



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0107550
(43) 공개일자 2013년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0029427
(22) 출원일자 2012년03월22일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(72) 발명자
여정욱
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
김인
경기 용인시 기흥구 공세동 428-5
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

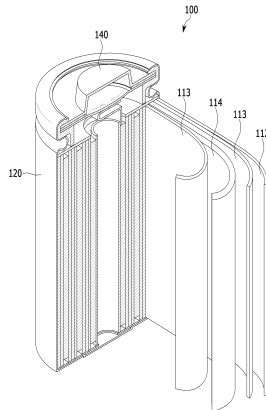
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터 및 리튬 이차 전지**

(57) 요약

다공성 기재; 및 무기 화합물, 바인더 중합체, 및 유기 결합제를 포함하는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터 및 상기 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 상기 리튬 이차 전지는 안전성 특성이 우수하고, 제조 원가를 절감할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

박삼진

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

최귀석

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

다공성 기재; 및
무기 화합물, 바인더 중합체, 및 유무기 결합체를 포함하는 코팅층
을 포함하는 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 코팅층은 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 무기 화합물 70 중량부 이하를 포함하는
세퍼레이터.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 무기 화합물은 1nm 내지 1000nm의 평균 입경을 갖는 입자인
세퍼레이터.

청구항 4

제3항에 있어서,
상기 무기 화합물의 입자는 상기 바인더 중합체의 표면에 연속적 또는 불연속적으로 코팅된
세퍼레이터.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 무기 화합물은 금속 산화물, 준금속 산화물 및 금속 불화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하
는
세퍼레이터.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 유무기 결합체가 실란계 화합물인
세퍼레이터.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 유무기 결합체가 실란커플링제의 가수분해물인
세퍼레이터.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 실란커플링제가 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 비닐기, 글리시독시기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택

된 하나 이상을 포함하는

세퍼레이터

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 실란커플링제가 비닐알킬알콕시실란, 에폭시알킬알콕시실란, 아미노알킬알콕시실란, 메르캅토알킬알콕시실란, 할로젠화 알킬알콕시실란, 비닐할로실란, 알킬아실옥시실란, 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함하는

세퍼레이터.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 유무기 결합제 0.05 내지 5 중량부 포함하는

세퍼레이터.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 바인더 중합체는 가교성 관능기를 포함하는

세퍼레이터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 가교성 관능기는 히드록시기, 글리시딜기, 아미노기, N-메틸올기, 비닐기, 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함하는

세퍼레이터.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 바인더 중합체는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설포닐화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 및 디아세틸셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는

세퍼레이터.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 바인더 중합체는 0.01 μ m 내지 0.5 μ m의 입경을 갖는 입자인

세퍼레이터.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 상기 바인더 중합체의 에멀전 용액에 상기 무기 화합물의 입자 및 상기 유무기 결합제를 혼합한

조성물을 도포하여 형성한
세퍼레이터.

청구항 16

제1항에 있어서,
상기 다공성 기재는 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴로니트릴 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함하는
세퍼레이터.

청구항 17

제1항에 있어서,
상기 세퍼레이터의 코팅층은 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 형성된
세퍼레이터.

청구항 18

양극 활물질을 포함하는 양극;
음극 활물질을 포함하는 음극;
비수 전해액; 및
상기 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 세퍼레이터
를 포함하는 리튬 이차 전지.

명세서

기술분야

[0001] 세퍼레이터 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래의 비수계 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 전기절연성의 다공질 필름으로 이루어진 세퍼레이터가 개재되어 있으며, 상기 필름의 공극내에는 리튬 염이 용해된 전해액이 함침해 있다. 이러한 비수계 리튬 이차전지는 고용량 및 고에너지 밀도의 우수한 특성을 가지고 있다. 하지만, 충방전 사이클에 의해 양극 및 음극이 수축과 팽창을 반복하게 되면, 세퍼레이터 또는 전해액이 양극 및 음극과 반응하여 쉽게 열화 되고, 전지 내외에서는 단락이 일어나게 되며, 전지 온도가 급격하게 상승하는 문제점이 발생하게 된다. 이와 같이 전지 온도가 오르면, 세퍼레이터가 용융되어 급격히 수축하거나 파손됨으로써 다시 단락되어 쇼트가 일어난다.

[0003] 이를 방지하기 위하여 종래의 세퍼레이터는 셧다운(shutdown) 특성, 취급성 및 가격면에서 우수한 폴리에틸렌으로 이루어진 다공질 필름이 널리 사용되어 왔다. 여기에서, 셧다운(shutdown)이란 과충전이나 외부 또는 내부 단락 등으로 인해 전지 온도가 올라, 세퍼레이터의 일부가 용융되어 공극이 폐쇄되고 전류가 차단되는 것을 말한다.

[0004] 또한, 비수계 리튬 이차전지의 안전성을 개선하기 위하여 세퍼레이터 등 전극 재료의 내열성 향상이 시도되고 있으며, 특히 전지 내부에서 세퍼레이터가 급격히 수축하거나 파손되는 경우에도 안전성을 확보할 수 있는 것을 얻기 위한 시도가 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는 리튬 이차전지의 안전성 향상을 목적으로, 세퍼레이터의 내열성을 개선시키는 방법을 제공하고, 또한 세퍼레이터의 제조 원가를 저감하여 리튬 이차전지의 제조 원가를 절감할 수 있는 방법을 제공한

다.

과제의 해결 수단

- [0006] 본 발명의 일 구현예에서, 다공성 기재; 및 무기 화합물, 바인더 중합체, 및 유무기 결합체를 포함하는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터를 제공한다.
- [0007] 상기 코팅층은 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 무기 화합물 약 70 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [0008] 상기 무기 화합물은 약 1nm 내지 약 1000nm의 평균 입경을 갖는 입자일 수 있다.
- [0009] 상기 무기 화합물의 입자는 상기 바인더 중합체의 표면에 연속적 또는 불연속적으로 코팅될 수 있다.
- [0010] 상기 무기 화합물은 금속 산화물, 준금속 산화물 및 금속 불화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0011] 상기 유무기 결합체가 실란계 화합물일 수 있다.
- [0012] 상기 유무기 결합체가 실란커플링제의 가수분해물일 수 있다.
- [0013] 상기 실란커플링제가 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 비닐기, 글리시독시기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0014] 상기 실란커플링제가 비닐알킬알콕시실란, 에폭시알킬알콕시실란, 아미노알킬알콕시실란, 메르캅토알킬알콕시실란, 할로젠화 알킬알콕시실란, 비닐할로실란, 알킬아실옥시실란, 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] 상기 코팅층은 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 유무기 결합체 약 0.05 내지 약 5 중량부 포함할 수 있다.
- [0016] 상기 바인더 중합체는 가교성 관능기를 포함할 수 있다.
- [0017] 상기 가교성 관능기는 히드록시기, 글리시딜기, 아미노기, N-메틸올기, 비닐기, 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 바인더 중합체는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설포닐폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 및 디아세틸셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0019] 상기 바인더 중합체는 약 0.01 μ m 내지 약 0.5 μ m의 입경을 갖는 입자일 수 있다.
- [0020] 상기 코팅층은 상기 바인더 중합체의 에멀전 용액에 상기 무기 화합물의 입자 및 상기 유무기 결합체를 혼합한 조성물을 도포하여 형성할 수 있다.
- [0021] 상기 다공성 기재는 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리아크릴로니트릴 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 세퍼레이터의 코팅층은 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 구현예에서, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 비수 전해액; 및 상기 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 상기 리튬 이차 전지는 안전성 특성이 우수하고, 제조 원가를 절감할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이차 전지 구조를 개략적

으로 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 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.
- [0027] 본 발명의 일 구현예에서, 다공성 기재; 및 무기 화합물, 바인더 중합체, 및 유무기 결합체를 포함하는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터를 제공한다.
- [0028] 상기 유무기 결합체는 상기 무기 화합물 및 바인더 중합체와 화학적 결합을 형성할 수 있어 상기 무기 화합물과 유기 화합물을 입자 상태로 복합화 처리될 수 있다. 이와 같이 상기 무기 화합물과 바인더 중합체가 상기 유무기 결합체로 복합화 처리되면 상기 바인더 중합체의 표면에 상기 무기 화합물의 코팅층이 형성될 수 있다. 상기 무기 화합물의 표면 코팅층은 연속적이거나 불연속적일 수 있다.
- [0029] 상기 무기 화합물은 표면에 히드록시기 등이 존재할 수 있는 친수성(hydrophilic) 입자일 수 있다. 이러한 친수성 입자로서의 무기 화합물은 바인더 중합체 또는 유무기 결합체에 대한 반응성이 보다 높을 수 있다. 또한, 상기 무기 화합물은 비정질상(amorphous phase)을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 무기 화합물은 금속산화물 및 준금속산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 무기입자는 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 및 불화 마그네슘으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상 일 수 있다. 또한 상기 군이 아니더라도 리튬 이차전지 내에서 전기화학적으로 안정한 것이라면 사용할 수 있다.
- [0031] 상기 무기 화합물은 전술한 바와 같이 입자 형태로 상기 바인더 중합체와 혼합될 수 있고, 예를 들면, 상기 무기 화합물의 입자는 예를 들면 평균 입경이 약 1nm 내지 약 1000nm 인 것을 사용할 수 있다. 다른 예를 들어, 상기 무기 화합물의 평균 입경은 약 1nm 내지 약 100nm일 수 있다. 또 다른 예를 들어, 상기 무기입자의 평균 입경은 약 10nm 내지 약 100nm일 수 있다. 상기 범위의 크기를 갖는 무기 화합물을 사용하여 상기 세퍼레이터 코팅층에 적절한 강도를 부여할 수 있다.
- [0032] 상기 무기 화합물은 콜로이드 상태로 사용될 수 있다. 상기 콜로이드 상태의 무기 화합물은 산성, 중성 또는 알칼리성을 가질 수 있으나, 예를 들어, pH 약 8.5 내지 약 10.5일 수 있다. 상기 pH 범위 내의 콜로이드 용액에 포함된 무기 화합물 입자를 사용하여 무기 화합물의 입자간 응집 및 겔화를 방지하면서 저장 안정성을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0033] 상기 코팅층은 상기 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 무기 화합물 약 70 중량부 이하 포함할 수 있고, 구체적으로 약 0.2 내지 약 50 중량부 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로, 약 0.6 내지 약 30 중량부 이하 포함할 수 있다. 상기 코팅층은 무기 화합물을 포함하여 코팅층에 상기 코팅층을 형성한 세퍼레이터에 적절한 강도와 내열성을 부여할 수 있고, 이에 따라 상기 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차전지의 안전성을 향상시킨다. 또한, 상기 무기 화합물은 유무기 결합체를 매개로 상기 바인더 중합체의 표면에 연결되어 비교적 균일하게 존재하여, 상기 세퍼레이터의 코팅층 내에 고르게 안정적으로 분산되어 존재할 수 있기 때문에 높은 함량으로 사용되지 않을 수 있다는 잇점이 있다.
- [0034] 상기 유무기 결합체는 실란계 화합물일 수 있다. 상기 유무기 결합체는 실란커플링제의 가수분해물일 수 있다. 상기 실란 커플링제는 가수 분해성 작용기를 가지는 유기실리콘화합물일 수 있다. 상기 가수 분해성 작용기는 가수분해 후에 실리카 등의 무기입자와 결합할 수 있는 작용기이다. 예를 들어, 상기 실란커플링제는 알콕시기, 할로젠기, 아미노기, 비닐기, 글리시독시기 및 수산기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 유무기 결합체의 구체적인 예를 들면, 비닐트리스(β -메톡시에톡시)실란, γ -메타크릴로키시프로필트리메톡시실란 등의 비닐알킬알콕시실란; γ -글리시독시프로필트리메톡시실란, β -(3,4-에폭시사이클로헥실)에틸트리메톡시실란, γ -글리시독시프로필메틸디에톡시실란 등의 에폭시알킬알콕시실란; γ -아미노프로필트리메톡시실란 등의 아미노알킬알콕시실란; γ -메르캅토프로필트리메톡시실란 등의 메르캅토프로필알콕시실란; γ -클로로프로필트리메톡시실란 등의 할로젠화 알킬알콕시실란; 비닐트리클로로실란 등의 비닐할로실란; 메틸트리아세톡시실란 등의 알킬아실옥시실란; 등을 들 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 실란커플링제라면 모두 가능하다.

- [0036] 상기 유무기 결합체는 또한 유기 결합성 관능기를 포함한다. 상기 유기 결합성 관능기는 후술되는 바인더 중합체에 포함된 가교성 관능기와 반응성을 갖는다.
- [0037] 상기 유기 결합성 관능기를 포함하는 유무기 결합체는 전술한 가수분해성기 중 일부가 유기 결합성 관능기로서 작용하는 경우와, 그렇지 않은 경우 상기 예시된 가수분해성기기를 가지는 유기 구조 화합물에 상기 유기 결합성 관능기를 추가로 도입한 것을 사용할 수도 있다.
- [0038] 상기 유무기 결합체는 유기 결합성 관능기를 통하여 상기 바인더 중합체와 결합할 수 있다. 전술한 바와 같이, 상기 유무기 결합체를 매개로 상기 무기 화합물과 상기 바인더 중합체가 유기적으로 연결되어 상기 코팅층을 형성하게 된다. 그 결과, 상기 코팅층은 무기 화합물의 함량이 적은 경우에도 내열성이 우수해질 수 있게 되고, 상기 코팅층 표면에 노출된 바인더 중합체의 표면적이 증가되어 전극 극판과의 접촉성을 향상시킬 수 있다. 상기 유무기 결합체는 상기 바인더 중합체 100 중량부 대비하여 상기 유무기 결합체 약 0.05 내지 5 중량부 포함할 수 있고, 구체적으로 약 0.3 내지 2 중량부 포함할 수 있다. 상기 유무기 결합체의 함량이 0.05 중량부 미만일 경우 상기 바인더 중합체와 무기 화합물의 결합이 불충분하여 충분한 내열성을 얻을 수 없다. 또한 상기 유무기 결합체의 함량이 5 중량부 이상일 경우 미반응된 유무기 결합체가 다량 잔존하여 리튬 이차전지의 특성을 저하시킬 수 있다. 상기 코팅층은 상기 함량 범위로 유무기 결합체를 포함하여 전술한 바와 같이 무기 화합물과 바인더 중합체를 적절히 결합하여 전술한 잇점을 구현할 수 있고, 또한, 상기 코팅층을 형성한 세퍼레이터의 내열성을 향상시켜 상기 코팅층을 형성한 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지의 안전성을 개선할 수 있다.
- [0039] 상기 바인더 중합체는 특별히 한정되지 않고, 그 구체적인 예로서는, 아크릴계 중합체, 디엔계 중합체, 스티렌계 중합체 등 여러 가지의 중합체를 들 수 있다.
- [0040] 상기 바인더 중합체를 얻기 위해 이용하는 중합성 단량체로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산 메틸, (메타)아크릴산 부틸, (메타)아크릴산 에틸, (메타)아크릴산-2-에틸 헥실 등의 에틸렌성 불포화 카르복실알킬 에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크리로니트릴, 푸마로니트릴, α -클로로 아크릴로니트릴, α -시아노에틸아크릴로니트릴 등의 시아노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1, 3-부타디엔, 2-에틸-1, 3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 클로로프렌 등의 공역디엔 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산 및 그 염; 스티렌, 알킬 스티렌, 비닐 나프타렌 등의 방향족 비닐 단량체; 플루오르 에틸 비닐 에테르 등의 플루오르 알킬 비닐 에테르; 비닐 피리딘; 비닐노르보넨, 디사이클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역디엔 단량체; 에틸렌, 프로필렌 등의 α -올레핀; (메타)아크릴 아미드 등의 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 아크릴 아미드 메틸 프로판 설포산, 스티렌 설포산등의 설포산계 불포화 단량체 등을 들 수 있다.
- [0041] 또한 상기 가교성 관능기를 가지는 중합성 단량체를, 상기 바인더 중합체를 얻기 위해서 사용하는 중합성 단량체 전체 중의 5 중량% 이하, 예를 들어 2 중량% 이하의 함량 범위로 포함할 수 있다. 상기 가교성 관능기는, 상기 바인더 중합체를 가교할 때에 가교점이 될 수 있는 관능기이며, 예를 들면 수산기, 글리시딜기, 아미노기, N-메틸올기, 비닐기 등일 수 있다. 상기 가교성 관능기를 가지는 중합성 단량체의 구체적인 예로서는, (메타)아크릴산 히드록시 프로필, (메타)아크릴산 히드록시 에틸 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산의 히드록시 에스테르; 글리시딜(메타)아크릴레이트 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산 등의 글리시딜에스테르; 디메틸 아미노 에틸(메타)아크릴레이트 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미노 에스테르; N-메틸올(메타)아크릴 아미드, N,N-디메틸올(메타)아크릴 아미드 등의 메틸올기 함유 에틸렌성 불포화 아미드; 에틸렌 디(메타)아크릴레이트, 디비닐 벤젠 등의 2 이상의 비닐기를 가지는 단량체; 등을 들 수 있다.
- [0042] 상기 가교성 관능기는 전술한 바와 같이 상기 유무기 결합체의 유기 결합성 관능기와 반응하여 화학 결합을 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 바인더 중합체는 공지된 유화 중합, 용액 중합 등의 제조 방법에 의해서 얻을 수 있다. 중합에 있어서는 중합 온도, 중합시의 압력, 중합성 단량체 등의 첨가 방법, 사용하는 첨가제(중합 개시제, 분자량 조정제, pH 조정제 등)는 특별히 한정되지 않는다.
- [0044] 상기 바인더 중합체 제조시, 예를 들어, 중합 개시제로서는, 과황산염 등의 수용성 개시제, 과산화 벤조일 등의 유용성 개시제 등을 사용할 수 있다. 예를 들어, 분자량 조정제로서는, t-도데실 메르캅탄, n-도데실 메르캅탄 등의 메르캅탄류; α -메틸스티렌다이머; 디메틸 크산트젠 디설파이드, 디이소프로필 크산트젠 디설파이드 등의 설파이드류; 2-메틸-3-부텐니트릴, 3-펜텐니트릴 등의 니트릴 화합물; 등을 들 수 있고, 이들은 단독 또는 2종 이상으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 유화제로서는, 음이온성 계면활성제, 비이온성 계면활성제 등을 단독 또

는 병용하여 사용할 수 있다. 또한, 반응성 계면활성제, 보호 콜로이드 등도 사용할 수 있다.

- [0045] 상기 바인더 중합체는, 예를 들어, 유리 전이 온도가 약 -50 내지 60℃일 수 있고, 구체적으로 약 -40 내지 20℃일 수 있다.
- [0046] 상기 바인더 중합체는, 그 형태에 의해 한정되지 않지만, 예를 들어, 상기 바인더 중합체의 에멀전을 상기 코팅층을 형성하는 조성물에 첨가하여 사용하여 균일한 코팅층을 얻을 수 있으므로 적합하다. 즉, 상기 바인더 중합체의 에멀전 용액에 상기 무기 화합물의 입자 및 상기 유무기 결합체를 혼합한 조성물을 상기 코팅층 형성용 조성물로서 제조한 뒤, 이를 세퍼레이터 기재에 도포하여 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0047] 상기 바인더 중합체의 에멀전은, 중합체의 입자 지름이, 약 0.05 μm 내지 약 0.5 μm , 구체적으로, 약 0.08 μm 내지 약 0.2 μm 일 수 있다. 상기 바인더 중합체의 에멀전이 상기 범위 크기의 입자를 사용하여 적절한 점도를 갖게 할 수 있고, 또한, 그로부터 제조된 코팅층을 갖는 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지의 안전성 특성을 개선할 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 바인더 중합체의 에멀전은, 에멀전의 안정성을 유지하기 위해서, 그 pH가 약 7 내지 약 10.5일 수 있다. pH 조정제로서는, 예를 들어, 암모니아, 알칼리 금속 수산화물(수산화 리튬, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨)등을 사용할 수 있다.
- [0049] 상기 바인더 중합체의 에멀전은 공지된 유화 중합법 또는 전상법에 의해 얻을 수 있다. 이러한 유화 중합법 및 전상법의 제조 조건은 특히 한정되지 않는다.
- [0050] 바인더 중합체, 무기 화합물 및 유무기 결합체를 포함하는 상기 코팅층 형성용 조성물은 그 제조 방법이 특별히 한정되지 않고 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 바인더 중합체에 무기 화합물을 혼합 분산한 후, 유무기 결합체를 혼합 분산하는 방법; 바인더 중합체를 제조할 때에 바인더 중합성 단량체와 함께 유무기 결합체를 첨가해 중합하고, 여기에 무기 화합물을 혼합 분산하는 방법; 등에 의해서 얻을 수 있다. 상기 혼합 분산하는 방법은 특히 한정되지 않고, 예를 들면, 헨셀 믹서 등으로 혼련하는 방법 등이 있다. 또, 바인더 중합체가 에멀전인 경우는 교반기 등으로 교반하는 방법 등을 이용할 수 있다.
- [0051] 상기 코팅층 형성용 조성물은 각 조성물의 에멀전으로 이용하는 것이 전극 슬러리를 조제할 때의 취급이 편리하므로 바람직하다.
- [0052] 상기 세퍼레이터의 코팅층은 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다.
- [0053] 상기 다공성 기재는 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리올레핀, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 및 이들의 조합에서 선택된 하나를 포함하는 다공성 기재를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 기재는 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 있다. 상기 세퍼레이터는 용량 측면에서 불리한 비교적 두꺼운 다층막 기재를 사용하지 않고, 단층막 기재를 사용하면서도 우수한 내열성을 구현할 수 있다.
- [0054] 세퍼레이터의 전체의 두께는 목표로 하는 전지의 용량에 따라 결정될 수 있다. 예를 들어 세퍼레이터의 두께는 약 10 내지 약 30 μm 일 수 있다. 코팅층의 두께는 일면을 기준으로 0.1 내지 5 μm 일 수 있다. 코팅층의 두께가 상기 범위보다 작을 경우 충분한 내열성을 얻을 수 없다. 또한 코팅층의 두께가 상기 범위보다 클 경우에는 코팅층이 세퍼레이터의 전체 두께가 증가되어 전지의 용량이 감소된다.
- [0055] 본 발명의 다른 구현예에서, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 비수 전해액 및 상기 전술한 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.
- [0056] 상기 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 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다. 상기 세퍼레이터는 바인더 고분자를 포함하는 코팅층을 사용하여 결합력이 향상된 것이므로, 특히, 라미네이트 필름 등의 유연한 포장재가 이용되는 파우치형 전지에서 전극과 세퍼레이터 사이를 보다 안정성 있게 결합시켜 전극과 세퍼레이터의 탈착에 의한 간극 발생을 방지하고 세퍼레이터의 위치를 고정할 수 있다.
- [0057] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는

원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.

- [0058] 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0059] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0060] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0063] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0064] 상기 음극 활물질 층은 또한 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0065] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0067] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0068] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0069] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. Li_aA_{1-b}R_bD₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.8, 0 ≤ b ≤ 0.5, 및 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤

0.5, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .

- [0070] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0071] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 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 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0072] 상기 양극 활물질 층은 또한 바인더 및 도전재를 포함한다.
- [0073] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복시화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 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.
- [0074] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0075] 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 음극과 상기 양극은 각각 활물질, 도전재 및 결합제를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [0078] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0079] 상기 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 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, 테트라글라이미, 디글라이미, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 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.

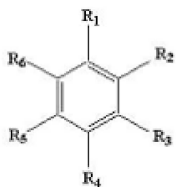
[0080] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0081] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0082] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 상기 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0083] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0084] [화학식 1]



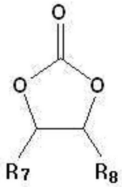
[0085]

[0086] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, C₁ 내지 C₁₀의 알킬기, C₁ 내지 C₁₀의 할로알킬기 또는 이들의 조합이다.

[0087] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 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-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 1,2-디플루오로톨루엔, 1,3-디플루오로톨루엔, 1,4-디플루오로톨루엔, 1,2,3-트리플루오로톨루엔, 1,2,4-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 1,2-디클로로톨루엔, 1,3-디클로로톨루엔, 1,4-디클로로톨루엔, 1,2,3-트리클로로톨루엔, 1,2,4-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 1,2-디아이오도톨루엔, 1,3-디아이오도톨루엔, 1,4-디아이오도톨루엔, 1,2,3-트리아이오도톨루엔, 1,2,4-트리아이오도톨루엔, 자일렌 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0088] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0089] [화학식 2]



[0090]

[0091] 상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 또는 C1 내지 C5의 플루오로알킬기이다.

[0092] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 상기 비닐렌 카보네이트 또는 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 사용하는 경우 그 사용량을 적절하게 조절하여 수명을 향상시킬 수 있다.

[0093] 상기 리튬염은 상기 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. 상기 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 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.

[0094] 상기 세퍼레이터(113)는 음극(112)과 양극(114)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

[0095] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0096] (실시예)

[0097] 제조예 1: 바이더 중합체의 합성

[0098] 콘덴서, 온도계, 단량체 유화액 도입관, 질소가스 도입관 및 교반기를 장착한 플라스크 반응기의 내부에 질소를 치환한 후, 증류수 60중량부 및 도데실벤젠설포산소듐염 1.5중량부를 첨가해, 80℃로 온도를 상승시켰다. 이어서, 스티렌 2중량부를 반응기에 첨가하고 5분간 교반한 후, 과황산암모늄 5%수용액 10중량부를 반응기에 첨가하여 반응을 개시시켰다. 1시간 후 2-에틸헥실아크릴레이트 30중량부, 스티렌 68중량부, 아크릴산 2중량부, 도데실벤젠설포산소듐염 0.5중량부 및 증류수 40중량부로 이루어진 단량체 유화액을 3시간 동안 반응기에 적하하였다. 이와 동시에, 과황산암모늄 5% 수용액 6중량부를 3시간 동안 반응기에 적하하였다. 단량체 유화액의 적하를 종료한 후, 반응을 2시간 동안 추가적으로 수행한 후 20℃로 냉각한 후 감압하여 잔류 단량체를 제거한 후 고분자 에멀전을 수득하였다. 에멀전에 분산된 고분자 입자의 입경은 100~200nm이었다.

[0099] 제조예 2:

[0100] 10L의 오토클레이브(autoclave) 반응기 내부에 질소를 치환한 후, 증류수 60중량부 및 도데실벤젠설포산소듐염 1.5중량부를 첨가해, 70℃로 온도를 상승시켰다. 이어서, 스티렌 2중량부를 반응기에 첨가해, 5분간 교반한 후, 과황산칼륨 2%수용액 10중량부를 반응기에 첨가해 반응을 개시시켰다. 1시간 후 부타디엔 40중량부, 스티렌 46중량부, 메틸메타크릴레이트 10중량부, 이타콘산3중량부, 히드록시에틸아크릴레이트 1중량부, 도데실벤젠설포산소듐염 0.5중량부, 증류수 40중량부로 이루어진 단량체 유화액을 4시간에 걸쳐 반응기에 적하하였다. 이와 동시에, 과황산칼륨의 2%수용액 10중량부를 3시간 동안 적하시켰다. 단량체 유화액의 적하를 종료한 후, 반응을 3시간 동안 추가적으로 수행한 후, 20℃로 냉각한 후, 감압하여 잔류 단량체를 제거한 후, 고분자 에멀

전을 얻었다

- [0101] 실시예 1
- [0102] (세퍼레이터)
- [0103] 제조예 1에서 제조된 바인더 중합체의 에멀전(a) 100 중량부에, 무기 화합물로서 콜로이드 실리카(스노텍스 0: 닛산화화사제, 고형분 20 중량%, 평균 입경: 600nm) 5 중량부를 수산화리튬으로 pH 8로 조정후 첨가하여 10분간 교반하고, 다음에 유무기 결합제(γ -글리시도키시프로필트리메톡시실란) 0.2 중량부를 첨가하여 20분간 교반하여 코팅층 형성용 조성물을 얻었다.
- [0104] 상기와 같이 얻어진 코팅층 형성용 조성물을 16 μ m 두께의 폴리에틸렌 세퍼레이터 기재의 양면에 그라비아 인쇄했다. 상기 코팅층의 두께는 일면 기준 3 μ m 이었다.
- [0105] 실시예 2
- [0106] 제조예 2에서 제조된 바인더 중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0107] 비교예 1
- [0108] 상기 제조예 1에서 제조된 바인더 중합체를 그대로 세퍼레이터 기재에 코팅하였다.
- [0109] 비교예 2
- [0110] 상기 실시예 1에서 사용된 유무기 결합제를 사용하지 않고 나머지 부분은 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0111] 비교예 3
- [0112] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1, 2에서 사용된 폴리에틸렌 세퍼레이터를 그대로 사용하였다.
- [0113] (양극)
- [0114] 양극 활물질로서 LiCoO₂, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전체로서 카본을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 20 μ m의 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [0115] (음극)
- [0116] 음극 활물질로 인조 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 96:2:2의 중량비로 혼합한 다음 물에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 두께 15 μ m의 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0117] (전극의 제조)
- [0118] 상기 제조된 양극, 음극, 및 세퍼레이터를 사용하여 파우치형 전지를 제조하였다. 전해액은 1.3M 농도의 LiPF₆을 포함하는 EC(에틸 카보네이트)/EMC(에틸메틸 카보네이트)/DEC(디에틸 카보네이트)(3/5/2, 부피비) 혼합 용액을 사용하였다.
- [0119] 평가예 1: 열수축율 시험
- [0120] 실시예 1, 2의 세퍼레이터 및 비교예 1~3의 세퍼레이터를 각각 제조하였다. 상기 세퍼레이터를 컨백션오븐 내에서 130 $^{\circ}$ C 10분간 열처리한 후, 오븐에서 꺼내어 상온에서 냉각시키고 수축율을 측정하였다.
- [0121] 표 1에 보여지는 바와 같이 실시예 1, 2의 세퍼레이터는 비교예 1~3의 세퍼레이터에 비하여 수축율이 현저히 개선되었다.

[0122] 평가예 2: 충방전 특성 평가

[0123] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1~3의 세퍼레이터를 사용하여 제조된 파우치셀을 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.2V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.05V에 이를 때까지 0.2C의 정전류로 방전하였다.(화성단계)

[0124] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 4.2V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 4.2V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0V에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하는 사이클을 30회 반복하였다.

[0125] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 1에 나타내었다

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
열수축율	◎	◎	×	△	×
충방전효율	◎	○	○	○	○
용량유지율	◎	◎	○	○	△

[0127] (注 ◎: 매우양호, ○: 양호, △: 보통, ×: 미흡)

[0128] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1~2의 리튬전지는 비교예 1~3의 리튬전지에 비하여 동등 내지는 향상된 초기효율 및 수명특성을 나타내었다. 또한, 열수축율이 현저히 개선되어 전지의 열적 안전성이 개선될 것으로 기대된다.

부호의 설명

- [0129] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극
- 113: 세퍼레이터 114: 양극
- 120: 전지 용기 140: 봉입 부재

도면

도면1

