



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0106811
(43) 공개일자 2015년09월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0133341
(22) 출원일자 2014년10월02일
심사청구일자 2014년10월02일
(30) 우선권주장
1020140041124 2014년04월07일 대한민국(KR)
1020130142324 2013년11월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
김남효
경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연
구단지 삼성SDI
김기욱
경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연
구단지 삼성SDI
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인에이아이피

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 분리막 및 이를 이용한 이차 전지

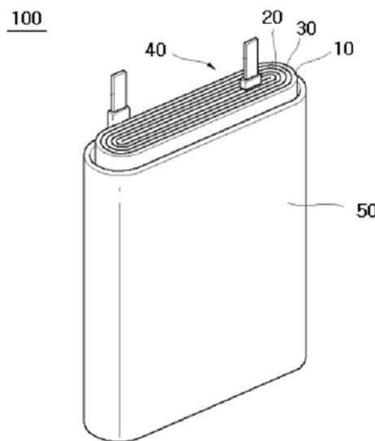
(57) 요약

본 발명은,

다공성 기재, 및

상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는 접착층을 포함하는 분리막, 및 상기 분리막을 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김양섭

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

윤효상

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

이용배

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

이정민

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

이정윤

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

천지현

경기도 수원시 영통구 삼성로130 삼성전자소재연구
단지 삼성SDI

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재, 및

상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는 접착층을 포함하는, 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체가 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위가 비닐 아세테이트 및 알릴 아세테이트 중 하나 이상의 단량체 유래 단복단위인, 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위가, 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체로부터 유래된 반복단위인, 분리막.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체가 부틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 비닐 아세테이트 및/또는 알릴 아세테이트 단량체를, 몰비 3 내지 5 : 0.5 내지 1.5 : 3.0 내지 6.5로 중합 반응시켜 제조된, 분리막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착층이 무기입자를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착층이 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머가 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머인, 분리막.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체와 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의 중량비가 9.9:0.1 내지 2.5:7.5인, 분리막.

청구항 10

제7항에 있어서, 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머의 중량 평균 분자량이 1,000,000 g/mol 내지 1,500,000 g/mol의 범위인, 분리막.

청구항 11

제1항 내지 제5항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 다공성 기재가 다공성 폴리올레핀계 기재인, 분리막.

청구항 12

다공성 기재, 및

상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유 접착층을 포함하는 분리막으로,
상기 분리막의 식 1의 충전 후 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 60% 이상인, 분리막.

[식 1]

$$\text{전사율 (\%)} = (A_1 / A_0) \times 100$$

상기 식 1에서,

A₀는 음극의 전체 면적이고,

A₁는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20℃ 내지 110℃의 온도에서, 1 초 내지 5초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극 조립체에 전해액을 주입하고 60℃ 내지 110℃, 30 초 내지 180초간, 1 kgf/cm² 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 음극 활물질의 면적이다.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 접착층이 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는, 분리막.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 아크릴계 공중합체가 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 15

제12항에 있어서, 상기 접착층이 무기 입자를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 16

제12항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 접착층이 폴리비닐리덴 플루오라이드계 폴리머를 추가로 포함하는, 분리막.

청구항 17

제12항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 다공성 기재가 다공성 폴리올레핀계 기재인, 분리막.

청구항 18

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치한 제1항 내지 제5항 및 제12항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 분리막; 및 전해액을 포함하는 이차 전지.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지인 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 분리막 및 이를 이용한 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 비디오 카메라, 휴대 전화, 휴대 컴퓨터와 같은 휴대용 전자기기는 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라 그 구동 전원으로 사용되는 이차 전지에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 이차 전지는, 예를 들어 니켈-카드늄 전지, 니켈-수소 전지, 니켈-아연 전지, 리튬 이차 전지 등이 사용되고 있다. 이 중, 리튬 이차 전지는 소형 및 대형화가 가능하며, 작동 전압이 높고, 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 이점 때문에 많은 분야에서 사용되고 있다.

[0003] 이차 전지 내의 환경에서 분리막의 대형화에 따른 면적 및/또는 중량 증가로 인해 혹은 파우치형과 같은 형태 보존성이 약한 외장재를 사용하는 것으로 인해 전극과 전극 사이에 권취된 분리막이 이탈되기 쉬어, 분리막과 전극 간의 접촉력 증가가 요구된다. 또한, 지속적인 충방전에 의해 전지가 뒤틀리는 등, 형태가 변화하는 것을 방지할 수 있도록 이차 전지의 형태 안정성이 우수할 것이 요구된다.

[0004] 이와 관련하여, 분리막과 전극 간의 접촉력 및 분리막의 내열성 향상을 위하여 분리막의 기재 필름의 일면 또는 양면에 유/무기 혼합 코팅층을 형성하는 것이 알려져 있으나(대한민국 등록특허 제10-0775310호), 목적하는 접촉력을 충분히 확보할 수 없어 다양한 사이즈와 형태를 지닌 분리막에 일괄적으로 적용되기 어렵다.

[0005] 따라서, 대면적화된 이차 전지 혹은 파우치형과 같은 형태 변화가 발생할 수 있는 외장재를 사용하는 이차 전지에 적용이 가능한 접촉력을 지닌 분리막을 포함하며, 실제 전지가 사용되는 환경인 충방전 후에도 전지의 형태 안정성 및 접촉력이 유지될 수 있는 이차 전지의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0775310호

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 없음

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 전지의 충방전 후 양극 혹은 음극과의 접촉력 및 이차 전지의 형태 안정성이 개선된 분리막 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 예에 따르면, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는 접촉층을 포함하는, 분리막이 제공된다.

[0010] 본 발명의 다른 일 예에 따르면, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유 접촉층을 포함하는 분리막으로, 상기 분리막의 식 1의 충방전 후 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 60% 이상인, 분리막이 제공된다.

[0011] [식 1]

- [0012] 전사율 (%) = $(A_1 / A_0) \times 100$
- [0013] 상기 식 1에서,
- [0014] A_0 는 음극의 전체 면적이고,
- [0015] A_1 는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20℃ 내지 110℃, 1 내지 5초간, 1 내지 30kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극 조립체에 전해액을 주입하고 60℃ 내지 110℃, 30 초 내지 180초간, 1 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 음극 활물질의 면적이다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 예에 따르면, 상기 일 예에 따른 분리막을 포함하는 이차 전지, 특히 리튬 이차 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 예들에 따른 분리막은 전지의 충방전이 반복됨에 따라 전지의 팽창과 수축이 반복되는 환경에서 전지 형태의 변화를 최소화시켜 전극 간 거리 불균일로 인한 전지 내부 저항 증가 또는 이로 인한 전지 성능 저하를 최소화시킬 수 있다. 본 발명에 따른 분리막은 개선된 형태 안정성으로 인해 고효율의 충방전 특성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 일 예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 2는 다른 예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 3은 음극 활물질이 분리막(7cm×7cm)에 전사된 것을 도시하는 사진으로, 백색의 분리막에 흑색의 활물질이 전사되어 있음을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하 본 발명에 대해 보다 상세히 설명한다. 본원 명세서에 기재되어 있지 않은 내용은 본 발명의 기술 분야 또는 유사 분야에서 숙련된 자이면 충분히 인식하고 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.
- [0020]
- [0021] 본 발명의 일 예에서, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함하며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는 접착층을 포함하는, 분리막이 제공된다.
- [0022] 상기 다공성 기재는 다수의 기공을 가지며 통상 전기화학소자에 사용될 수 있는 다공성 기재를 사용할 수 있다. 다공성 기재로는 비제한적으로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자 또는 이들 중 이종 이상의 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다. 일 예에서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 기재일 수 있으며, 폴리올레핀계 기재는 셋 다운(shut down) 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다. 폴리올레핀계 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 다른 예에서, 폴리올레핀계 수지는 올레핀 수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께는 1 μm 내지 40 μm일 수 있고, 보다 구체적으로는 5 내지 15 μm일 수 있다. 상기 두께 범위 내의 기재를 사용하는 경우, 전지의 양극과 음극의 단락을 방지할 수 있을 만큼 충분히 두꺼우면서도 전지의 내부 저항을 증가시킬 만큼 두껍지는

않은, 적절한 두께를 갖는 분리막을 제조할 수 있다.

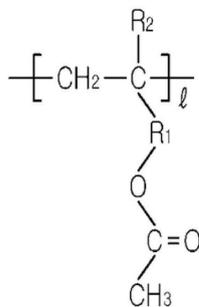
[0023] 상기 접착층은 접착층 조성물로 형성될 수 있으며, 접착층 조성물은, 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체 및 용매를 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 구체적으로 430,000 내지 700,000 g/mol일 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 예를 들어, (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위를 포함할 수 있다. 또한, 상기 아크릴계 공중합체는 (메트)아크릴계 단량체 유래 반복단위 외에 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 추가적으로 더 포함할 수 있다. 접착층의 바인더로 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위 및/또는 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 가지며, 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 사용하면, 분리막이 실제 사용되는 환경인 전지의 충방전후 전지의 팽창과 수축이 반복되는 환경에서 전지 형태 변형을 최소화시킬 수 있다. 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 공중합체 제조시 중합 개시제의 함량에 따라 달라질 수 있으며, 중합 개시제 함량이 증가할수록 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량은 감소하는 경향이 있다.

[0024] 상기 아크릴계 공중합체의 유리전이온도(Tg)는 100℃ 이하, 예를 들어, 20℃ 내지 60℃일 수 있다. 상기 범위 이면 분리막을 전극 사이에 위치시키고 이를 압착하는 온도에서 양호한 접착을 형성하여 수축률 개선 및 내열도 증진에 유리할 수 있다.

[0025] 본원에서 사용될 수 있는 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위 및/또는 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위를 갖는 아크릴계 공중합체는 상기와 같이 양극과 음극 사이에서 양호한 접착력을 형성할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어, 상기 아크릴계 공중합체는 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 (메트)아크릴레이트계 단량체를 중합시켜 생성된 공중합체일 수 있다. 또는, 상기 아크릴계 공중합체는 부틸 (메트)아크릴레이트, 프로필 (메트)아크릴레이트, 에틸 (메트)아크릴레이트 및 메틸 (메트)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 (메트)아크릴레이트계 단량체와, 비닐 아세테이트 및 알릴 아세테이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 아세테이트기 함유 단량체를 중합시켜 생성된 공중합체일 수 있다.

[0026] 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위는 화학식 1의 반복단위일 수 있다:

[0027] [화학식 1]



[0028] [0029] 상기 화학식 1에서,

[0030] R₁은 단일 결합이거나, 직쇄 또는 분지된 탄소수 1 내지 6의 알킬이고, R₂는 수소이거나 메틸이고, l은 각각 1 내지 100 사이의 정수이다.

[0031] 예를 들어, 상기 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위는 비닐 아세테이트 및 알릴 아세테이트로 이루어진 군으로부터 하나 이상 선택된 아세테이트기 함유 단량체 유래 반복단위일 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 (메트)아크릴레이트계 단량체들을 중합시켜 제조되거나, (메트)아크릴레이트계 단량체와 (메트)아크릴레이트계 외의 기타 단량체를 중합시켜 제조될 수 있다. 예를 들어, 상기 기타 단량체는 아세테이트기 함유 단량체일 수 있다. 이 경우, (메트)아크릴레이트계 단량체와 기타 단량체, 구체적으로는 아세테이트기 함유 단량체는 몰비 3:7 내지 7:3, 구체적으로 4:6 내지 6:4, 보다 구체적으로는 약 5:5의 비로 중합하여 제조될 수 있다. 상기 아크릴계 공중합체는 예를 들어, 부틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 메틸 (메트)아크릴레이트 단량체, 및 비닐 아세테이트 및/또는 알릴 아세테이트 단량체를, 몰비 3 내지 5 : 0.5 내지 1.5 : 3.0 내지 6.5, 구체적으로, 4 : 1 : 5로 중합 반응시켜 제조될 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 예에서 접착층 조성물은 아크릴계 공중합체 외에 다른 종류의 바인더 수지를 추가로 포함할 수

있다. 아크릴계 공중합체 외에 다른 바인더 수지를 추가로 포함함으로써 접착력 및 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다. 아크릴계 공중합체 외에 추가될 수 있는 바인더의 예로, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머 (Polyvinylidene fluoride-Hexafluoropropylene copolymer, PVdF-HFP), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리 아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose), 및 아크릴 로니트릴스티렌부타디엔 공중합체 (acrylonitrilestyrene-butadiene copolymer)로 이루어진 군으로부터 선택된 단독 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[0033] 상기 아크릴계 공중합체와 상기 추가되는 바인더의 중량비는 9.9:0.1 내지 2.5:7.5로 사용될 수 있다. 구체적으로 9.9:0.1 내지 5:5, 보다 구체적으로는 9:1 내지 7:3으로 사용될 수 있다. 상기 범위 내에서 사용되는 경우, 분리막이 전극과 충분한 접착력을 유지하면서 내열성이 개선된 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0034] 추가로 포함되는 바인더가 폴리비닐리덴 플루오라이드계(PVdF계) 바인더인 경우, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머, 폴리비닐리덴 플루오라이드 코폴리머 및 이의 변형 폴리머 중 1종 이상일 수 있다. 구체적으로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머를 사용할 수 있다. 또한 PVdF계 바인더는 중량평균분자량(Mw)이 예를 들어, 500,000 내지 1,700,000 (g/mol) 일 수 있다. 구체예에서, PVdF계 바인더는 중량평균분자량(Mw)이 1,000,000 내지 1,500,000 (g/mol) 일 수 있다. 다른 예에서, 중량평균분자량이 상이한 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 중량평균분자량이 1,000,000 g/mol 미만인 1종 이상과 1,000,000 g/mol 이상인 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 분자량 범위 내의 PVdF계 바인더를 사용하면 접착층과 다공성 기재 사이의 접착력이 강화되어, 열에 약한 다공성 기재가 열에 의해 수축되는 것을 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한 전해질 함침성을 충분히 향상된 분리막을 제조할 수 있으며 이를 활용하여 전기 출력이 효율적으로 일어나는 전지를 생산할 수 있는 이점이 있다.

[0035] 다른 예에서, 상기 접착층 조성물은 무기입자를 추가로 포함할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 무기 입자는 특별히 제한되지 아니하며 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 무기 입자를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 무기 입자의 비제한적인 예로는 Al₂O₃, SiO₂, B₂O₃, Ga₂O₃, TiO₂ 또는 SnO₂ 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 무기 입자로는 예를 들어, Al₂O₃(알루미나)를 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용되는 무기 입자의 크기는 특별히 제한되지 아니하나, 평균 입경이 1 내지 2,000 nm일 수 있고, 예를 들어, 100 내지 1,000 nm일 수 있다. 상기 크기 범위의 무기 입자를 사용하는 경우, 접착층 조성물 내에서의 무기 입자의 분산성 및 접착층 형성의 공정성이 저하되는 것을 방지할 수 있고 접착층의 두께가 적절히 조절되어 기계적 물성의 저하 및 전기적 저항의 증가를 방지할 수 있다. 또한, 분리막에 생성되는 기공의 크기가 적절히 조절되어 전지의 충방전 시 내부 단락이 일어날 확률을 낮출 수 있는 이점이 있다.

[0036] 접착층 내에서 상기 무기입자는 접착층 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%, 구체적으로 75 내지 90중량%, 보다 구체적으로 80 내지 90중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 내로 무기 입자를 함유하는 경우, 무기 입자의 방열 특성이 충분히 발휘될 수 있으며 이를 이용하여 분리막에 접착층을 형성할 경우 분리막의 열수축을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0037] 본 발명에서 접착층 조성물 제조에 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 디메틸포름아미드(Dimethyl formamide), 디메틸설폭사이드(Dimethyl sulfoxide), 디메틸아세트아미드(Dimethyl acetamide), 디메틸카보네이트(Dimethyl carbonate) 또는 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone) 등을 들 수 있다. 접착층 조성물의 중량을 기준으로 용매의 함량은 20 내지 99 중량%일 수 있고, 구체적으로 50 내지 95 중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로 70 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 범위의 용매를 함유하는 경우 접착층 조성물의 제조가 용이해지며 접착층의 건조 공정이 원활히 수행될 수 있다.

[0038] 본 발명의 다른 일 예에 따르면, 다공성 기재, 및 상기 다공성 기재의 일면 혹은 양면에 형성된, 바인더 함유 접착층을 포함하는 분리막으로, 상기 분리막의 식 1의 충방전 후 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 60% 이

상인, 분리막이 제공된다.

[0039] [식 1]

[0040] 전사율 (%) = $(A_1 / A_0) \times 100$

[0041] 상기 식 1에서,

[0042] A_0 는 음극의 전체 면적이고,

[0043] A_1 는 양극, 분리막 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 형성하고 이를 20℃ 내지 110℃에서 1 내지 5초 간, 1 내지 30kgf/cm²의 힘으로 1차 압착하고, 상기 압착된 전극 조립체에 전해액을 주입하고 60℃ 내지 110℃, 30 내지 180초간, 1 내지 30 kgf/cm²의 힘으로 2차 압착한 후, 충전, 방전 및 충전을 순차적으로 실시하였을 때 분리막에 전사된 음극 활물질의 면적이다.

[0044] 상기 음극 활물질의 면적 측정 방법은 상기 면적을 측정할 수 있는 것이라면 제한이 없으나, 예를 들어, 공지된 이미지 촬영기(예: lumenera 사 고해상도 카메라)로 분리막을 촬영한 후, 공지된 이미지 분석기(예: Easy Measure converter 1.0.0.4)를 사용하여 음극 활물질의 전사된 면적을 측정할 수 있다.

[0045] 상기 충전, 방전 및 충전의 조건의 예는 하기 표 1과 같다:

표 1

[0046]	충전/방전/충전	(충전) 4.35V, 0.2C, 50 mA cut-off	5 hrs
		(방전) 0.2C, 3V cut-off	5 hrs
		(충전) 0.5C, 4.35V cut-off	2 hrs

[0047] 상기 음극 활물질의 분리막으로의 전사율이 60% 이상인 것은 충방전 후 전지의 형태 안정성, 및 양극 혹은 음극과 분리막의 접착력과 관련이 있다. 양극 활물질의 분리막으로의 전사율은 음극 활물질의 전사율에 비해 일반적으로 크기 때문에 본원에서는 음극 활물질의 전사율만으로도 충방전 후 전지의 형태 안정성, 및 양극 혹은 음극과 분리막의 접착력이 양호함을 확인할 수 있다. 상기 전사율은 구체적으로 65% 이상, 보다 구체적으로 70% 이상, 보다 더 구체적으로는 75% 이상일 수 있다. 상기 예에서, 접착층 내 바인더로 전술한 바와 같은 아크릴계 공중합체가 사용될 수 있으며, 그 외 다른 종류의 바인더 수지, 무기입자, 또는 용매 등도 상술한 바와 같은 방법, 종류 및 함량으로 사용될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예들에 따른 분리막은 통기도가 500 sec/100cc 이하, 구체적으로 50 내지 400 sec/100cc, 보다 구체적으로 50 내지 300 sec/100cc 일 수 있다. 본 발명의 일 예들에 따른 분리막의 MD 방향의 인장강도가 1750 kg/cm² 이상이고, TD 방향의 인장강도가 1700 kg/cm² 이상일 수 있다. 구체적으로 분리막의 MD 방향의 인장강도는 1750 kg/cm² 내지 2550 kg/cm² 이고, TD 방향의 인장강도가 1700 kg/cm² 내지 2500 kg/cm² 일 수 있다. 본 발명의 예들에 따른 분리막은 위와 같이 충방전 후 형태안정성 및 접착성이 우수할 뿐 아니라 분리막으로 요구되는 통기도 및 기계적 강도 등의 기본 물성도 만족할 수 있다.

[0049] 이하, 본 발명의 일 예에 따른 분리막의 제조방법을 설명한다. 본 발명의 일 예에 따른 분리막의 제조 방법은 (메트)아크릴레이트계 단량체 유래 반복단위 가지며 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 포함하는 바인더 및 용매를 포함하는 접착층 조성물을 형성하고, 다공성 기재의 일면 또는 양면에 상기 접착층 조성물로 접착층을 형성하는 것을 포함한다.

[0050] 우선, 상기 접착층 조성물을 형성하는 것은 본원에 개시된 아크릴계 공중합체를 포함하는 바인더 및 용매를 혼합하고 10 내지 40℃에서 30분 내지 5시간 동안 교반하는 것을 포함할 수 있다. 무기입자를 포함하는 경우, 상기 교반 용액에 무기입자가 포함될 수 있다. 이 때, 고품분의 함량은 접착층 조성물에 대해 10 내지 20 중량부일 수 있으며, 고품분에서 바인더와 무기입자의 중량비는 3:7 내지 0.5:9.5일 수 있다.

[0051] 또는, 상기 무기 입자를 분산 매질에 분산시킨 무기 분산액을 제조하고, 이를 아크릴계 공중합체를 포함하는 바인더 및 용매를 함유하는 고분자 용액과 혼합하여 접착층 조성물을 제조할 수 있다. 상기와 같이 무기 분산액을 별도로 제조하는 경우 무기입자 및 바인더의 분산성 및 조액 안정성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 다른 양태에서, 본 발명의 접착층 조성물을 제조함에 있어서, 바인더 성분 및 무기 입자는 각각 적절한 용매 내에 용해

또는 분산된 상태로 제조되어 혼합될 수 있다. 예를 들어, 아크릴계 공중합체를 적절함 용매에 용해시킨 용액 혹은 이와 폴리비닐리덴 플루오라이드계 바인더 각각을 적절한 용매에 용해시킨 용액과, 무기 입자를 분산시킨 무기 분산액을 각각 제조한 다음, 이들을 적절한 용매와 함께 혼합하는 방식으로 접착층 조성물을 제조할 수 있다. 상기 혼합에는 볼 밀(Ball mill), 비즈 밀(Beads mill) 또는 스크류 믹서(Screw mixer) 등을 이용할 수 있다.

[0052] 이어서, 다공성 기재의 일면 또는 양면에 상기 접착층 조성물로 접착층을 형성한다. 다공성 기재에 접착층을 형성시키는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법, 예를 들어 코팅법, 라미네이션(lamination), 공압출(coextrusion) 등을 사용할 수 있다. 상기 코팅 방법의 비제한적인 예로는, 딥(Dip) 코팅법, 다이(Die) 코팅법, 롤(Roll) 코팅법 또는 콤마(Comma) 코팅법 등을 들 수 있다. 이들은 단독 또는 2 가지 이상의 방법을 혼합하여 적용될 수 있다. 본 발명의 분리막의 접착층은 예를 들어 딥 코팅법에 의해 형성된 것일 수 있다.

[0053] 본 발명의 접착층의 두께는 0.01 내지 20 μm 일 수 있으며, 구체적으로 1 내지 10 μm , 보다 구체적으로 1 내지 5 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서, 적절한 두께의 접착층을 형성하여 우수한 열적 안정성 및 접착력을 얻을 수 있으며, 전체 분리막의 두께가 지나치게 두꺼워지는 것을 방지하여 전지의 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있다.

[0054] 본 발명에서 접착층을 건조하는 것은 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조나 진공 건조 또는 원격외선이나 전자선 등을 조사하는 방법을 사용할 수 있다. 그리고 건조 온도는 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로 60 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 건조할 수 있다. 건조 시간 역시 용매의 종류에 따라 차이가 있으나 대체로 1분 내지 1시간 건조할 수 있다. 구체예에서, 70 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 건조할 수 있다.

[0055] 본 발명의 또 다른 일 예에 따르면, 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 위치한 본원에 개시된 분리막; 및 전해질을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 이차 전지의 종류는 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 알려진 종류의 전지일 수 있다. 본 발명의 상기 이차 전지는 구체적으로는 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등과 같은 리튬 이차 전지일 수 있다. 본 발명의 이차 전지를 제조하는 방법은 특별히 제한되지 아니하며, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 사용하는 방법을 사용할 수 있다. 상기 이차 전지를 제조하는 방법의 비제한적인 예는 다음과 같다: 본 발명의 상기 접착층을 포함하는 분리막을, 전지의 양극과 음극 사이에 위치시킨 후, 이에 전해액을 채우는 방식으로 전지를 제조할 수 있다.

[0056] 도 1 및 도 2는 일 예 혹은 다른 예에 따른 이차 전지의 분해 사시도이다. 일 구현예에 따른 이차 전지는 각형 또는 원통형 전지인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 파우치형 전지, 리튬 폴리머 전지등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다. 도 1 및 도 2를 참고하면, 일 구현예에 따른 이차 전지(100, 200)는 양극(10, 10')과 음극(20, 20') 사이에 분리막(30, 30')을 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50, 50')를 포함한다. 상기 양극(10, 10'), 상기 음극(20, 20') 및 상기 분리막(30, 30')은 전해액(미도시)에 함침된다.

[0057] 상기 분리막(30, 30')은 전술한 바와 같다.

[0058] 상기 양극(10, 10')은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다. 상기 양극 집전체로는 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0059] 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 있

으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0060] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하는 것으로, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 금속 분말, 금속 섬유 등이 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 금속 분말과 상기 금속 섬유는 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속을 사용할 수 있다.

[0061] 상기 음극(20, 20')은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 위에 형성되는 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 집전체는 구리(Cu), 금(Au), 니켈(Ni), 구리 합금 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 음극 활물질층은 음극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함할 수 있다.

[0062] 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. 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, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연흑연 또는 인조흑연을 들 수 있다. 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon) 또는 하드 카본(hard carbon), 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 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등을 들 수 있다.

[0063] 상기 음극에 사용되는 바인더와 도전재의 종류는 전술한 양극에서 사용되는 바인더와 도전재와 같다.

[0064] 상기 양극과 음극은 각각의 활물질 및 바인더와 선택적으로 도전재를 용매 중에 혼합하여 각 활물질 조성물을 제조하고, 상기 활물질 조성물을 각각의 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이때 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0065] 상기 전해액은 유기용매와 리튬염을 포함한다.

[0066] 상기 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 그 구체적인 예로는, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다. 상기 카보네이트계 용매의 예로는, 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등을 들 수 있다. 구체적으로, 사슬형 카보네이트 화합물과 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있다. 이때 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 에스테르계 용매의 예로는, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등을 들 수 있다. 상기 에테르계 용매의 예로는, 디부틸에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등을 들 수 있다. 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등을 들 수 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등을 들 수 있다. 상기 유기용매는 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 2종 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0067] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진시키는 물질이다. 상기 리튬염의 예로는, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂ 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 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.

[0068] 이하, 실시예, 비교예 및 실험예를 기술함으로써 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 다만, 하기의 실시예, 비교예 및 실험예는 본 발명의 일 예시에 불과하며 본 발명의 내용이 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0069] **실시예**

[0070] **제조예 1: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0071] 탈이온수(DIW)에 부틸 메타크릴레이트(Butyl Methacrylate)(BMA), 메틸 메타크릴레이트(Methyl Methacrylate)(MMA), 비닐 아세테이트(Vinyl Acetate)(VAc)를 4/1/5 몰비율로 투입하고, 도데실 설페이트(dodecyl sulfate) 나트륨염(SDS, 85.0%)를 유화제로, 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate)(APS, 98.0%)를 중합 개시제로 사용하여 각각 모노머 총중량 대비 0.8 중량% 및 0.3 중량%가 되게 첨가하였다. 위의 혼합액을 항온조에 투입하고 교반하며 80도로 승온시킨 후 2시간 동안 반응시켜 아크릴계 공중합체를 합성하였다. 얻어진 유화액을 상온으로 식힌 후 암모늄 설페이트 2 중량% 수용액에 교반하며 투입하여 석출된 고분자 수지를 얻었다. 수득된 고분자를 용매로부터 분리하여 수차례 증류수로 세척 후 건조시켜 아크릴계 공중합체를 수득하였다. 상기 수득된 아크릴계 공중합체를 톨루엔에 용해시키고, 겔 투과 크로마토그래피(GPC)(표준 시료: 폴리스티렌)로 중량평균분자량(Mw)을 측정된 결과 695,000 g/mol이었다.

[0072] **제조예 2: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0073] 상기 제조예 1에서, 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate)(APS, 98.0%)의 중합 개시제를 모노머 총중량 대비 0.5 중량%로 사용한 것을 제조하고는 상기 제조예 1와 동일하게 실시하여 아크릴계 공중합체를 수득하였다. 상기 수득된 아크릴계 공중합체에 대해 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 중량평균분자량(Mw)을 측정된 결과 510,000 g/mol이었다.

[0074] **제조예 3: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0075] 상기 제조예 1에서, 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate)(APS, 98.0%)의 중합 개시제를 모노머 총중량 대비 1.20 중량%로 사용한 것을 제조하고는 상기 제조예 1와 동일하게 실시하여 아크릴계 공중합체를 수득하였다. 상기 수득된 아크릴계 공중합체에 대해 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 중량평균분자량(Mw)을 측정된 결과 440,000 g/mol이었다.

[0076] **제조예 4: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0077] 상기 제조예 1에서, 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate)(APS, 98.0%)의 중합 개시제를 모노머 총중량 대비 0.15 중량%로 사용한 것을 제조하고는 상기 제조예 1와 동일하게 실시하여 아크릴계 공중합체를 수득하였다. 상기 수득된 아크릴계 공중합체에 대해 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 중량평균분자량(Mw)을 측정된 결과 770,000 g/mol이었다.

[0078] **제조예 5: 아크릴계 공중합체의 제조**

[0079] 상기 제조예 1에서, 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate)(APS, 98.0%)의 중합 개시제를 모노머 총중량 대비 2.30 중량%로 사용한 것을 제조하고는 상기 제조예 1와 동일하게 실시하여 아크릴계 공중합체를 수득하였다. 상기 수득된 아크릴계 공중합체에 대해 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 중량평균분자량(Mw)을 측정된 결과 360,000 g/mol이었다.

[0080] 상기 제조예 1 내지 5에서 사용된 중합 개시제의 함량, 제조된 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량 및 제조된 아크릴계 공중합체 중 각 모노머 유래 반복단위의 조성비를 아래 표 2에 나타내었다.

표 2

	개시제 함량(중량%)	중량평균분자량(g/mol)	중합체 내 각 모노머 유래 반복단위 조성비		
			BMA	MMA	VAc
제조예1	0.30%	695,000	44	11	45
제조예2	0.50%	510,000	44	11	45
제조예3	1.20%	440,000	45	11	44
제조예4	0.15%	770,000	43	11	46

제조예5	2.30%	360,000	56	13	32
------	-------	---------	----	----	----

[0082] 상기 중합체 내 각 모노머 유래 반복단위의 조성비는 제조된 아크릴계 공중합체에 대해 NMR 장비를 이용해 측정하였다.

[0083] **실시예 1: 분리막의 제조**

[0084] 상기 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 바인더를 아세톤(acetone)에 용해시켜 고형분 5 중량% 인 제1 바인더 용액과, PVdF-HFP (쿠레하사 KF9300, Mw: 1,200,000 g/mol)을 아세톤, DMAc 혼합 용매에 용해시켜 고형분 7 중량% 용액인 제2 바인더 용액을 각각 제조하였다. 알루미늄 (LS235, 일본경금속)를 아세톤에 25 중량%로 첨가 후 3시간 동안 비즈밀 분산을 하여 알루미늄 분산액을 제조하였다. 위의 아크릴계 바인더와 PVdF-HFP 바인더의 중량비가 8:2가 되도록, 바인더 고형분과 알루미늄 고형분이 1/5 비율이 되도록 제1, 제2 바인더 용액 및 알루미늄 분산액을 혼합하였으며, 전체 고형분이 12 중량%가 되도록 아세톤을 첨가하여 접착층 조성물을 제조하였다. 두께가 8 μm인 폴리에틸렌 필름(w-scope)의 양면에 상기 접착층 조성물을 사용하여 총 코팅 두께 4.125 μm 코팅된 실시예 1의 분리막을 제작하였다.

[0085] **실시예 2: 분리막의 제조**

[0086] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 대신 제조예 2에서 제조된 아크릴계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 총 코팅 두께 4.25 μm 로 코팅된 실시예 2의 분리막을 제작하였다.

[0087] **실시예 3: 분리막의 제조**

[0088] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 대신 제조예 3에서 제조된 아크릴계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 총 코팅 두께 4.75 μm로 코팅된 실시예 3의 분리막을 제작하였다.

[0089] **실시예 4: 분리막의 제조**

[0090] 상기 실시예 1에서 상기 제2 바인더 용액을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 총 코팅 두께 4.12 μm 로 코팅된 실시예 4의 분리막을 제작하였다.

[0091] **비교예 1: 분리막의 제조**

[0092] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 대신 제조예 4에서 제조된 아크릴계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 총 코팅 두께 4.125 μm 로 코팅된 비교예 1의 분리막을 제작하였다.

[0093] **비교예 2: 분리막의 제조**

[0094] 상기 실시예 1에서 제조예 1에서 제조된 아크릴계 공중합체 대신 제조예 5에서 제조된 아크릴계 공중합체를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여, 총 코팅 두께 3.98 μm 로 코팅된 비교예 2의 분리막을 제작하였다.

[0095] **실험예**

[0096] 상기 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 및 2에서 제조된 분리막에 대해 아래에 개시된 측정 방법으로 통기도 및 증방전 후 음극 활물질의 전사율을 측정하고 그 결과를 아래 표 3에 나타내었다.

표 3

[0097]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 2
통기도(sec/100cc)		157	250	257	212	221	187
증방전 후	1회	70	92	73	70	35	6
	2회	76	77	95	73	21	-
음극 전사율(%)							

[0098] **1. 통기도**

[0099] 상기 실시예 및 비교예들에서 제조된 분리막 각각을 지름이 1 인치 (inch) 인 원이 들어갈 수 있는 크기로 서로

다른 10 개의 지점에서 재단한 10 개의 시료를 제작한 다음, 통기도 측정 장치 (아사히 세이코 사)를 사용하여 상기 각 시료에서 공기 100cc가 통과하는 시간을 측정하였다. 상기 시간을 각각 다섯 차례씩 측정한 다음 평균 값을 계산하여 이를 통기도로 하였다.

[0100] 2 충전 후 음극 활물질의 전사율

[0101] 양극 활물질로 LCO (LiCoO₂)를 두께 14 μm의 알루미늄 호일에 두께 94 μm로 양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 108 μm의 양극을 제조하였다. 음극 활물질로 천연 흑연과 인조 흑연(1:1)을 두께 8 μm의 구리 호일에 120 μm로 양면 코팅하고 건조, 압연하여 총 두께 128 μm의 음극을 제조하였다. 전해액으로는 EC/EMC/DEC + 0.2%LiBF₄ + 5.0% FEC + 1.0% VC + 3.00%SN +1.0%PS + 1.0%SA 의 유기용매에 혼합된 1.5M LiPF₆ (PANAX ETEC CO., LTD.)을 사용하였다.

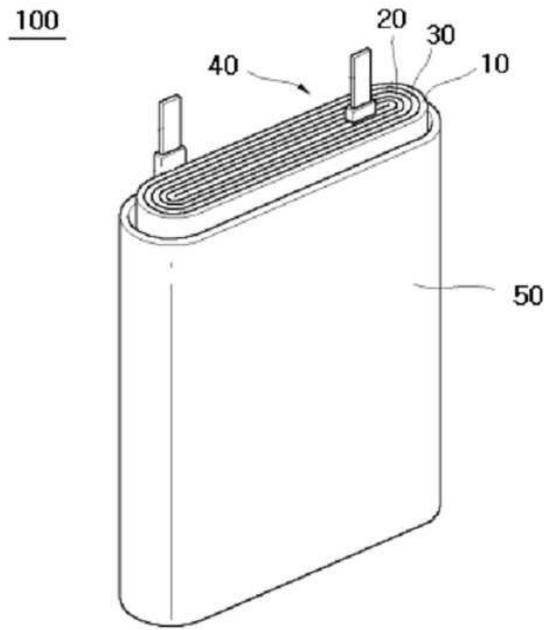
[0102] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 분리막을 상기 양극 및 음극 사이에 개재시켜 7cm×6.5cm의 전극 조립체로 권취하여 각각 2개의 시료를 준비하였다. 상기 전극 조립체를 100℃에서 3초, 9.0 kfg/cm²의 압력하에 1차 압착하여 알루미늄 코팅 파우치 (8cm*12cm)에 넣고 인접한 두 모서리를 143℃의 온도로 실링(sealing)한 후 상기 전해액 6.5g을 투입, 3분 이상 degassing machine을 이용하여 전지 내 공기가 남아있지 않도록 실링하였다. 상기 제조된 전지를 12시간 25℃에서 1차 에이징(aging)하고 100℃에서 120초, 9.0 kfg/cm²의 압력하에 2차 압착하였다. 이후, 전극 조립체를 12시간 25℃에서 2차 에이징(aging)하고 4.35V, 0.2C, 1시간 동안 pre-charge후 전지 내 가스를 제거하고, 아래 표 1의 충전, 방전 및 충전의 조건으로 충방전을 실시한 후 전지를 해체하고 음극의 활물질이 분리막에 전사된 이미지를 촬영(lumenera 사 고해상도 카메라)하고 전사된 활물질 면적을 이미지 분석기(Easy Measure converter 1.0.0.4)을 사용하여 측정하였다.

충/방/충	(충) 4.35V, 0.2C, 50 mA cut-off	5 hrs
	(방) 0.2C, 3V cut-off	5 hrs
	(충) 0.5C, 4V cut-off	2 hrs

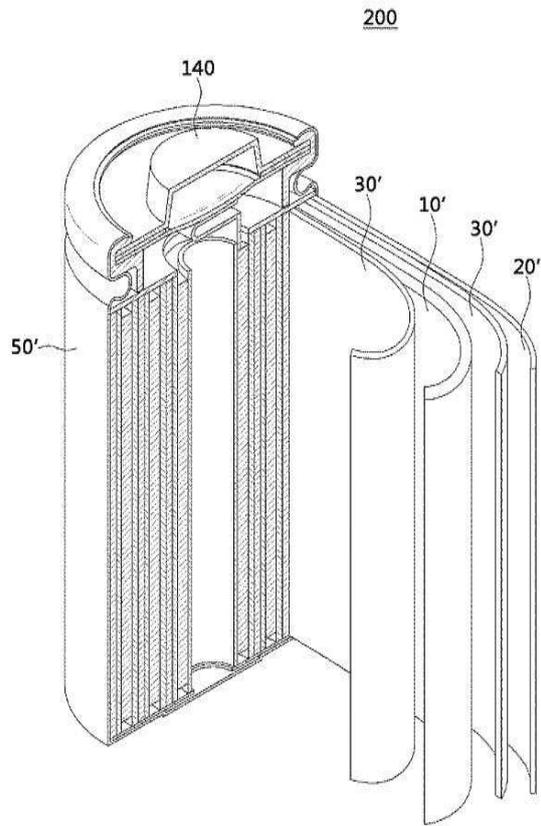
[0104] 상기 표 3에서 확인할 수 있는 바와 같이, 중량 평균 분자량이 400,000 내지 750,000 g/mol인 아크릴계 공중합체를 접착층 바인더로 사용한 실시예 1 내지 4의 경우 충전 후 음극 활물질의 전사율이 60%를 초과하여 충전 후에도 분리막과 음극간의 접착력이 강하여 형태 안정성이 유지되는 반면, 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량이 750,000 g/mol을 초과하는 비교예 1이나 아크릴계 공중합체의 중량 평균 분자량이 400,000 g/mol 미만인 비교예 2의 경우에도 충전 후 음극 활물질의 전사율이 크게 저하되었다.

도면

도면1



도면2



도면3

