 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.6$ 이거나, $0.5 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.5$ 이거나, $0.6 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.4$ 이거나, $0.7 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.3$ 이거나, $0.8 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.2$ 이거나, 또는 $0.9 \leq x_{12} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{12} \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [148] 상기 양극 활물질은 예를 들어 아래 화학식 13로 표시되는 리튬 니켈 코발트계 산화물을 포함할 수 있다.
- [149] [화학식 13]
- [150] $\text{Li}_{a13}\text{Ni}_{x13}\text{Co}_{y13}\text{M}^{16}_{1-x13-y13}\text{O}_2$
- [151] 상기 화학식 13에서, $0.9 \leq a_{13} \leq 1.8$, $0.3 \leq x_{13} < 1$, $0 < y_{13} \leq 0.7$ 이고 M^{16} 은 Al, B, Ba, Ca, Ce, Cr, F, Fe, Mg, Mn, Mo, Nb, P, S, Si, Sr, Ti, V, W, 및 Zr에서 선택되는 적어도 하나의 원소이다.
- [152] 상기 화학식 13에서 $0.3 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.7$ 일 수 있고, $0.4 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.6$ 이거나, $0.5 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.5$ 이거나, $0.6 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.4$ 이거나, $0.7 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.3$ 이거나, $0.8 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.2$ 이거나, 또는 $0.9 \leq x_{13} \leq 0.99$ 및 $0.01 \leq y_{13} \leq 0.1$ 일 수 있다.
- [153] 상기 리튬 니켈계 복합 산화물에서 니켈의 함량은, 리튬을 제외한 금속의 총량을 기준으로 30 몰% 이상일 수 있고, 예를 들어 40 몰% 이상, 50 몰% 이상, 60 몰% 이상, 70 몰% 이상, 80 몰% 이상, 또는 90 몰% 이상일 수 있고, 99.9 몰% 이하, 또는 99 몰% 이하일 수 있다.
- [154] 일 예로, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물은 니켈 함량이 리튬을 제외한 금속 총량에 대해 80 몰% 이상, 또는 90 몰%로 함유되는 고니켈계 산화물일 수 있다. 이 경우 고용량 및 고출력 특성을 구현할 수 있는 장점이 있으나, 전지 구동 중 가스가 다량 발생하는 문제가 있다. 이때 발생한 가스가 전극과 분리막의 계면에 위치하

면서 리튬염이 석출되고 이로 인해 용량이 급감하거나 단락이 발생하여 발화되는 문제가 발생할 수 있다. 이를 해결하기 위해 일 구현예에 따른 분리막을 적용할 경우 내열성이 향상되면서 분리막과 전극 간의 접착력이 강화되어 리튬염이 석출되는 현상을 효과적으로 억제할 수 있고 이에 따라 전지의 안전성과 수명 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.

[155] 고니켈계 양극 활물질을 적용한 양극과 일 구현예에 따른 분리막을 접목시키고, 또한 고온 고압 공정을 적용하기 어려운 전지 스타일을 적용하는 경우, 일 구현예에 따른 효과, 즉 전지의 내열성, 안전성, 공정성 및 수명 특성을 개선하는 효과를 극대화할 수 있다.

[156] 상기 양극 활물질의 평균 입경(D50)은 1 μm 내지 25 μm 일 수 있고, 예를 들어 4 μm 내지 25 μm , 5 μm 내지 20 μm , 8 μm 내지 20 μm , 또는 10 μm 내지 18 μm 일 수 있다. 이러한 입경 범위를 가지는 양극 활물질은 양극 활물질 층 내에서 다른 성분들과 조화롭게 혼합될 수 있고 고용량 및 고에너지 밀도를 구현할 수 있다. 상기 평균 입경은 입도 분석기로 측정된 것으로서 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.

[157] 상기 양극 활물질은 복수의 1차 입자들이 응집되어 이루어지는 2차 입자 형태일 수 있고, 또는 단입자(single particle) 형태일 수 있다. 또한 상기 양극 활물질은 구형이거나 구형에 가까운 형상일 수 있으며, 혹은 다면체 또는 비정형일 수 있다.

[158] 상기 양극 활물질 층 총 중량에 대하여, 상기 양극 활물질은 55 중량% 내지 99.7 중량%으로 포함될 수 있고, 예를 들어 74 중량% 내지 89.8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함될 경우 리튬 이차 전지의 용량을 최대화하면서 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[159] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[160] 상기 양극 활물질층에서 바인더의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 대략 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[161] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유

도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질층에서 도전제의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.

[162] 음극

[163] 리튬 이차 전지용 음극은 집전체, 및 이 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다. 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.

[164] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.

[165] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[166] 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.

[167] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[168] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 폐놀 수지, 푸란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기 결정질 탄소의

함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 20 μ m일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 바람직하게 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:67일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다.

- [169] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질을 혼합 사용시, 그 혼합비는 중량비로 1:99 내지 90:10일 수 있다.
- [170] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [171] 일 구현예에서 상기 음극 활물질층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.
- [172] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [173] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [174] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [175] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들

의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[176] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[177] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체, 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[178] 전해질

[179] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[180] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 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 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로푸란, 테트라히드로푸란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 C2 내지 C20 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합, 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[181] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

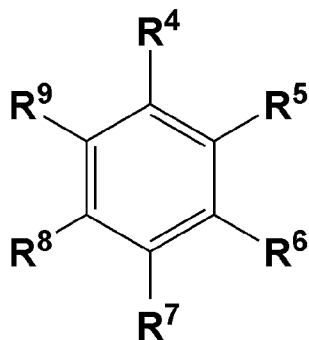
[182] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 경우 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[183] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[184] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 I의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[185] [화학식 I]

[186]



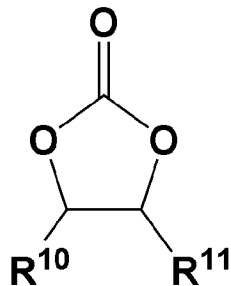
[187] 상기 화학식 I에서, R⁴ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[188] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리카로로벤젠, 1,2,4-트리카로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리카로로톨루엔, 2,3,5-트리카로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[189] 상기 전해액은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 II의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[190] [화학식 II]

[191]



[192] 상기 화학식 II에서, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{10} 및 R^{11} 모두 수소는 아니다.

[193] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[194] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[195] 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $Li(FSO_2)_2N$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LiFSI), $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiPO_2F_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로비스옥살레이토 포스페이트(lithium difluoro(bisoxalato)phosphate), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이토)보레이트(lithium bis(oxalato)borate; LiBOB), 및 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트($LiDFOB$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다.

[196] 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[197] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 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.

[198] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 고용량을 구현하고, 고온에서 저장 안정성, 수명 특성 및 고율 특성 등이 우수하여 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용될 수

있고, 플러그인 하이브리드 차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드 차량에 사용될 수 있으며, 휴대용 전자기기 등에 사용될 수도 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[199] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[200] 실시예 1

[201] 1. 분리막의 제조

[202] (1) 내열층의 제1 바인더 제조

[203] 교반기, 온도계 및 냉각관을 갖춘 10 L의 4구 플라스크 내에, 증류수 (6361 g)와 아크릴산(72.06g, 1.0mol), 아크릴아마이드 (604.1 g, 8.5 mol), 과황산칼륨 (2.7 g, 0.01 mol), 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산 (103.6 g, 0.5 mol) 및 5N 수산화리튬 수용액 (2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 총량에 대하여 1.05 당량)을 더한 후, 다이어프램 펌프로 내압을 10 mmHg로 감압하고, 질소로 내압을 상압에 되돌리는 조작을 3회 반복한다. 반응액의 온도가 65 °C 내지 70 °C 사이에서 안정되도록 제어하면서 12 시간 동안 반응시킨다. 실온으로 냉각한 후, 25 % 암모니아 수용액을 이용해서 반응액의 pH를 7 내지 8로 조정한다. 이 같은 방법으로 아크릴아마이드, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산, 및 아크릴산의 물비가 85:5:10인 폴리(아크릴아마이드-co-2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산-co-아크릴산)나트륨염을 제조하여, 제1 바인더를 준비한다.

[204] (2) 내열층 형성

[205] 준비한 제1 바인더와 무기 입자(베마이트, D50=0.3 μ m)를 물 용매에서 1:30의 중량비로 혼합하여 내열층 조성물을 준비한다. 8 μ m 두께의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK社, 통기도: 120 sec/100cc, 찌름강도: 480kgf)의 양면에, 준비한 내열층 조성물을 한 면당 두께가 1.5 μ m가 되도록 바코팅 방식으로 코팅하고 건조한다.

[206] (3) 접착층 형성

[207] 코어-셸 구조이고 평균 입경(D50)이 0.5 μ m이고 유리 전이 온도가 65°C이며 팽윤도가 800%인 제2 바인더를 준비한다. 제2 바인더에서 코어는 알킬아크릴레이트와 디비닐벤젠의 공중합체를 포함하고, 셸은 스티렌 70 중량%, 2-에틸헥실메타크릴레이트 20 중량%, 및 아크릴포스페이트 10 중량%의 공중합체를 포함한다. 물 용매에 제2 바인더를 분산하여 접착층 조성물을 준비한다. 상기 내열층 표면에 한 면당 두께가 0.5 μ m가 되도록 접착층 조성물을 바코팅 방식으로 코팅하고 건조하되, 접착층 조성물의 로딩량을 0.1 g/m²로 설정한다.

[208] 이를 통해 총 두께가 약 12 μ m인 코팅 분리막을 제조한다.

[209] 2. 전지의 제조

[210] LiNi_{0.91}Co_{0.05}Al_{0.04}O₂ 양극 활물질 96 중량%, 폴리비닐리덴플로라이드 바인더 2 중량%, 탄소나노튜브 도전제 2 중량% 및 N-메틸피롤리돈 용매를 믹서기에서 혼

합하여 양극 활물질층 조성물을 준비하고, 이를 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조 및 압연하여 양극을 제작한다.

- [211] 흑연 97 중량%, 스티렌 부타디엔 고무 바인더 1.5 중량%, 카르복시메틸셀룰로스 1.5 중량%, 및 증류수 용매를 혼합하여 음극 활물질층 조성물을 준비하여, 이를 구리 집전체에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 제조한다.
- [212] 준비한 코팅 분리막을 양극과 음극 사이에 개재하고 각형 케이스에 삽입한 후 전해액을 주입하여 코인셀을 제조한다. 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:5의 부피비로 혼합한 용매에 1.1M LiPF₆가 용해된 용액을 사용한다.
- [213] **실시예 2**
- [214] 접착층 형성시 접착층 조성물 로딩량을 0.15 g/m²로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [215] **실시예 3**
- [216] 접착층 형성시 접착층 조성물 로딩량을 0.20 g/m²로 설정한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [217] **실시예 4**
- [218] 접착층의 제2 바인더로 셀이 스티렌-co-2-에틸헥실메타크릴레이트-co-아크릴포스페이트 공중합체로 이루어진 코어-셀 구조이고, 평균 입경(D50)이 0.5 μ m이고 유리 전이 온도가 75°C이며 팽윤도가 800%인 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [219] **실시예 5**
- [220] 접착층 형성시 접착층 조성물 로딩량을 0.15 g/m²로 설정한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [221] **실시예 6**
- [222] 접착층 형성시 접착층 조성물 로딩량을 0.20 g/m²로 설정한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [223] **비교예 1**
- [224] 접착층의 제2 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [225] **비교예 2**
- [226] 접착층의 제2 바인더로 셀이 스티렌-co-2-에틸헥실메타크릴레이트-co-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 코어-셀 구조이고, 유리 전이 온도가 65°C이며 팽윤도가 800%인 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.
- [227] **비교예 3**
- [228] 접착층의 제2 바인더로 셀이 스티렌-co-부틸아크릴레이트-co-아크릴로니트릴 공중합체로 이루어진 코어-셀 구조이고, 유리 전이 온도가 55°C이며 팽윤도가

400%인 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.

[229] **비교예 4**

[230] 접착층의 제2 바인더로 셀이 스티렌-co-부틸아크릴레이트-co-메틸메타크릴레이트 공중합체로 이루어진 코어-셀 구조이고, 유리 전이 온도가 60°C이며 팽윤도가 300%인 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 분리막 및 전지를 제조한다.

[231] **평가예 1: 분리막의 건식 수축률 평가**

[232] 실시예들과 비교예들에서 제조한 코팅 분리막을 (8cm)x(8cm) 크기로 재단하여 150°C 컨벡션 오븐에 1시간 방치한 후, 코팅 분리막의 세로방향(MD) 및 가로방향(TD)의 길이 변화율을 계산한다. 그 결과를 아래 표 1에 나타낸다.

[233] 아래 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 6의 분리막은 고온에서 2.3% 이하의 매우 낮은 수축률을 보이는데, 뛰어난 내열성을 구현하고 있음을 확인할 수 있다.

[234] **평가예 2: 분리막의 습식 접착력 평가**

[235] 실시예들과 비교예들에서 제조한 전지를 40°C의 온도 및 50kg 하중의 조건에 2시간 동안 유지한 후 다음과 같이 박리 테스트를 한다. 분리막과 양극을 15mm 가량 분리한 후 양극을 하부 그립에, 분리막을 상부 그립에 고정된 뒤 180°방향으로 인장하여 100 mm/min 속도로 박리한다. 40 mm 박리하는데 필요한 힘을 3회 측정하여 산술평균 값을 취한다. 분리막과 음극에 대한 박리 테스트도 동일하게 진행하여, 그 결과를 아래 표 1에 나타낸다.

[236] 아래 표 1을 참고하면, 비교예 1 내지 4의 경우 분리막과 음극의 박리 강도가 0.05 gf/mm 수준으로 접착력이 매우 낮은 반면, 실시예 1 내지 5의 경우 분리막과 음극의 박리강도 및 분리막과 양극의 박리강도가 모두 0.1 gf/mm 이상으로 매우 높아, 뛰어난 접착력을 구현하고 있음을 확인할 수 있다.

[237] **평가예 3: 전지의 고온 수명 특성**

[238] 실시예들과 비교예들의 전지에 대하여 55°C에서 0.1C의 정전류로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 방전 중지 전압 3.5V까지 0.1C의 정전류로 방전하여 초기 충방전을 실시한다. 이후, 3.5V 내지 4.25V의 전압 범위에서 0.5C로 충전 및 0.5C로 방전하는 것을 10회 반복한다. 10회 사이클 이후의 전지 온도를 측정하여 초기 온도 대비 증가한 정도를 측정하여 아래 표 1에 나타낸다. 또한 초기 방전 용량 대비 10회 사이클에서의 방전 용량의 비율을 계산하여 아래 표 1에 효율로 나타낸다.

[239] 표 1을 참고하면, 비교예 1 내지 4의 전지의 경우 온도 변화가 12°C 이상으로 큰 반면 실시예 1 내지 6의 전지의 경우 7.5°C 이하 수준으로 낮게 나와 전지 구동 중의 발열이 억제되는 것을 확인할 수 있다. 또한 비교예 1 내지 4의 전지의 경우 10 사이클에서의 용량 유지율이 84% 이하로 나온 반면, 실시예 1 내지 6의 전지의 경우 94% 이상으로 높게 나타나 고온 수명 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[240] [표1]

	분리막의 건식 수축률		분리막의 습식 접착력		전지의 고온 수명 특성	
	MD(%)	TD(%)	양극 (gf/mm)	음극 (gf/mm)	온도 변화(°C)	효율(%)
실시예1	2.1	1.5	0.21	0.18	6.5	95
실시예2	2.0	1.6	0.35	0.23	4.2	97
실시예3	2.2	1.3	0.40	0.31	3.9	98
실시예4	2.1	1.8	0.25	0.15	7.5	94
실시예5	2.3	1.5	0.26	0.18	6.0	96
실시예6	2.3	1.5	0.32	0.25	4.3	98
비교예1	2.0	1.2	0.28	0.01	16.0	81
비교예2	2.4	1.8	0.20	0.05	12.0	83
비교예3	2.2	1.5	0.15	0.03	14.0	83
비교예4	2.1	1.6	0.18	0.02	15.0	84

[241] **평가예 4: 사이클 중 전지 발열 평가**

[242] 비교예 1 및 실시예 1의 전지에 대하여 상기 평가예 3과 동일한 방법으로 사이클을 진행하고, 전지 내 온도를 측정하여 그 결과를 도 2 및 도 3에 나타내었다. 도 2는 비교예 1의 결과이고 도 3은 실시예 1의 결과이다.

[243] 도 2에서 온도를 나타내는 회색 그래프를 참고하면 전지의 초기 구동 중 전지 내 온도가 65°C 이상으로 나타나는바 발열 현상이 나타난다는 것을 알 수 있다. 단면 도 3을 참고하면 구동 중 전지가 과열되지 않는다는 것을 확인할 수 있다.

[244] **평가예 5: 초기 충방전 효율 평가**

[245] 비교예 1과 실시예 1의 전지에 대하여 상온(25°C)에서 0.1C의 정전류로 상한 전압 4.25V까지 충전한 후, 방전 중지 전압 3.5V까지 0.1C의 정전류로 방전하여 초기 충방전을 실시한다. 이후, 3.5V 내지 4.25V의 전압 범위에서 0.5C로 충전 및 0.5C로 방전하는 것을 10회 반복한다. 10 사이클 동안 충전 용량, 방전 용량, 및 충전 용량에 대한 방전 용량의 비율인 효율을 측정하여, 그 결과를 도 4 및 도 5에 나타낸다. 도 4는 비교예 1의 결과이고, 도 5는 실시예 1의 결과이다.

[246] 도 4를 참고하면, 비교예 1의 전지의 경우 초기 충방전 효율이 저하되는 현상이 나타난다. 반면, 도 5를 참고하면 실시예 1의 전지는 초기 충방전 효율이 비교예 1에 비하여 개선된다는 점을 확인할 수 있다.

[247] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위가 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것으로 이해되어야 한다.

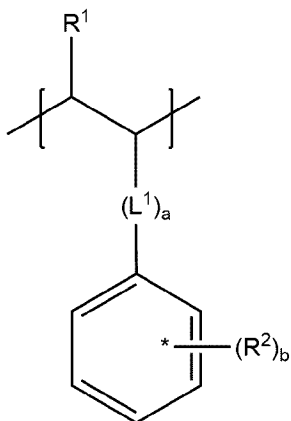
- [248] [부호의 설명]
[249] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극
[250] 113: 분리막 114: 양극
[251] 120: 전지 용기 140: 봉입 부재

청구범위

- [청구항 1] 다공성 기재,
 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 내열층, 및
 상기 내열층 상에 위치하는 접착층을 포함하는 리튬 이차 전지용 분리막
 으로서,
 상기 내열층은 제1 바인더 및 무기 입자를 포함하고,
 제1 바인더는 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴
 리비닐알콜, 폴리설폰산, 폴리아크릴아마이드, 폴리아미드, 폴리우레아,
 폴리우레탄 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 포함하고,
 상기 접착층은 제2 바인더를 포함하고,
 제2 바인더는 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴
 레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도
 되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용
 분리막.
- [청구항 2] 제1항에서,
 상기 내열층에서 제1 바인더는 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제
 1 단위, 설폰산기 함유 단량체로부터 유도되는 제2 단위, 및 (메타)아크릴
 산, (메타)아크릴레이트, 니트릴기 함유 단량체, 알코올기 함유 단량체, 또
 는 이들의 조합으로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함
 하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 3] 제2항에서,
 상기 내열층의 제1 바인더에서 상기 공중합체는 55 몰% 내지 99몰%의 제
 1 단위, 0.5 몰% 내지 40 몰%의 제2 단위, 및 0.5 몰% 내지 40 몰%의 제3 단
 위를 함유하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 4] 제3항에서,
 상기 내열층의 제1 바인더에서 상기 공중합체는 75 몰% 내지 94몰%의 제
 1 단위, 1 몰% 내지 10 몰%의 제2 단위, 및 5 몰% 내지 15 몰%의 제3 단위
 를 함유하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에서,
 상기 내열층에서, 제1 바인더 및 무기 입자의 중량 비율은 1:20 내지 1:40
 인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에서,
 상기 무기 입자의 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 2 μm 인 리튬 이차 전지용
 분리막.
- [청구항 7] 제1항에서,
 상기 내열층의 두께는 0.1 μm 내지 5 μm 인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에서,

상기 접착층의 제2 바인더에서 제1 단위는 하기 화학식 1로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R¹은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, L¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고, a는 0 또는 1이며, 별 표시는 벤젠고리의 탄소에 연결되는 부위를 의미하고, R²은 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알케닐기이며, b는 0 내지 5의 정수이다.

[청구항 9]

제1항에서,

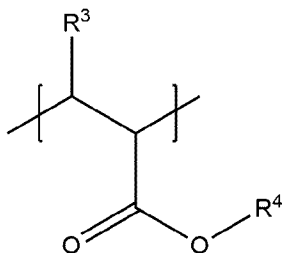
상기 접착층의 제2 바인더의 제1 단위에서, 상기 비닐 방향족 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠, 1,1-디페닐에틸렌, 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지용 분리막.

[청구항 10]

제1항에서,

상기 접착층의 제2 바인더에서 제2 단위는 하기 화학식 2로 표시되는 것인 리튬 이차 전지용 분리막:

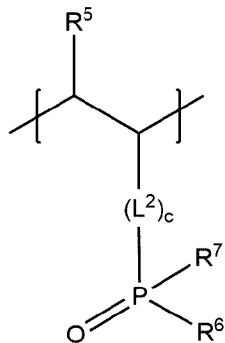
[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R³은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, R⁴은 C1 내지 C20 알킬기이다.

- [청구항 11] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더에서 제3 단위는 하기 화학식 3으로 표시되는
것인 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 3]

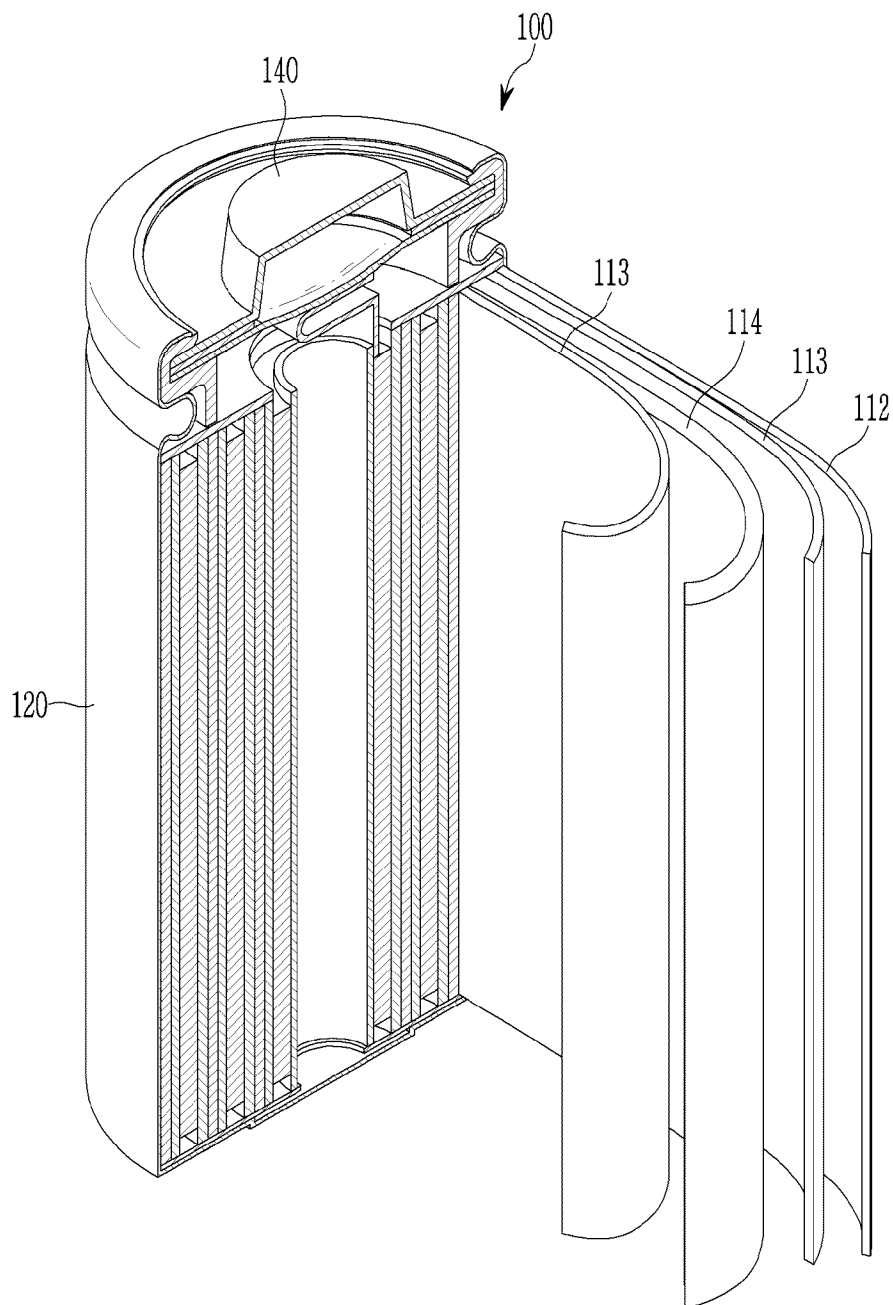


상기 화학식 3에서, R^5 은 수소, 불소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이고, L^2 은 카르복실기($-C(=O)O-$), 카르보닐기($-C(=O)-$), 에테르기($-O-$), 치환 또는 비치환된 C1 내지 C6 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C10 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 이들의 조합이고, c 는 0 또는 1이며, R^6 및 R^7 은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴기이다.

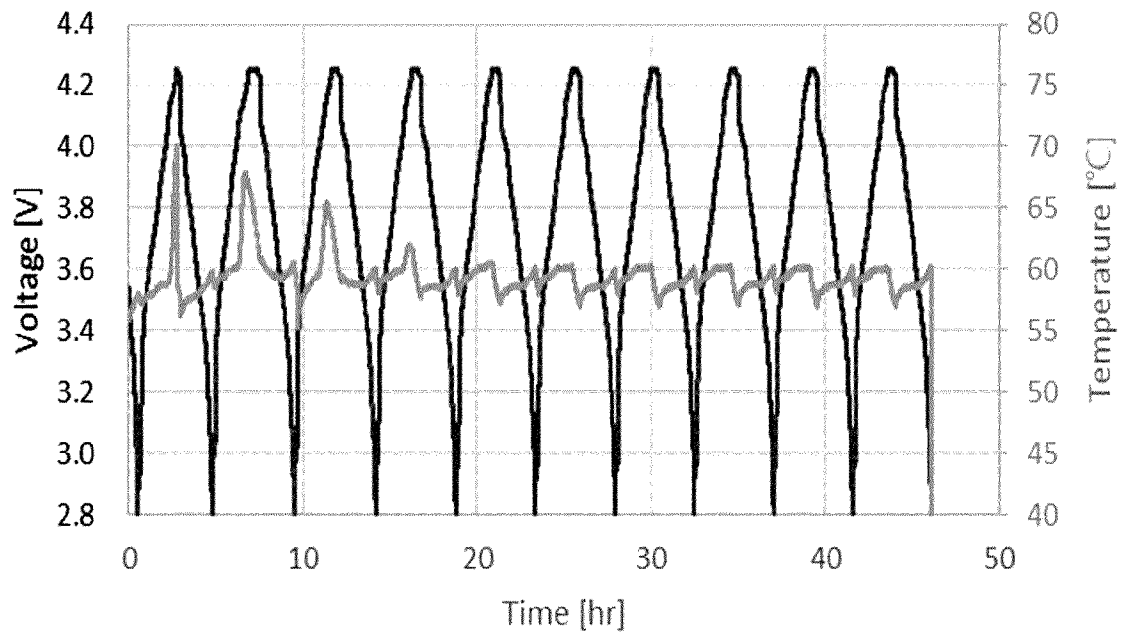
- [청구항 12] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더의 제3 단위에서 상기 포스포네이트계 단량체는 아크릴포스포네이트인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 13] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더에서 상기 공중합체는 40 중량% 내지 80 중량%의 제1 단위, 5 중량% 내지 40 중량%의 제2 단위, 및 0.1 중량% 내지 20 중량%의 제3 단위를 함유하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 14] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더는 입자 형태이며 그 평균 입경(D50)은 0.1 μm 내지 1 μm 인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 15] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더는 코어-셸 구조의 입자 형태이고, 상기 셸은 비닐 방향족 단량체로부터 유도되는 제1 단위, 알킬 아크릴레이트로부터 유도되는 제2 단위, 및 포스포네이트계 단량체로부터 유도되는 제3 단위를 함유하는 공중합체를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 16] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더의 유리 전이 온도는 60 $^{\circ}C$ 내지 90 $^{\circ}C$ 인 리튬 이차 전지용 분리막.

- [청구항 17] 제1항에서,
상기 접착층의 제2 바인더의 팽윤도는 600 % 내지 1000 %이고, 상기 팽윤도는 제2 바인더를 전해액에 60°C에서 72시간 방치한 후의 팽윤도를 나타내는 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 18] 제1항에서,
상기 접착층의 두께는 0.05 μm 내지 3 μm 인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 19] 제1항에서,
상기 내열층 및 상기 접착층은 상기 다공성 기재의 양면에 위치하고, 음극에 접하는 음극면의 접착층 내 제2 바인더 함량은 양극에 접하는 양극면의 접착층 내 제2 바인더 함량보다 많거나 같은 것인 리튬 이차 전지용 분리막.
- [청구항 20] 양극,
음극, 및
상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 따른 분리막, 및
전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 21] 제20항에서,
상기 양극은 리튬 니켈계 복합 산화물을 함유하는 양극 활물질을 포함하고, 상기 리튬 니켈계 복합 산화물에서 리튬을 제외한 금속 전체 함량에 대한 니켈의 함량 비율은 90 몰% 이상인 리튬 이차 전지.

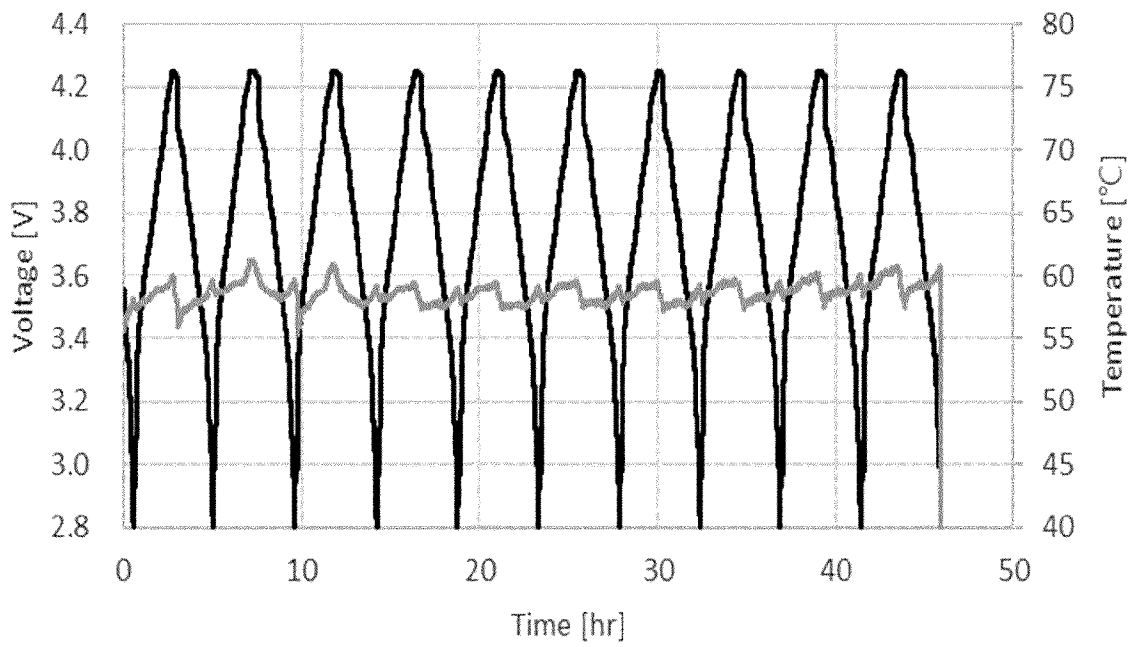
[도 1]



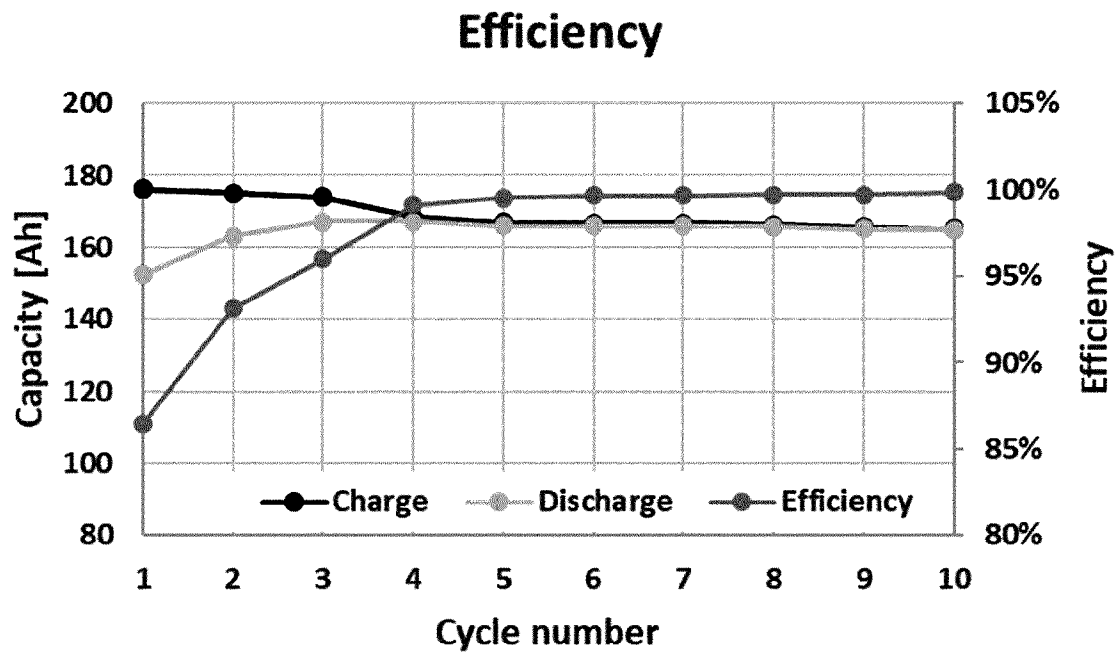
[도2]



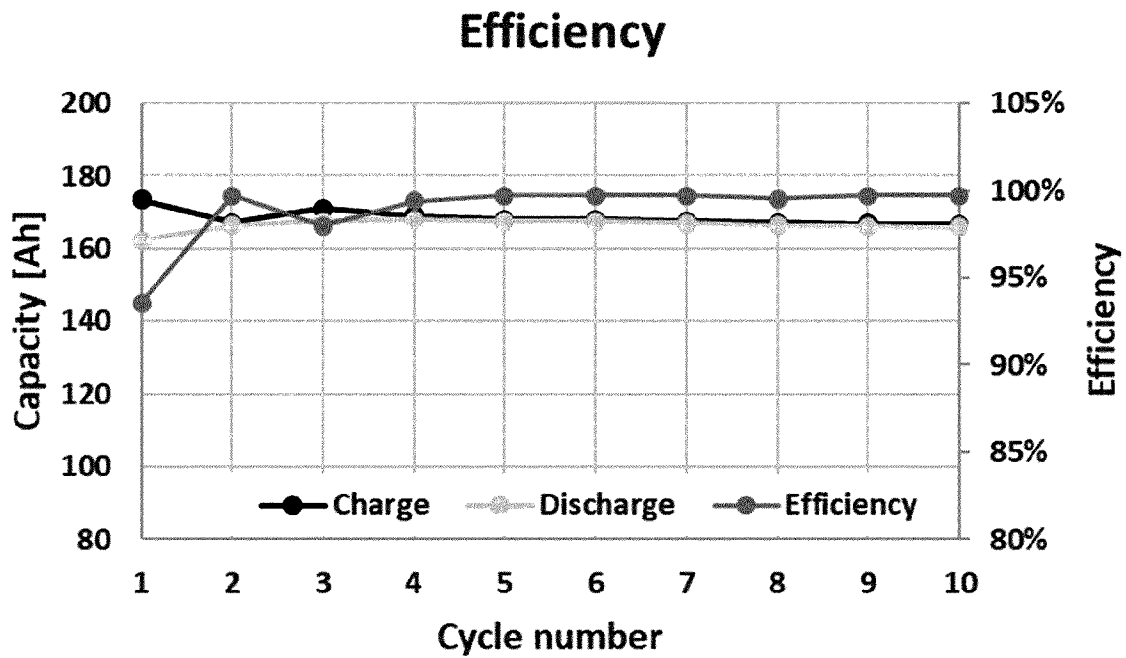
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005706

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/449(2021.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 50/411**(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i;
H01M 50/443(2021.01)i; **H01M 50/457**(2021.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i;
C08F 212/00(2006.01)i; **C08F 220/18**(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 50/449(2021.01); C08F 220/14(2006.01); C08F 220/18(2006.01); C08F 226/04(2006.01); H01M 10/0525(2010.01);
H01M 2/16(2006.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/403(2021.01)

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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 이차전지 (secondary battery), 리튬이온 (lithium ion), 바인더 (binder), 분리막 (separator)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020-141684 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 July 2020 (2020-07-09) See claims 1-16; and pages 6, 12, 13, 20, 22 and 28.	1-21
Y	WO 2022-023672 A1 (UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 et al.) 03 February 2022 (2022-02-03) See claims 1-14; and figure 1b.	1-21
A	CN 108250347 A (ZHUHAI JELEE CHEMICAL ENTERPRISE CO., LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) See entire document.	1-21
A	JP 2014-077134 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 May 2014 (2014-05-01) See entire document.	1-21

☒ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

02 August 2023

Date of mailing of the international search report

02 August 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/005706**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	BAI, L. et al. High salt-content plasticized flame-retardant polymer electrolytes. ACS applied materials & interfaces. 2021, vol. 13, pp. 44844-44859. See entire document.	1-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/005706

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020-141684	A1	09 July 2020	CN	113261153	A	13 August 2021
				EP	3907781	A1	10 November 2021
				KR	10-2020-0085185	A	14 July 2020
				KR	10-2342671	B1	22 December 2021
				US	2022-0102810	A1	31 March 2022
WO	2022-023672	A1	03 February 2022	FR	3113194	A1	04 February 2022
				FR	3113194	B1	14 October 2022
CN	108250347	A	06 July 2018	CN	108250347	B	21 July 2020
JP	2014-077134	A	01 May 2014	CN	103724523	A	16 April 2014
				EP	2719712	A1	16 April 2014
				KR	10-2014-0046987	A	21 April 2014
				US	2014-0106218	A1	17 April 2014
				US	9318744	B2	19 April 2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/411(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i;
H01M 50/443(2021.01)i; H01M 50/457(2021.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i;
C08F 212/00(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/449(2021.01); C08F 220/14(2006.01); C08F 220/18(2006.01); C08F 226/04(2006.01); H01M 10/0525(2010.01);
H01M 2/16(2006.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/403(2021.01)

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 내부검색 시스템), STN (Registry, Caplus) & 키워드: 이차전지 (secondary battery), 리튬이온 (lithium ion), 바인더 (binder), 분리막 (separator)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WO 2020-141684 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 2020.07.09 청구항 1-16; 페이지 6, 12, 13, 20, 22, 28	1-21
Y	WO 2022-023672 A1 (UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 등) 2022.02.03 청구항 1-14; 도면 1b	1-21
A	CN 108250347 A (ZHUHAI JELEE CHEMICAL ENTERPRISE CO., LTD.) 2018.07.06 전문	1-21
A	JP 2014-077134 A (SAMSUNG SDI CO., LTD) 2014.05.01 전문	1-21
A	BAL, L. 등, "High salt-content plasticized flame-retardant polymer electrolytes", ACS applied materials & interfaces, 2021, 13권, 페이지 44844-44859 전문	1-21

☐ 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
“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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

2023년08월02일(02.08.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년08월02일(02.08.2023)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

박혜련

전화번호 +82-42-481-3463

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2020-141684 A1	2020/07/09	CN 113261153 A	2021/08/13
		EP 3907781 A1	2021/11/10
		KR 10-2020-0085185 A	2020/07/14
		KR 10-2342671 B1	2021/12/22
		US 2022-0102810 A1	2022/03/31
WO 2022-023672 A1	2022/02/03	FR 3113194 A1	2022/02/04
		FR 3113194 B1	2022/10/14
CN 108250347 A	2018/07/06	CN 108250347 B	2020/07/21
JP 2014-077134 A	2014/05/01	CN 103724523 A	2014/04/16
		EP 2719712 A1	2014/04/16
		KR 10-2014-0046987 A	2014/04/21
		US 2014-0106218 A1	2014/04/17
		US 9318744 B2	2016/04/19