



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0089178
(43) 공개일자 2020년07월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0005932
(22) 출원일자 2019년01월16일
심사청구일자 2020년02월28일

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
김가인
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
최연주
경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

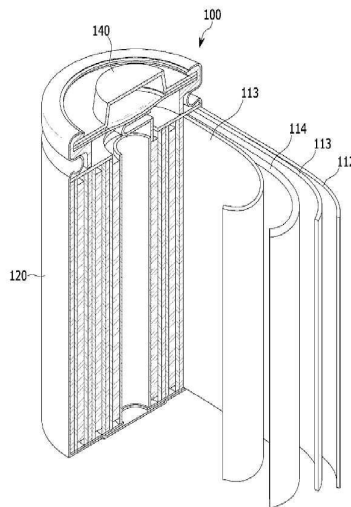
전체 청구항 수 : 총 14 항

(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, (메타)아크릴 아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위, 및 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 아크릴계 공중합체; 유기 필러; 및 무기 입자를 포함하며, 상기 유기 필러는, 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 분리막, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/168 (2013.01)

(72) 발명자

김양섭

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

김용경

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

서동완

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

이정윤

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

최현선

경기도 수원시 영통구 삼성로 130 (매탄동)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재, 및

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함하고,

상기 코팅층은, (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위, 및 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 아크릴계 공중합체;

유기 필러; 및

무기 입자

를 포함하며,

상기 유기 필러는, 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 2

제1항에서,

상기 무기 입자 및 상기 유기 필러의 부피비는 40 : 1 내지 1 : 3 인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 3

제1항에서,

상기 아크릴계 공중합체:유기 필러 및 무기 입자의 중량비는 1:20 내지 1:40인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 4

제1항에서,

상기 유기 필러의 평균 입경은 0.1 μm 내지 0.5 μm 인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 5

제1항에서,

상기 무기 입자의 평균 입경은 0.3 μm 내지 0.7 μm 인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 6

제1항에서,

상기 유기 필러는 아크릴레이트계 화합물 및 이의 유도체, 디알릴 프탈레이트계 화합물 및 이의 유도체, 폴리이미드계 화합물 및 이의 유도체, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 화합물인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 7

제1항에서,

상기 무기 입자는 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 보헤마이트(boehmite) 또는 이들의 조합을 포함하는, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 8

제1항에서,

상기 제1 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 55 몰% 내지 95 몰%로 포함되며, 상기 제2 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 5 몰% 내지 45몰%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 9

제1항에서,

상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 0 내지 40 몰%로 포함되고, 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 0 내지 10 몰%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 10

제1항에서,

상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 80 몰% 내지 85 몰%로 포함되고, 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 10 내지 15 몰%로 포함되며, 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 5 내지 10 몰%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 11

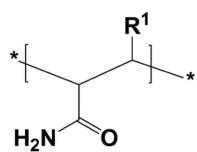
제1항에서,

상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위는 하기 화학식 1로 표시되고,

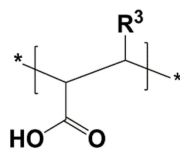
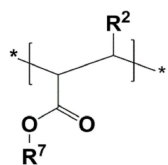
상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 하기 화학식 2, 화학식 3 및 이들의 조합 중 어느 하나로 표시되며,

상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 하기 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 이들의 조합 중 어느 하나로 표시되는, 리튬 이차 전지용 분리막:

[화학식 1]



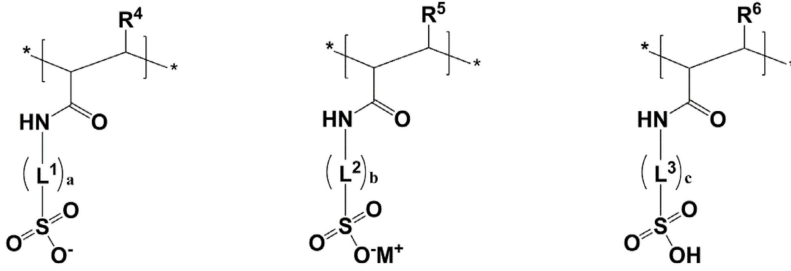
[화학식 2] [화학식 3]



[화학식 4]

[화학식 5]

[화학식 6]



상기 화학식 1 내지 화학식 6에서,

R¹ 내지 R⁶은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기이고,

R⁷은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이고,

L¹ 내지 L³은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로고리기이고,

a, b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수 중 하나이고,

M은 알칼리 금속이다.

청구항 12

제1항에서,

상기 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 350,000 내지 970,000인 리튬이차 전지용 분리막.

청구항 13

제1항에서,

상기 코팅층의 두께는 1 μ m 내지 5 μ m인 리튬 이차 전지용 분리막.

청구항 14

양극, 음극, 및, 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 제1항 내지 제13항 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] 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 노출되면, 분리막은 낮은 온도에서의 용융 특성으로 인해 기계적으로 수축되거나 손상을 입게 된다. 이 경우 양극과 음극이 서로 접촉하여 전지가 발화되는 현상이 일어나기도 한다. 이러한 문제를 극복하기 위해 분리막의 수축을 억제하고 전지의 안정성을 확보할 수 있는 기술이 필요하다.

[0003] 이와 관련하여 열적 저항이 큰 무기 입자를 접착성이 있는 유기 바인더와 혼합하여 분리막에 코팅함으로써, 분리막의 열적 저항성을 높이는 방법이 알려져 있다. 그러나 기존의 방법은 목적하는 접착력을 충분히 확보할 수 없고 다양한 크기와 형태를 지닌 분리막에 일괄적으로 적용하기 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 높은 내열성, 강한 접착력, 내전압 특성 및 내수분 특성을 갖는 리튬 이차 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 일 구현예에서는 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층을 포함하고, 상기 코팅층은, (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위, 및 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 아크릴계 공중합체; 유기 필러; 및 무기 입자를 포함하며, 상기 유기 필러는 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함되는 리튬 이차 전지용 분리막을 제공한다.

[0006] 다른 일 구현예에서는 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 위치하는 상기 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0007] 내열성과 접착력이 우수하고 내전압 특성 및 내수분 특성이 강화된 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0008] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0009] 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.

[0010] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '치환된'이란, 화합물 중의 수소 원자가 할로겐 원자(F, Br, Cl 또는 I), 히드록시기, 알콕시기, 니트로기, 시아노기, 아미노기, 아지도기, 아미디노기, 히드라지노기, 히드라조노기, 카르보닐기, 카르바밀기, 티올기, 에스테르기, 카르복실기나 그의 염, 술폰산기나 그의 염, 인산이나 그의 염, C1 내지 C20 알킬기, C2 내지 C20 알케닐기, C2 내지 C20 알킬닐기, C6 내지 C30 아릴기, C7 내지 C30 아릴알킬기, C1 내지 C4 알콕시기, C1 내지 C20 헤테로알킬기, C3 내지 C20 헤테로아릴알킬기, C3 내지 C30 사이클로알킬기, C3 내지 C15 사이클로알케닐기, C6 내지 C15 사이클로알킬닐기, C2 내지 C20 헤테로사이클로알킬기 및 이들의 조합에서 선택된 치환기로 치환된 것을 의미한다.

[0011] 또한, 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, '헤테로'란, N, O, S 및 P에서 선택된 헤테로 원자를 1 내지 3개 함유한 것을 의미한다.

[0012] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 다공성 기재, 그리고 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하는 코팅층을 포함한다.

[0013] 다공성 기재는 다수의 기공을 가지며 통상 전기화학소자에 사용되는 기재일 수 있다. 다공성 기재는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.

[0014] 다공성 기재는 일 예로 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀계 기재일 수 있고, 상기 폴리올레핀계 기재는 셋 다운 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 상기 폴리올레핀계 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막에서 선택될 수 있다. 또한, 상기 폴리올레핀계 수지는 올레핀

수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다.

- [0015] 다공성 기체는 약 1 μm 내지 40 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 예컨대 1 μm 내지 30 μm , 1 μm 내지 20 μm , 5 μm 내지 15 μm , 또는 10 μm 내지 15 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0016] 일 구현예에 따른 코팅층은 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위, 및 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 중 적어도 하나를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 아크릴계 공중합체; 유기 필러; 및 무기 입자를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위는, 구조단위 내에 아마이드 작용기(-NH₂)를 포함한다. 상기 -NH₂ 작용기는 다공성 기재 및 전극과의 접촉 특성을 향상시킬 수 있고, 무기 입자의 -OH 작용기와 수소 결합을 형성함으로써 코팅층 내에 무기 입자들을 더욱 견고하게 고정할 수 있으며, 이에 따라 분리막의 내열성을 강화시킬 수 있다.
- [0018] 상기 제2 구조단위에 포함되는 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는, 상기 유기 필러와 무기 입자를 다공성 기재 위에 고정하는 역할을 하는 동시에, 코팅층이 다공성 기재 및 전극에 잘 부착되도록 접착력을 제공할 수 있으며, 분리막의 내열성 및 통기도 향상에 기여할 수 있다. 또한 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는, 구조단위 내에 카르복실 작용기(-C(=O)O-)를 포함함으로써, 코팅 슬러리의 분산성 향상에 기여할 수 있다.
- [0019] 뿐만 아니라, 제2 구조단위에 포함되는 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는, 벌키한 작용기를 포함함으로써 이를 포함하는 공중합체의 이동도를 감소시켜 분리막의 내열성을 강화시킬 수 있다.
- [0020] 일 실시예에서 상기 아크릴계 공중합체는 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 제2 구조단위를 포함하는 2원 공중합체; (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, 그리고 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 제2 구조단위를 포함하는 2원 공중합체; 또는 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위, (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위, 및 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위를 포함하는 제2 구조단위를 포함하는 3원 공중합체일 수 있다.
- [0021] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막 상에 위치하는 코팅층은 전술한 아크릴계 공중합체와 함께 유기 필러 및 무기 입자를 포함함으로써, 내전압 특성이 강화될 수 있다.
- [0022] 특히, 무기 입자가 차지하는 부피 중 일부가 유기 필러로 대체됨에 따라 무기 입자의 비표면적으로 인한 수분 함량 증가가 억제됨으로써, 셀 수명 특성 향상에 기여할 수 있다.
- [0023] 일 예로 상기 무기 입자 및 상기 유기 필러의 부피비는 40 : 1 내지 1 : 3 일 수 있고, 구체적인 일 예로 4 : 1 내지 1 : 2 일 수 있으며, 예컨대 3 : 1 내지 1 : 1 일 수 있다.
- [0024] 상기 비율로 무기 입자가 유기 필러로 대체됨에 따라 무기 입자의 비표면적으로 인한 수분 함량 증가 억제 효과가 극대화될 수 있다.
- [0025] 한편, 상기 유기 필러는, 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 0.1 내지 50 중량%로 포함될 수 있다. 유기 필러의 함량이 상기 범위 내인 경우, 우수한 내열성을 확보할 수 있다.
- [0026] 일 예로 상기 유기 필러는, 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 1 내지 50 중량%, 3 내지 50 중량%, 또는 5 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [0027] 예컨대 상기 유기 필러는, 상기 유기 필러 및 상기 무기 입자의 총량에 대하여 5 중량%, 10 중량%, 20 중량%, 25 중량% 또는 50 중량%로 포함될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0028] 상기 코팅층은 상기 아크릴계 공중합체:유기 필러 및 무기 입자를 1:20 내지 1:40의 중량비로 포함할 수 있고, 총계는 1:25 내지 1:40, 더욱 좋게는 1:25 내지 1:35의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체와 무기 입자가 코팅층에 상기 범위로 포함될 경우, 분리막은 우수한 내열성 및 통기도 등을 나타낼 수 있다.
- [0029] 상기 유기 필러의 평균 입경은 0.1 μm 내지 0.5 μm 일 수 있고, 일 예로 0.1 μm 내지 0.3 μm , 예컨대 0.2 μm 내지 0.4 μm 일 수 있다.

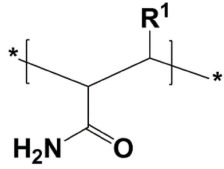
- [0030] 상기 범위 내의 평균 입경을 가지는 유기 필러를 사용할 경우 상기 코팅층에 우수한 강도를 부여하여 내열성이 우수한 분리막을 제공할 수 있다.
- [0031] 상기 유기 필러는 아크릴레이트계 화합물 및 이의 유도체, 디알릴 프탈레이트계 화합물 및 이의 유도체, 폴리이미드계 화합물 및 이의 유도체, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 유기 화합물일 수 있다.
- [0032] 상기 유기 필러는 구체적으로 다음과 같은 방법들을 통하여 얻어질 수 있다.
- [0033] 상기 아크릴레이트계 화합물을 유화제에 분산시킨 후, 여기에 미량의 황산구리 수용액을 첨가한 후, 여기에 레독스 중합 개시제를 첨가하여 유화 중합함으로써 상기 유기 필러를 얻을 수 있다.
- [0034] 또한 상기 디알릴 프탈레이트계 화합물을 수용성 중합 개시제의 존재 하에 중합함으로써 상기 유기 필러를 얻을 수 있다.
- [0035] 또한 소수성 폴리머로 이루어진 코어부와 친수성 폴리머로 이루어진 셸부로 구성된 에멀전 입자와, 알데히드계 화합물을 반응시킴으로써 상기 유기 필러를 얻을 수 있다. 이때 상기 소수성 폴리머는 20℃ 이상의 유리전이온도와 아세트아세틸기를 가지며, 상기 친수성 폴리머는 수분산 가능한 관능기를 가진다.
- [0036] 또한 친수성 용매에 분산시킨 폴리아믹산 미립자를 무수 초산, 피리딘 등에 의해 이미드화한 폴리이미드 미립자 분산액을 제조한 후, 상기 친수성 용매를 원심분리에 의해 제거한 후 나머지 부산물에 계면활성제 수용액을 첨가하여 물과 치환함으로써 유기 필러를 얻을 수 있다.
- [0037] 더욱 구체적으로 상기 유기 필러는 고도로 가교된 구조를 가질 수도 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에서 상기 유기 필러는 아크릴레이트계 또는 메타크릴레이트계 중합체나 공중합체인 고분자 물질일 수 있다. 이 경우 중합체나 공중합체의 단량체 비율을 조절함으로써 고분자의 유리 전이 온도를 조절할 수 있으며, 예컨대 유리전이온도가 30~90℃인 아크릴레이트(Acrylate)계나 메타크릴레이트계의 중합체나 공중합체가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0039] 상기 무기 입자는 온도 상승에 의해 분리막이 급격히 수축되거나 변형되는 것을 방지할 수 있다. 상기 무기 입자는 내열성을 개선할 수 있는 세라믹 물질일 수 있으며, 예를 들어, Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, GaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, SrTiO₃, BaTiO₃, Mg(OH)₂, 보헤마이트(boehmite) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 무기 입자는 구형, 판상, 큐빅(cubic)형, 또는 무정형일 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 입경은 0.3 μm 내지 0.7 μm일 수 있고, 일 예로 0.4 μm 내지 0.7 μm, 예컨대 0.5 μm 내지 0.7 μm일 수 있다.
- [0040] 상기 무기 입자의 평균 입경은 누적 분포 곡선(cumulative size-distribution curve)에서 부피비로 50%에서의 입자 크기(D₅₀)일 수 있다. 상기 범위의 평균 입경을 가지는 무기 입자를 사용함으로써 코팅층에 적절한 강도를 부여하여, 분리막의 내열성, 내구성 및 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0041] 상기 유기 필러 및 무기 입자는 코팅층에 대하여 50 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 일 구현예에서 상기 유기 필러 및 무기 입자는 코팅층에 대하여 70 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 예를 들어 80 중량% 내지 99 중량%, 85 중량% 내지 99 중량%, 90 중량% 내지 99 중량%, 또는 95 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다. 상기 유기 필러 및 무기 입자가 상기 범위로 포함될 경우 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 우수한 내열성, 내구성 및 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0042] 상기 제1 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 55 몰% 내지 95 몰%로 포함되며, 상기 제2 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 5 몰% 내지 45몰%로 포함될 수 있다.
- [0043] 일 실시예에서 상기 제1 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 75 몰% 내지 95 몰%, 예컨대 80 몰% 내지 95 몰%로 포함될 수 있다.
- [0044] 한편 상기 제2 구조단위 중 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 0 내지 40 몰%로 포함되고, 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 0 내지 10 몰%로 포함될 수 있다.
- [0045] 예컨대 상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 80 몰% 내지 85 몰%로 포함되고, 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 상기 아

크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 10 내지 15 몰%로 포함되며, 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 상기 아크릴계 공중합체 100 몰%에 대하여 5 내지 10 몰%로 포함될 수 있다.

[0046] 각 구조단위의 함량이 상기 범위 내인 경우, 분리막의 내열성 및 접착력이 더욱 향상될 수 있다.

[0047] 상기 (메타)아크릴아마이드로부터 유도되는 제1 구조단위는 예컨대 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[0048] [화학식 1]



[0049] 상기 화학식 1에서, R¹은 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기이다.

[0051] 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 예컨대 하기 화학식 2, 화학식 3 및 이들의 조합 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0052] [화학식 2] [화학식 3]



[0053] 상기 화학식 2 및 화학식 3에서, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기이고, R⁷은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C20 알킬기이다.

[0055] (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 (메타)아크릴산 알킬 에스테르, (메타)아크릴산 퍼플루오로알킬 에스테르 및 겔사슬에 관능기를 가지는 (메타)아크릴레이트로부터 유래될 수 있고, 예컨대 (메타)아크릴산 알킬 에스테르로부터 유래될 수 있다. 또한, 상기 (메타)아크릴산 알킬 에스테르 또는(메타)아크릴산 퍼플루오로알킬 에스테르의 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기의 탄소수는 구체적으로는 1 내지 20, 더욱 구체적으로는 1 내지 10일 수 있으며, 예컨대 1 내지 5일 수 있다.

[0056] 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기 또는 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 1 내지 5인(메타)아크릴산 알킬 에스테르의 구체예로서 아크릴산 메틸, 아크릴산 에틸, 아크릴산 n-프로필, 아크릴산 이소프로필, 아크릴산 n-부틸 및 아크릴산 t-부틸 등의 아크릴산 알킬 에스테르; 아크릴산-2-(퍼플루오로부틸) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로펜틸) 에틸 등의 아크릴산-2-(퍼플루오로알킬) 에틸; 메타크릴산 메틸, 메타크릴산 에틸, 메타크릴산 n-프로필, 메타크릴산 이소프로필, 메타크릴산 n-부틸 및 메타크릴산 t-부틸 등의 메타크릴산 알킬에스테르; 및 메타크릴산-2-(퍼플루오로부틸) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로펜틸) 에틸 메타크릴산-2-(퍼플루오로알킬) 에틸 등의 메타크릴산-2-(퍼플루오로알킬) 에틸;을 들 수 있다.

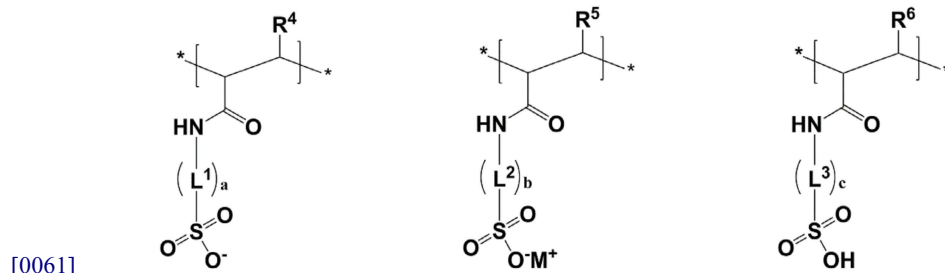
[0057] 기타 (메타)아크릴산 알킬 에스테르로서는 아크릴산 n-헥실, 아크릴산-2-에틸헥실, 아크릴산 노닐, 아크릴산 라우릴, 아크릴산 스테아릴, 아크릴산 사이클로헥실 및 아크릴산 이소보닐 등의 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기의 탄소수가 6 내지 18인 아크릴산 알킬 에스테르; 메타크릴산 n-헥실, 메타크릴산-2-에틸헥실, 메타크릴산 옥틸, 메타크릴산 이소데실, 메타크릴산 라우릴, 메타크릴산 트리데실, 메타크릴산 스테아릴 및 메타크릴산 사이클로헥실 등의 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기의 탄소수가 6 내지 18인 메타크릴산 알킬 에스테르; 아크릴산-2-(퍼플루오로헥실)에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로옥틸) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로노닐) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로데실) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로도데실) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로테트라데실) 에틸, 아크릴산-2-(퍼플루오로헥사데실) 에틸 등의 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 6 내지 18인 아크릴산-2-(퍼플루오로알킬) 에틸; 메타크릴산-2-(퍼플루오로헥실) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로옥틸) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로노닐) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로데실) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로도데실) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로테트라데실) 에틸, 메타크릴산-2-(퍼플루오로헥사데실) 에틸 등의 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 퍼플루오로알킬기의 탄소수가 6 내지 18인 메타크릴산-2-(퍼

플루오로알킬) 에틸;을 들 수 있다.

[0058] 일 예로 상기 (메타)아크릴산 또는 (메타)아크릴레이트로부터 유도되는 구조단위는 화학식 2로 표시되는 구조단위 및 화학식 3으로 표시되는 구조단위를 각각 포함하거나 함께 포함할 수 있고, 함께 포함하는 경우 상기 화학식 2로 표시되는 구조단위 및 상기 화학식 3으로 표시되는 구조단위는 10:1 내지 1:1, 총계는 6:1 내지 1:1, 더욱 좋게는 3:1 내지 1:1의 몰 비율로 포함될 수 있다.

[0059] 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 (메타)아크릴아미도술폰네이트로부터 유도되는 구조단위일 수 있고, 상기 (메타)아크릴아미도술폰네이트는 (메타)아크릴아미도술폰산의 짝염기, (메타)아크릴아미도술폰산염, 또는 이들의 유도체일 수 있다. 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 (메타)아크릴아미도술폰네이트로부터 유도되는 구조단위는 예를 들어 하기 화학식 4, 화학식 5, 화학식 6 및 이들의 조합 중 어느 하나로 표시될 수 있다.

[0060] [화학식 4] [화학식 5] [화학식 6]



[0062] 상기 화학식 4 내지 화학식 6에서, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기이고, L^1 , L^2 , 및 L^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로고리기이고, a, b 및 c는 각각 독립적으로 0 내지 2의 정수이고, M은 알칼리 금속이며, 상기 알칼리 금속은 예를 들어 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 또는 세슘일 수 있다.

[0063] 일 예로, 상기 화학식 4 내지 화학식 6에서 L^1 , L^2 , 및 L^3 은 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이고, a, b 및 c는 각각 1일 수 있다.

[0064] 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 및 그 염으로부터 유도되는 구조단위는 상기 화학식 4로 표시되는 구조단위, 화학식 5로 표시되는 구조단위, 및 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 각각 포함하거나 두 종류 이상을 함께 포함할 수도 있다. 일 예로 상기 화학식 5로 표시되는 구조단위를 포함할 수 있고, 다른 예로 상기 화학식 5로 표시되는 구조단위 및 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 함께 포함할 수 있다.

[0065] 상기 화학식 5로 표시되는 구조단위 및 화학식 6으로 표시되는 구조단위를 함께 포함하는 경우 상기 화학식 5로 표시되는 구조단위 및 상기 화학식 6으로 표시되는 구조단위는 10:1 내지 1:2, 총계는 5:1 내지 1:1, 더욱 좋게는 3:1 내지 1:1의 몰 비율로 포함될 수 있다.

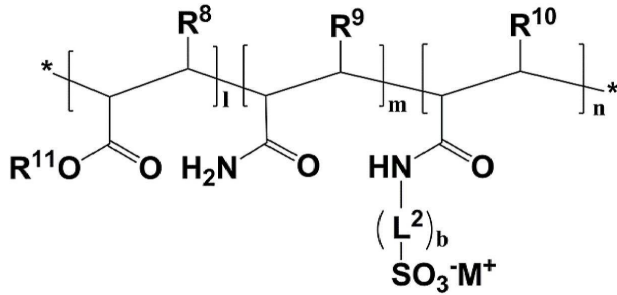
[0066] 상기 (메타)아크릴아미도술폰산 또는 그 염으로부터 유도되는 구조단위 내 술폰네이트기는 예를 들어, 비닐 술폰산, 알릴 술폰산, 스티렌 술폰산, 아네톨 술폰산, 아크릴아미도알칸 술폰산, 술폰알킬 (메타)아크릴레이트, 또는 이들의 염에서 유도된 작용기일 수 있다.

[0067] 여기서 알칸은 C1 내지 C20 알칸, C1 내지 C10 알칸, 또는 C1 내지 C6 알칸일 수 있고, 상기 알킬은 C1 내지 C20 알킬, C1 내지 C10 알킬, 또는 C1 내지 C6 알킬일 수 있다. 상기 염은 전술한 술폰산과 적절한 이온에 의해 구성되는 염을 의미한다. 상기 이온은 예를 들어 알칼리 금속 이온일 수 있고, 이 경우 상기 염은 술폰산 알칼리 금속염일 수 있다.

[0068] 상기 아크릴아미도알칸 술폰산은 예를 들어 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산일 수 있고, 상기 술폰알킬 (메타)아크릴레이트는 예를 들어 2-술폰에틸 (메타)아크릴레이트, 3-술폰프로필 (메타)아크릴레이트 등일 수 있다.

[0069] 상기 아크릴계 공중합체는 일 예로 하기 화학식 7로 표시될 수 있다.

[0070] [화학식 7]



[0071]

[0072]

상기 화학식 7에서, R⁸ 내지 R¹⁰은 각각 독립적으로 수소 또는 메틸기이고, R¹¹은 수소 또는 C1 내지 C6 알킬기이고, L²는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C20 아릴렌기, 또는 치환 또는 비치환된 C3 내지 C20 헤테로고리기이고, b는 0 내지 2의 정수 중 하나이고, M은 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 또는 세슘 등의 알칼리 금속이고, l, m 및 n은 각 단위의 몰 비율을 의미한다.

[0073]

일 예로, 상기 화학식 7에서 l+m+n=1일 수 있다. 또한 일 예로, 0.05 ≤ (l+n) ≤ 0.45, 0.55 ≤ m ≤ 0.95일 수 있고, 구체적으로 0 ≤ l ≤ 0.4, 및 0 ≤ n ≤ 0.1일 수 있으며, 예를 들어 0.9 ≤ m ≤ 0.95, 0 ≤ l ≤ 0.05, 및 0 ≤ n ≤ 0.05일 수 있다.

[0074]

일 예로, 상기 화학식 7에서, L²는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬렌기이고, b는 1일 수 있다.

[0075]

상기 아크릴계 공중합체에서 알칼리 금속 (M⁺)이 치환된 정도는 (메타)아크릴아미도술포산 구조단위의 몰비율, 즉 n에 대하여 0.5 내지 1.0일 수 있고, 예를 들어 0.6 내지 0.9 또는 0.7 내지 0.9일 수 있다. 상기 알칼리 금속의 치환된 정도가 상기 범위를 만족할 경우, 상기 아크릴계 공중합체 및 이를 포함하는 분리막은 우수한 접착력 및 내열성, 내산화성을 나타낼 수 있다.

[0076]

상기 아크릴계 공중합체는 전술한 단위들 이외에 다른 단위를 더 포함할 수도 있다. 예를 들어 상기 아크릴계 공중합체는 알킬(메타)아크릴레이트로부터 유도된 단위, 디엔계로부터 유도된 단위, 스티렌계로부터 유도된 단위, 에스테르기 함유 단위, 카보네이트기 함유 단위, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.

[0077]

상기 아크릴계 공중합체는 상기 단위들이 교대로 분포되는 교대 중합체, 임의로 분포되는 랜덤 중합체, 또는 일부 구조 단위가 그래프트 되는 그래프트 중합체 등 다양한 형태일 수 있다.

[0078]

상기 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 350,000 내지 970,000일 수 있고, 예컨대 450,000 내지 970,000, 또는 450,000 내지 700,000일 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 만족할 경우 상기 아크릴계 공중합체 및 이를 포함하는 분리막은 우수한 접착력과 내열성 및 통기도를 발휘할 수 있다. 상기 중량 평균 분자량은 겔투과 크로마토그래피를 사용하여 측정된 폴리스티렌 환산 평균 분자량일 수 있다.

[0079]

상기 아크릴계 공중합체는 유화중합, 현탁중합, 괴상중합, 용액중합, 또는 벌크중합 등 공지된 다양한 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0080]

한편, 코팅층은 상기 아크릴계 공중합체 이외에, 개시제 및 용매를 포함할 수 있다.

[0081]

상기 개시제는 예컨대 광 개시제, 열 개시제 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 광 개시제는 자외선 등을 이용한 광 중합에 의해 경화시킬 경우 사용될 수 있다.

[0082]

상기 광 개시제의 예로는, 디에톡시아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 벤질디메틸케탈, 1-하이드록시사이클로헥실-페닐케톤, 2-메틸-2-모르핀(4-티오메틸페닐)프로판-1-온 등의 아세토페논류; 벤조인메틸 에테르, 벤조인에틸에테르, 벤조인이소프로필에테르, 벤조인이소부틸에테르 등의 벤조인에테르류; 벤조페논, o-벤조일안식향산메틸, 4-페닐벤조페논, 4-벤조일-4'-메틸디페닐아황산, 4-벤조일-N,N-디메틸-N-[2-(1-옥소-2-프로페닐옥시)에틸] 벤젠메타나미늄블로미드, (4-벤조일벤질)트리메틸암모늄클로라이드 등의 벤조페논류; 2,4-디에틸티옥산톤, 1-클로로-4-디클로로티옥산톤 등의 티옥산톤류; 2,4,6-트리메틸벤조일디페닐벤조일옥사이드 등을 들 수 있고, 이들을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0083] 상기 열 개시제는 열 중합에 의해 경화시킬 경우 사용될 수 있다. 상기 열 개시제로는 디아실퍼옥사이드류, 퍼옥시케탈류, 케톤 퍼옥사이드류, 하이드로퍼옥사이드류, 디알킬퍼옥사이드류, 퍼옥시에스테르류, 퍼옥시디카보네이트류 등의 유기 과산화물 유리 라디칼 개시제를 사용할 수 있고, 예를 들면, 라우로일 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, 사이클로헥산은 퍼옥사이드, 1,1-비스(t-부틸퍼옥시)-3,3,5-트리메틸사이클로헥산, t-부틸하이드로 퍼옥사이드 등을 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0084] 상기 용매는 전술한 아크릴계 중합체, 전술한 필러 및 개시제를 용해 또는 분산시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않으며, 예컨대 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올과 같은 알코올, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 테트라메틸우레아, 트리에틸포스페이트, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸셀폭시드, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 사이클로헥산은 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0085] 상기 경화는 광 경화, 열 경화 또는 이들 조합의 방법으로 수행될 수 있다. 상기 광 경화는 예컨대 150 nm 내지 170 nm의 자외선(UV)을 5초 내지 60초 동안 조사하여 수행할 수 있다.
- [0086] 상기 열 경화는 예컨대 60℃ 내지 120℃의 온도에서 1 시간 내지 36 시간 동안, 예를 들어, 80℃ 내지 100℃의 온도에서 10 시간 내지 24 시간 동안의 조건으로 수행할 수 있다.
- [0087] 코팅층은 약 1 μm 내지 5 μm의 두께를 가질 수 있으며, 예컨대 1.5 μm 내지 3 μm의 두께를 가질 수 있다.
- [0088] 다공성 기재의 두께에 대한 코팅층의 두께의 비율은 0.05 내지 0.5일 수 있고, 예를 들어 0.05 내지 0.4, 또는 0.05 내지 0.3, 또는 0.1 내지 0.2일 수 있다. 이 경우 다공성 기재와 코팅층을 포함하는 분리막은 우수한 통기도와 내열성 및 접착력 등을 나타낼 수 있다.
- [0089] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 우수한 내열성을 가진다. 구체적으로, 분리막은 고온에서의 수축률이 10% 미만, 또는 5% 이하일 수 있다. 예를 들어, 분리막을 150℃에서 60분 동안 방치한 후 측정된 분리막의 종방향 및 횡방향으로의 수축률은 각각 5% 이하, 또는 10% 미만일 수 있다.
- [0090] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 분리막은 우수한 통기도를 나타낼 수 있고, 단위 두께당 160 sec/100cc · 1 μm 미만, 예를 들어 150 sec/100cc · 1 μm 이하, 또는 140 sec/100cc · 1 μm 이하의 통기도 값을 가질 수 있다. 여기서 통기도는 100cc의 공기가 상기 분리막의 단위 두께를 투과하는데 걸리는 시간(초)을 의미한다. 단위 두께당 통기도는 분리막 전체 두께에 대해 통기도를 측정한 후, 두께로 나누어 구할 수 있다.
- [0091] 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 형성용 조성물을 도포한 후 건조하여 형성될 수 있다.
- [0092] 상기 코팅층 형성용 조성물은 전술한 아크릴계 공중합체, 유기 필러, 무기 입자, 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 아크릴계 공중합체 및 상기 무기입자를 용해 또는 분산시킬 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 일 구현예에서 상기 용매는 물, 알코올, 또는 이들의 조합을 포함하는 수계 용매일 수 있으며, 이 경우 친환경적이라는 장점이 있다.
- [0093] 상기 도포는 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 다이 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅, 잉크젯 인쇄 등에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 상기 건조는 예컨대 자연 건조, 온풍, 열풍 또는 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 원격외선, 전자선 등의 조사에 의한 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 건조 공정은 예를 들어 25℃ 내지 120℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0095] 리튬 이차 전지용 분리막은 전술한 방법 외에, 라미네이션, 공압출 등의 방법으로 제조될 수도 있다.
- [0096] 이하 전술한 리튬 이차 전지용 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 설명한다.
- [0097] 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.
- [0098] 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.

- [0099] 양극(114)은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전체를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 양극 집전체로는 알루미늄, 니켈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0101] 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 인산 화물 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.
- [0102] 상기 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, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0103] 상기 도전체는 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.
- [0104] 음극(112)은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0105] 상기 음극 집전체로는 구리, 금, 니켈, 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0106] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전체를 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.
- [0107] 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, 메조페이스 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.
- [0108] 음극(112)에 사용되는 바인더와 도전체의 종류는 전술한 양극(114)에서 사용되는 바인더와 도전체와 같을 수 있다.
- [0109] 양극(114)과 음극(112)은 각각의 활물질 및 바인더와 선택적으로 도전체를 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.
- [0110] 상기 전해액은 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0111] 상기 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 유기 용매로는 에텐대 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카

보네이트, 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.

[0112] 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.

[0113] 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 , $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)(x \text{ 및 } y \text{는 자연수임})$, LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 이들의 조합을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0114] 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.

[0115] 이하, 실시예를 통하여 상술한 본 발명의 측면들을 더욱 상세하게 설명한다. 다만, 하기의 실시예는 단지 설명의 목적을 위한 것이며 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0116] **합성예: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0117] **합성예 1:**

[0118] 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 반복한 한다.

[0119] 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.

[0120] 이 같은 방법으로 폴리(아크릴산-co-아크릴아마이드-co-2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산)나트륨 염을 제조하였다. 아크릴산, 아크릴아마이드, 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산의 몰 비는 10:85:5이다. 반응액 (반응 생성물)을 10 mL 정도 덜어 비휘발 성분을 측정된 결과, 9.5 % (이론치: 10 %)였다.

[0121] **실시예: 리튬 이차 전지용 분리막의 제조**

[0122] **실시예 1**

[0123] 합성예 1에서 제조한 아크릴계 공중합체(증류수에서 10 중량%), 비즈밀을 이용해 25°C에서 30분 동안 밀링하고 분산시킨 무기 입자(Boehmite, 0.65 μm) 및 가교된 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Nippon Shokubai, 0.3 μm)를 95:5의 중량비로 물 용매에 투입한 후 교반시켜 아크릴계 공중합체: 무기 입자 및 PMMA의 중량비가 1:30인 유/무기 분산액을 제조하였다. 여기에 전체 고형분이 25 중량%가 되도록 물을 첨가하여 내열층 형성용 조성물을 제조하였다. 이를 8 μm 두께의 폴리에틸렌 다공성 기재(SK社, 통기도: 120 sec/100cc, 찌름강도: 480kgf) 상에 바코팅 방식으로 2 μm 의 두께로 코팅한 다음, 70°C에서 10분 동안 건조하여 리튬 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0124] **실시예 2**

[0125] 무기 입자 및 유기 필러를 90 : 10의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지

용 분리막을 제조하였다.

[0126] 실시예 3

[0127] 무기 입자 및 유기 필러를 80 : 20의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0128] 실시예 4

[0129] 무기 입자 및 유기 필러를 75 : 25의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0130] 실시예 5

[0131] 무기 입자 및 유기 필러를 50 : 50의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0132] 비교예 1

[0133] 비즈밀을 이용해 25℃에서 30분 동안 밀링하고 분산시킨 무기 입자(Boehmite 0.65 μm) 를 100% 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0134] 비교예 2

[0135] 무기 입자 및 유기 필러를 40 : 60의 중량비로 투입한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0136] 비교예 3

[0137] 합성예 1에서 제조한 아크릴계 공중합체 대신에 폴리비닐알코올(PVA, 중량 평균 분자량 300,000)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0138] 비교예 4

[0139] 합성예 1에서 제조한 아크릴계 공중합체 대신에 폴리비닐피롤리돈(PVP, 중량 평균 분자량 280,000)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0140] 비교예 5

[0141] 합성예 1에서 제조한 아크릴계 공중합체 대신에 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC, 중량 평균 분자량 320,000)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0142] 비교예 6 내지 8

[0143] 표 2에 기재된 것과 같은 조성의 아크릴계 공중합체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 분리막을 제조하였다.

[0144] 평가예

[0145] 평가예 1: 기재 접착력

[0146] 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 8에서 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 속도는 10 mm/min로 하고, 3회 측정하여 박리 시작 후 40mm 박리하는데 필요한 힘의 평균값을 취하였다. 박리 강도를 측정된 결과를 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.

[0147] 평가예 2: 수분 특성 평가

[0148] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 8에서 제조한 분리막의 수분도 측정을 실시하였고 이의 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 여기서, 상기 수분도는 (Karl-Fischer) 측정방법에 따라 측정하였다.

[0149] 수분도가 300 ppm 내지 450 ppm 범위 내인 경우 셀 수명 개선 효과가 극대화 될 수 있다.

[0150] 평가예 3: 내전압 특성 평가

[0151] 실시예 1 내지 5, 비교예 1 및 2에서 제조한 분리막에 대하여 분리막의 절연성(Breakdown voltage, BDV)을 측정하였고, 이의 결과를 하기 표 1에 나타내었다. BDV는 분리막을 SUS 플레이트(plate) 사이에 놓고 KIKISUI사 TOS5301을 사용하여 AC 모드로 전류는 0.3mA로 고정하고 전압은 0.3Kv까지 8sec의 승압 속도로 높여주면서 승압이 멈추는(과단, short) 지점의 전압을 측정하였다. 다공성 기재의 BDV는 1,157kV 였다.

[0152] **평가예 4: 열수축률**

[0153] 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1 내지 8의 리튬 이차 전지용 분리막을 8 cm x 8 cm의 크기로 잘라내어 샘플을 준비한다. 상기 샘플의 표면에 5 cm x 5 cm 크기의 사각형을 그린 후 종이 또는 알루미늄 가루 사이에 끼우고, 오븐에서 150℃에서 1시간 동안 방치한 후 샘플을 꺼내어 그려 놓았던 사각형의 변의 치수를 측정하여, 횡방향(MD)과 종방향(TD) 각각의 수축률을 계산한다. 그 결과를 아래 표 1 및 표 2에 나타내었다.

표 1

[0154]	아크릴계 공중합체	공 무기 입자: 유기 필러	코팅 (μm)	두께	접착력 (gf)	수분도 (ppm)	BDV(kV)	열수축 150℃, 1hr (MD/TD)(%)
실시예 1	합성예 1	95:5	2.0	9.7	425	1,245	4/3	
실시예 2	합성예 1	90:10	2.0	10.4	399	1,297	3/2	
실시예 3	합성예 1	80:20	2.0	13.7	371	1,314	3/4	
실시예 4	합성예 1	75:25	2.0	15.5	353	1,359	4/3	
실시예 5	합성예 1	50:50	2.0	20.3	312	1,494	4/4	
비교예 1	합성예 1	100:0 (무기 입자 단독)	2.0	8.7	434	1,217	2/3	
비교예 2	합성예 1	40:60	2.0	7.2	276	1,496	45/55	

[0155] (아크릴계 공중합체 : 무기입자 및 유기필러 = 1:30 중량비)

[0156] 상기 표 1을 참고하면, 특정 구조 단위를 포함하는 아크릴계 공중합체와 함께 무기 입자 및 유기 필러를 포함하고, 유기 필러의 함량이 특정 범위 내에서 증가함에 따라 우수한 수분 특성, 내전압 특성을 나타내었고, 특히 150℃에서 10% 미만의 수축률을 나타내어, 뛰어난 내열도와 접착 특성을 구현할 수 있음을 확인할 수 있다.

표 2

[0157]	바인더 (구조단위의 몰%)	기재 접착력 (gf)	수분도 (ppm)	열수축률 150℃, 1hr (MD/TD)(%)
실시예 2	합성예 1의 아크릴계 공중합체	10.4	399	3/2
비교예 3	폴리비닐알코올(PVA(100))	8.1	432	9/10
비교예 4	폴리비닐피롤리돈(PVP(100))	7.8	446	15/13
비교예 5	카르복시메틸 셀룰로오스(CMC(100))	7.3	481	11/11
비교예 6	AA(20)/CMC(80)	8.2	497	10/11
비교예 7	AA(40)/CMC(20)/VP(40)	8.6	458	12/9
비교예 8	AA(100)	9.5	423	16/14

[0158] 상기 표 2를 참고하면, 실시예에서 제조한 분리막은 특정 구조 단위를 포함하는 아크릴계 공중합체를 포함함으로써, 우수한 기재 접착력 수분 특성 및 내열성을 나타냄을 확인할 수 있다.

[0160] 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

- [0161] 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극

- 113: 세퍼레이터
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

도면1

