



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월01일
 (11) 등록번호 10-1794264
 (24) 등록일자 2017년10월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 10/14* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0084188
 (22) 출원일자 2012년07월31일
 심사청구일자 2015년06월23일
 (65) 공개번호 10-2014-0017762
 (43) 공개일자 2014년02월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2005056800 A*
 JP2006120462 A*
 JP2004111160 A
 KR1020110129203 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 삼성에스디아이 주식회사
 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
 (72) 발명자
 하정기
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
 이용범
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
 (74) 대리인
 리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 **세퍼레이터, 이를 채용한 리튬전지 및 상기 세퍼레이터 제조방법**

(57) 요약

다공성 기재층; 및 상기 기재층의 적어도 일면 상에 형성된 중합체 코팅층을 포함하며, 상기 고분자 코팅층이 제 1 불소계 공중합체; 및 비불소계 중합체를 포함하며, 상기 제 1 불소계 공중합체와 비불소계 중합체가 3:1 내지 1:3의 중량비를 가지는 세퍼레이터가 제시된다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재층; 및

상기 기재층의 적어도 일면 상에 형성된 중합체 코팅층을 포함하며,

상기 중합체 코팅층이 제 1 불소계 공중합체; 및 비불소계 중합체를 포함하며, 상기 제 1 불소계 공중합체와 비불소계 중합체가 2:1 내지 1:2의 중량비를 가지며,

상기 비불소계 중합체가 폴리아크릴레이트(polyacrylate), 폴리메타크릴레이트(polymethacrylate), 폴리아마이드(polyamide, PA), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리아마이드-이미드 공중합체(polyamide-imide), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide, PEO), 폴리프로필렌옥사이드(polypropyleneoxide, PPO), 폴리에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체(polyethyleneoxide-proyleneoxide, PEO-PO), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVA), 폴리에틸렌비닐아세테이트(polyethylenevinylacetate, PEVA), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate, PMMA)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인. 세퍼레이터.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 불소계 공중합체가 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVdF-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-polytetrafluoroethylene, PVdF-PTFE), 및 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(polyvinylidene fluoride-polytetrafluoroethylene-hexafluoropropylene, PVdF-PTFE-HFP)로 이루어진 군에서 선택된 하나인 세퍼레이터.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 불소계 공중합체의 중량평균 분자량이 10,000 내지 1,500,000인 세퍼레이터.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 불소계 공중합체의 중량평균 분자량이 10,000 내지 600,000인 세퍼레이터.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 비불소계 중합체가 상기 제 1 불소계 중합체보다 높은 표면에너지(surface energy)를 가지는 세퍼레이터.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 비불소계 중합체가 20℃에서 35 mN/m 이상의 표면에너지를 가지는 세퍼레이터.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 비불소계 중합체가 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이

트, 메틸에타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 얻어지는 중합체인 세퍼레이터.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 코팅층이 겔(gel)을 형성하는 세퍼레이터.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 코팅층이 제 1 불소계 공중합체와 다른 하나 이상의 제 2 불소계 공중합체를 추가적으로 포함하는 세퍼레이터.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 기재층이 폴리올레핀을 포함하는 세퍼레이터.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 기재층의 두께가 1 μ m 내지 100 μ m인 세퍼레이터.

청구항 14

양극; 음극; 유기전해액; 및

상기 양극과 음극 사이에 제 1 항, 제 3 항 내지 제 7 항 및 제 9 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 세퍼레이터를 포함하는 리튬전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 유기전해액이 고유전율 용매와 저비점 용매를 포함하는 리튬전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서, 상기 고유전율 용매가 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 감마 부티로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 리튬전지.

청구항 17

제 15 항에 있어서, 상기 저비점 용매가 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 및 지방산 에스테르 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 리튬전지.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 세퍼레이터, 이를 채용한 리튬전지 및 상기 세퍼레이터 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 각종 기기의 소형화, 고성능화에 부합하기 위하여 리튬전지의 소형화, 경량화 가 중요해지고 있다. 또한, 전기 차량(Electric Vehicle) 등의 분야에 적용되기 위하여 리튬전지의 방전용량, 에너지밀도 및 사이클특성이 중요

해지고 있다. 상기 용도에 부합하기 위하여 단위부피당 방전 용량이 크고 에너지밀도가 높으며 수명특성이 우수한 리튬전지가 요구된다.

- [0003] 리튬전지에는 양극과 음극 사이에 단락을 방지하기 위하여 세퍼레이터가 배치된다. 유기계 세퍼레이터는 200℃ 이하에서 용융되는 물성을 가지고 있어, 내부 및/또는 외부의 자극에 의하여 전지가 고온이 되는 경우 수축이나 용융 등의 체적 변화에 의하여 전지 작동을 정지시키는 기능이 있다.
- [0004] 종래의 세퍼레이터는 전극과의 접촉력이 낮아 충방전시의 전극들간의 거리 증가로 인한 팽창이 크게 발생하므로 전지 부피가 증가하여 단위부피당 전지의 용량 및 에너지밀도가 감소할 수 있다.
- [0005] 또한, 전지의 지나친 부피 변화로 전지 내부에 이격이 발생하거나, 세퍼레이터가 파괴될 수 있다. 따라서, 이러한 세퍼레이터를 포함하는 리튬전지의 용량 및 에너지 밀도가 감소되고 수명특성이 저하될 수 있다.
- [0006] 따라서, 전극과의 접촉력이 향상된 세퍼레이터가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 한 측면은 전극과의 접촉력이 개선된 세퍼레이터를 제공하는 것이다.
- [0008] 다른 한 측면은 상기 세퍼레이터를 포함하는 리튬전지를 제공하는 것이다.
- [0009] 또 다른 한 측면은 상기 세퍼레이터의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 한 측면에 따라,
- [0011] 다공성 기재층; 및
- [0012] 상기 기재층의 적어도 일면 상에 형성된 중합체 코팅층을 포함하며,
- [0013] 상기 중합체 코팅층이 제 1 불소계 공중합체; 및 비불소계 중합체를 포함하며, 상기 제 1 불소계 공중합체와 비불소계 중합체가 3:1 내지 1:3의 중량비를 가지는 세퍼레이터가 제공된다.
- [0014] 다른 한 측면에 따라
- [0015] 양극; 음극; 유기전해액; 및
- [0016] 상기 양극과 음극 사이에 상술한 세퍼레이터를 포함하는 리튬전지가 제공된다.
- [0017] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0018] 중합체 용액을 다공성 기재층의 적어도 일면 상에 코팅하는 단계;
- [0019] 중합체가 코팅된 상기 다공성 기재층을 비용매에 침지시키는 단계; 및
- [0020] 상기 비용매로부터 중합체가 코팅된 다공성 기재층을 꺼내어 건조시키는 단계;를 포함하며,
- [0021] 상기 중합체 용액이 불소계 공중합체 및 비불소계 중합체를 포함하는 세퍼레이터 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0022] 한 측면에 따르면 다공성 기재층 상에 불소계 공중합체와 비불소계 중합체를 포함하는 중합체 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 포함함에 의하여 전극과 세퍼레이터의 접촉력이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 예시적인 구현예에 따른 세퍼레이터의 모식도이다.
- 도 2는 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

<부호의 설명>

- [0033] 예를 들어, 상기 비불소계 중합체는 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 메틸 에타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 단량체로부터 얻어지는 중합체일 수 있다.
- [0034] 상기 세퍼레이터에서 중합체 코팅층을 겔(gel)을 형성할 수 있다. 상기 중합체 코팅층이 겔을 형성함에 의하여 전극과의 접촉력이 향상될 수 있다.
- [0035] 상기 중합체 코팅층은 제 1 불소계 공중합체와 다른 하나 이상의 제 2 불소계 공중합체를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 제 2 불소계 공중합체는 상기 제1 불소계 공중합체와 다른 것으로서 당해 기술분야에서 사용가능한 불소계 공중합체라면 모두 가능하다.
- [0036] 상기 세퍼레이터에서 중합체 코팅층의 두께는 0.5 μ m 내지 10 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체 코팅층의 두께는 1 μ m 내지 5 μ m일 수 있다. 상기 중합체 코팅층의 두께가 너무 얇으면 세퍼레이터와 전극의 접촉성이 저하될 수 있으며, 상기 중합체 코팅층의 두께가 너무 두꺼우면 전지저항이 증가할 수 있다.
- [0037] 상기 세퍼레이터의 다공성 기재층은 유기층일 수 있다. 상기 다공성 기재층은 전자 전도성이 없고 이온 전도성이 있으며 유기 용매에 대한 내구성이 높고, 구멍 직경이 미세한 다공질막이 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 세퍼레이터의 다공성 기재층은 폴리올레핀을 포함하는 막일 수 있다. 폴리올레핀은 우수한 단락 방지 효과를 가지며 또한 섯다운(shut down) 효과에 의하여 전지 안정성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 기재층은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐 등의 폴리올레핀, 및 이들의 혼합물 혹은 공중합체 등의 수지로 이루어지는 막일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 다공성막이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 폴리올레핀계 수지로 이루어지는 다공성막; 폴리올레핀계의 섬유를 직조한 다공성막; 폴리올레핀을 포함하는 부직포; 절연성 물질 입자의 집합체 등이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리올레핀을 포함하는 다공성막은 상기 기재층 상에 형성되는 중합체 코팅층을 제조하기 위한 고분자 용액의 도포성이 우수하고, 세퍼레이터의 막 두께를 얇게 하여 전지 내의 활물질 비율을 높여 체적당 용량을 높일 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 상기 기재층의 재료로서 사용하는 폴리올레핀은, 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, 상기 폴리에틸렌은 유연성을 부여할 목적에서 2 종 이상을 혼합할 수 있다. 상기 폴리에틸렌의 조제에 사용하는 중합 촉매는 특별히 제한되지 않으며, 지글러-나타계 촉매나 필립스계 촉매나 메탈로센계 촉매 등을 사용할 수 있다. 기계적 강도와 고투과성을 양립시키는 관점에서, 폴리에틸렌의 중량평균분자량은 10만 내지 1200만일 수 있으며, 예를 들어, 20만 내지 300만일 수 있다. 폴리프로필렌은, 호모중합체, 랜덤공중합체, 블록공중합체일 수 있으며, 이를 단독 또는 2 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 또한, 중합 촉매는 특별히 제한되지 않으며, 지글러-나타계 촉매나 메탈로센계 촉매 등을 사용할 수 있다. 또 입체 규칙성도 특별히 제한되지 않으며, 이소택틱, 신디오택틱 또는 어택틱을 사용할 수 있으나, 저렴한 아이소택틱 폴리프로필렌을 사용할 수 있다. 또한 본 발명의 효과를 해치지 않는 범위에서, 폴리올레핀에는 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌 이외의 폴리올레핀 및 산화방지제 등의 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0040] 상기 세퍼레이터에서 다공성 기재층의 두께는 1 μ m 내지 100 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 기재층의 두께는 1 μ m 내지 30 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 기재층의 두께는 5 μ m 내지 30 μ m일 수 있다. 상기 다공성 기재층의 두께가 1 μ m 미만이면 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있으며, 상기 다공성 기재층의 두께가 100 μ m 초과이면 전지저항이 증가할 수 있다.
- [0041] 상기 세퍼레이터에서 다공성 기재층의 기공도는 5% 내지 95%일 수 있다. 상기 기공도가 5% 미만이면 전지저항이 증가할 수 있으며, 상기 기공도가 95% 초과이면 다공성 기재층의 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있다.
- [0042] 상기 세퍼레이터에서 다공성 기재층의 기공 크기는 0.01 μ m 내지 50 μ m일 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터에서 다공성 기재층의 기공 크기는 0.1 μ m 내지 20 μ m일 수 있다. 상기 기공 크기가 0.01 μ m 미만이면 전지 저항이 증가할 수 있으며, 상기 기공 크기가 50 μ m 초과이면 다공성 기재층의 기계적 물성을 유지하기 어려울 수 있다.
- [0043] 다른 일 구현예에 따른 리튬전지는 양극; 음극; 유기전해액; 및 상기 양극과 음극 사이에 상술한 세퍼레이터를 포함한다. 상기 리튬전지는 상술한 세퍼레이터를 포함함에 의하여 전극과 세퍼레이터의 접촉력이 향상되어 전지의 안정성이 향상될 수 있다.
- [0044] 상기 리튬전지에서 유기전해액은 고유전율 용매와 저비점 용매를 포함할 수 있다. 상기 고유전율 용매는 에틸

렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 및 감마 부티로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으며, 상기 저비점 용매는 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄 및 지방산 에스테르 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 리튬전지는 다음과 같은 방법에 의하여 제조될 수 있다.

[0046] 먼저 양극이 준비된다.

[0047] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0048] 상기 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-a}F_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_f(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_f(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.

[0049] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 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; F는 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; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.

[0050] 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiMn_xO_{2x}$ ($x=1, 2$), $LiNi_{1-x}Mn_xO_{2x}$ ($0 < x < 1$), $Ni_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFePO_4$ 등이다.

[0051] 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, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 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 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0052] 상기 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도

전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

- [0053] 상기 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0055] 상기, 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0056] 다음으로 음극이 준비된다.
- [0057] 예를 들어, 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다.
- [0058] 상기 음극활물질은 상술한 바와 같이 탄소계 재료일 수 있으나, 반드시 이것으로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 비전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0059] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0060] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.
- [0061] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO₂, SiO_x(0<x<2) 등일 수 있다.
- [0062] 음극활물질 조성물에서 도전재 및 바인더는 상기 양극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0063] 상기 음극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0064] 다음으로, 세퍼레이터가 준비된다.
- [0065] 세퍼레이터는 상술한 바와 같이 다공성 기재층; 및 상기 기재층의 적어도 일면 상에 형성된 중합체 코팅층을 포함하며, 상기 중합체 코팅층이 제 1 불소계 공중합체; 및 비불소계 중합체를 포함하며, 상기 제 1 불소계 공중합체와 비불소계 중합체가 3:1 내지 1:3의 중량비를 가진다.
- [0066] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0067] 상기 전해질은 액체 또는 겔(gel) 상태일 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 유기전해액이 준비된다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.
- [0069] 상기 유기용매는 상술한 고유전율 용매와 저비점 용매를 포함하는 유기 용매가 사용될 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ-부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디메틸카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 디에틸렌글리콜, 디메틸에

테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

- [0070] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y 는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.
- [0071] 도 2에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3) 및 음극(2) 사이에 세퍼레이터(4)가 배치되어 전지구조체를 형성할 수 있으며, 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층되거나, 와인딩되거나 접혀서 젤리롤이 형성될 수 있으며, 상기 젤리롤이 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기 전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있으며 또한 특별한 형태가 없는 파우치 형태일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 리튬전지는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량(EV) 등에 사용될 수 있다.
- [0073] 또 다른 일구현예에 다른 세퍼레이터 제조방법은 중합체 용액을 다공성 기재층의 적어도 일면 상에 코팅하는 단계; 중합체가 코팅된 상기 다공성 기재층을 비용매에 침지시키는 단계; 및 상기 비용매로부터 중합체가 코팅된 다공성 기재층을 꺼내어 건조시키는 단계;를 포함하며, 상기 중합체 용액이 불소계 공중합체; 및 비불소계 중합체를 3:1 내지 1:3의 중량비로 포함하는 상분리법이다.
- [0074] 상기 중합체 용액의 코팅은 딥코팅, 그라비아 코팅, 스프레이 코팅, 스핀 코팅 등의 방법이 사용될 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 가능한 모든 방법이 사용될 수 있다.
- [0075] 예를 들어, 불소계 공중합체, 비불소계 중합체 및 NMP를 포함하는 중합체 용액을 제조한 후, 상기 용액을 다공성 기재층 상에 도포한 후 상 분리가 발생하도록 상기 불소계 공중합체 및 비불소계 중합체에 대하여 비용매(non solvent) 또는 빈용매(poor solvent)이면서 상기 NMP에 대하여 친용매인 용매를 함유하는 조(bath)를 통과시킨 후 건조시켜 다공성인 중합체 코팅층을 형성시킬 수 있다. 상기 방법에 의하여 중합체 코팅층은 급속한 비용매 또는 빈용매의 유기 상분리 현상에 의하여 형성되며 수지 골격들이 서로 연결된 미세한 3차원 다공성 구조를 가질 수 있다. 즉, 불소계 공중합체 및 비불소계 중합체를 용해한 용액을 중합체에 대하여 빈용매 또는 비용매이면서 상기 중합체를 용해 또는 분산시키는 용매인 NMP에 대하여는 친용매인 다른 용매와 접촉시킴에 의하여 고속 상분리가 발생하고 이에 따라 중합체 코팅층이 3차원적인 다공성 메쉬 구조를 가질 수 있다.
- [0076] 상기 세퍼레이터 제조방법에서 상기 중합체 용액의 농도가 0.1중량% 내지 50중량%일 수 있다. 상기 중합체 용액의 농도가 0.1중량% 미만이면 분리막에 균일한 코팅층이 형성되기 어려울 수 있으며, 상기 중합체 용액의 농도가 50중량% 초과이면 용해도가 낮으며 용액의 점도가 높아 제조가 어려울 수 있다.
- [0077] 상기 세퍼레이터 제조방법에서 상기 건조 단계가 30℃ 내지 130℃의 온도에서 30분 내지 300분 동안 수행될 수 있다. 상기 건조 온도가 30℃ 미만이면 건조 시간이 지나치게 길어져 제조가 어려울 수 있으며, 상기 건조 온도가 130℃ 초과이면 분미락의 수축이 발생하여 분리막의 형상이 변형될 수 있다. 또한, 상기 건조 시간이 30분 미만이면 분리막 표면의 비용매가 충분히 제거되지 않을 수 있으며, 상기 건조 시간이 300분 초과이면 건조 시간이 지나치게 길어져 제조가 어려울 수 있다.
- [0078] 상기 중합체 용액의 용매는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 또는 이들의 혼합물일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 중합체를 용해시킬 수 있는 용매로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0079] 상기 비용매 또는 빈용매는 메틸알코올(methanol), 에틸알코올(ethanol), 프로필 알코올(propanol), 부틸 알코올(butanol) 등의 알코올류와 물 등일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 비용매 또는 빈용매로서 당해 기술분야에서 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0080] 상기 다공성 기재층을 제작하는 방법으로는, 공지 공용의 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌을 용융 및 압출시켜 필름으로 제작한 후, 저온에서 어닐링시키고 결정 도메인을 성장시킨 후, 이 상태

에서 연신을 실시하여 비정질 영역을 연장함으로써 미다공막을 형성하는 건식 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 용매 등의 기타 저분자 재료와 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등을 혼합한 후에, 필름 형성시키고, 이어서, 비결정상으로 용매나 저분자가 모여 아일랜드상(island phase)을 형성하기 시작한 필름을, 상기 용매나 저분자를 다른 휘발성 용매를 사용하여 제거함으로써 미다공막을 형성하는 습식 방법이 사용될 수 있다.

[0081] 상기 다공성 기재층은, 강도나 경도, 열수축률을 제어할 목적에서, 비도전성 입자, 기타 다른 필러, 섬유 화합물 등을 함유할 수 있다. 또한, 기재층 상에 고분자층을 적층할 때에, 밀착성을 향상시키거나 전해액과의 표면장력을 낮춰 액의 함침성을 향상시킬 목적에서, 미리 저분자 화합물이나 고분자 화합물로 기재층 표면을 피복 처리하거나, 자외선 등의 전자선 처리, 코로나 방전 플라즈마 가스 등의 플라즈마 처리를 실시할 수 있다. 특히, 전해액의 함침성이 높고, 비도전성 입자 및 결합체를 함유하는 다공막의 층과의 밀착성을 얻기 쉬운 점에서, 카르복실산기, 수산기 및 술폰산기 등의 극성기를 함유하는 고분자 화합물로 피복 처리할 수 있다.

[0082] 상기 다공성 기재층은, 인열 강도나, 기계적 강도를 높일 목적에서, 하나 이상의 층을 포함하는 다층 구조이도 된다. 구체적으로는, 폴리에틸렌 미다공막과 폴리프로필렌 미다공막의 적층체, 부직포와 폴리올레핀계 미다공막의 적층체 등일 수 있다.

[0083] 상기 중합체 코팅층은 무기 입자를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 무기 입자를 추가적으로 포함함에 의하여 세퍼레이터의 내산화성이 향상되고, 전지 특성의 열화가 억제될 수 있다. 상기 무기 입자는 알루미늄(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 티타니아(TiO_2) 등일 수 있다. 상기 무기 입자의 평균 입경은 10nm 내지 5 μm 일 수 있다. 평균 입경이 10nm 미만이면 무기 입자의 결정성이 저하되어 첨가 효과가 미미하며, 평균 입경이 5 μm 를 초과하면 무기 입자의 분산이 어려울 수 있다.

[0084] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0085] (세퍼레이터의 제조)

[0086] 실시예 1

[0087] 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-PTFE-HFP, 중량 평균 분자량(Mw) 450,000, DAIKIN) 4 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 96 중량부에 첨가하여 공중합체 4중량%가 용해된 중합체 용액을 제조하였다. 폴리아크릴레이트(ZEON) 8 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 92 중량부에 첨가하여 중합체 8중량%가 용해된 아크릴계 중합체 용액을 제조하였다. 상기 불소계 공중합체 용액과 아크릴계 중합체 용액을 1:1의 중량비로 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.

[0088] 상기 혼합 용액을 기재층으로 사용되는 두께 9 μm 의 폴리에틸렌 다공성막(ASAHI, ND509)의 양면에 바코터를 사용하여 2 μm 두께로 각각 코팅하여 두께 4 μm 의 중합체 코팅층을 형성시켰다. 상기 코팅층이 형성된 다공성막을 수조(water bath)에 넣고 상분리시킨 후, 열풍으로 80℃에서 15분 동안 건조시켜 다공성 기재층의 양면에 중합체 코팅층이 형성된 세퍼레이터를 제조하였다.

[0089] 실시예 2

[0090] 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 대신에 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-PTFE, 중량 평균 분자량(Mw) 450,000, DAIKIN)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[0091] 실시예 3

[0092] 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 대신에 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP, 중량 평균 분자량(Mw) 450,000, SOLVAY)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[0093] 실시예 4

[0094] 불소계 공중합체 용액과 아크릴계 중합체 용액을 4:1의 중량비로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

- [0095] 실시예 5
- [0096] 불소계 공중합체 용액과 아크릴계 중합체 용액을 4:1의 중량비로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0097] 실시예 6
- [0098] 불소계 공중합체 용액과 아크릴계 중합체 용액을 4:1의 중량비로 혼합하여 혼합 용액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0099] 비교예 1
- [0100] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP, 중량 평균 분자량(Mw) 1,100,000, KUREHA) 4 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 96 중량부에 첨가하여 공중합체 4중량%가 용해된 중합체 용액을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0101] 비교예 2
- [0102] 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP, 중량 평균 분자량 450,000, SOLVAY) 4 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 96 중량부에 첨가하여 공중합체 4중량%가 용해된 중합체 용액을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0103] 비교예 3
- [0104] 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-PTFE-HFP, 중량 평균 분자량(Mw) 450,000, DAIKIN) 4 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 96 중량부에 첨가하여 공중합체 4중량%가 용해된 중합체 용액을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0105] 비교예 4
- [0106] 폴리비닐리덴플루오라이드-폴리테트라플루오로에틸렌 공중합체(PVDF-PTFE, 중량 평균 분자량(Mw) 450,000, DAIKIN) 4 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 96 중량부에 첨가하여 공중합체 4중량%가 용해된 중합체 용액을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0107] 비교예 5
- [0108] 폴리아크릴레이트(ZEON) 8 중량부를 N-메틸-2-피롤리돈 92 중량부에 첨가하여 중합체 8중량%가 용해된 중합체 용액을 단독으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.
- [0109] (음극의 제조)
- [0110] 제조예 1
- [0111] 평균 입경 25 μ m의 흑연 입자(C1SR, 일본탄소) 97중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더(ZEON) 1.5중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC, NIPPON A&L) 1.5중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 10 μ m 두께의 구리 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100 $^{\circ}$ C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120 $^{\circ}$ C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극판을 제조하였다.
- [0112] (음극 및 세퍼레이터로 이루어진 구조체의 제조)
- [0113] 실시예 7
- [0114] 제조예 1에서 제조된 음극판과 실시예 1에서 제조된 세퍼레이터를 대면시켜 파우치에 삽입하고 1M의 LiPF₆가 a) 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트 (EMC)/디에틸렌카보네이트(DEC)의 3/5/2(부피비) 혼합용매, b) 에틸렌카보네이트(EC)/에틸프로피오네이트(EP)/디플루오로에테르(FE)의 2/6/2(부피비) 혼합용매, c) 에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)/에틸프로피오네이트(EP)의 3/1/6(부피비) 혼합용매, d) 에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)/에틸프로피오네이트(EP)/디플루오로에테르(FE)의 2/1/6/1(부피비) 혼합용매에 용해된 유기 전해액을 각각 주입한 후 파우치를 진공 밀봉하였다. 상기 밀봉된 파우치를 100 $^{\circ}$ C에서 고온 압착시켜 음극

/세퍼레이터로 이루어진 구조체를 용매 종류에 따라 각각 제조하였다.

- [0115] 실시예 8 내지 12
- [0116] 실시예 2 내지 6에서 제조된 세퍼레이터를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구조체를 제조하였다.
- [0117] 비교예 6 내지 10
- [0118] 비교예 1 내지 5에서 제조된 세퍼레이터를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 구조체를 제조하였다.

- [0119] (양극 및 리튬 전지의 제조)
- [0120] 실시예 13
- [0121] LiCoO₂ 97중량%, 도전체로서 카본 블랙 분말 1.5중량% 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, SOLVAY) 1.5중량%를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 투입한 후 기계식 교반기를 사용하여 30분간 교반하여 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 20 μ m 두께의 알루미늄 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100 $^{\circ}$ C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120 $^{\circ}$ C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 양극판을 제조하였다.
- [0122] 상기 양극판과 상기 제조예 1에서 제조된 음극판 사이에 상기 실시예 1에서 제조된 세퍼레이터를 대면시켜 파우치에 삽입하고 1M의 LiPF₆를 실시예 7의 용매와 동일한 혼합용매에 용해된 전해액을 주입한 후, 파우치를 진공 밀봉하고 100 $^{\circ}$ C에서 고온 압착시켜 파우치셀을 제조하였다.
- [0123] 실시예 14 내지 18
- [0124] 실시예 1에서 제조된 세퍼레이터 대신에 실시예 2 내지 6에서 제조된 세퍼레이터를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0125] 비교예 11 내지 15
- [0126] 실시예 1에서 제조된 세퍼레이터 대신에 비교예 1 내지 5에서 제조된 세퍼레이터를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 13과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

- [0127] 평가예 1; 접착력 평가
- [0128] 실시예 7 내지 12 및 비교예 6 내지 10에서 제조된 구조체에서 파우치를 제거한 후 음극과 세퍼레이터의 접착력을 평가하였다. 접착력 평가는 박리테스트를 통하여 수행되었다.
- [0129] 상기 파우치에서 꺼낸 음극/세퍼레이터 구조체를 박리강도 시험기(INSTRON社)에 장착하여 음극/세퍼레이터 사이의 박리강도를 측정한다.
- [0130] 접착력 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

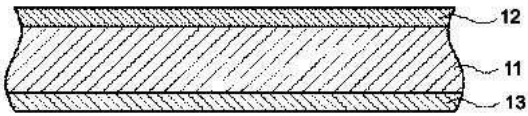
	전해액	접착력[N/mm]
실시예 7	a)	0.020
	b)	0.017
	c)	0.029
	d)	0.030
실시예 8	a)	0.017
	b)	0.031
	c)	0.035
	d)	0.037

실시예 9	a)	0.023
	b)	0.019
	c)	0.023
	d)	0.023
실시예 10	a)	0.016
	b)	0.012
	c)	0.007
	d)	0.011
실시예 11	a)	0.017
	b)	0.012
	c)	0.013
	d)	0.013
실시예 12	a)	0.026
	b)	0.032
	c)	0.022
	d)	0.032
비교예 6	a)	0
	b)	0
	c)	0
	d)	0
비교예 7	a)	0.020
	b)	0
	c)	0.021
	d)	0.026
비교예 8	a)	0
	b)	0
	c)	0
	d)	0
비교예 9	a)	0.02
	b)	0
	c)	0
	d)	0
비교예 10	a)	0.03
	b)	0
	c)	0.048
	d)	0.036

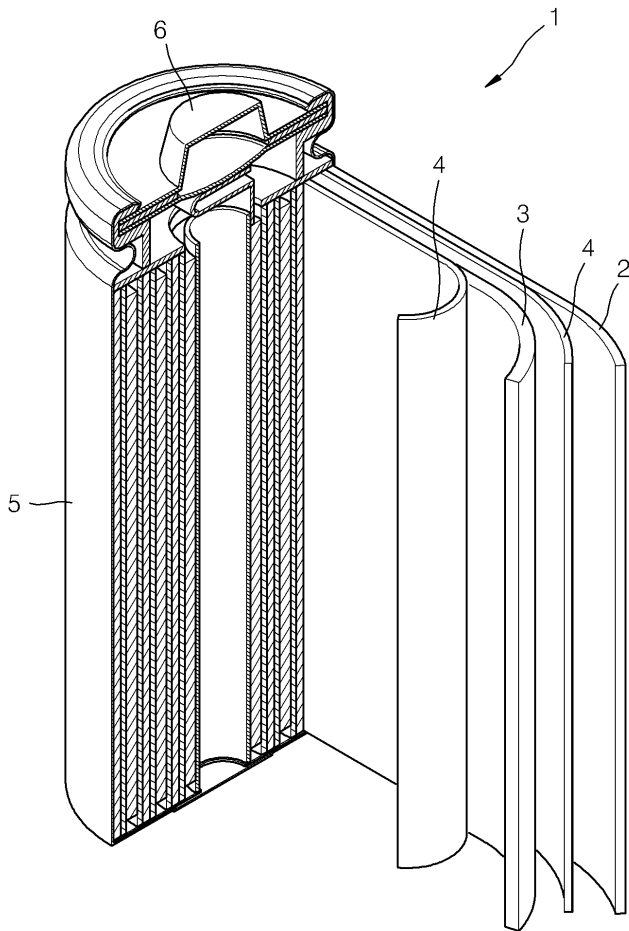
- [0132] 하기 표 1에 보여지는 바와 같이 실시예 7 내지 12의 구조체는 비교예 6 내지 10의 구조체에 비하여 접착력이 현저히 향상되었다. 특히, 전해액 b)에 대하여 우수한 접착력을 나타내었다.
- [0133] 평가예 2: 수명 특성 평가
- [0134] 상기 실시예 13~18 및 비교예 11~15에서 제조된 상기 코인셀을 25℃에서 리튬 금속 대비 3.6~4.3V의 전압 범위에서 0.1C rate의 정전류로 1회 충방전하였다(화성 단계).
- [0135] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 리튬 금속 대비 3.6~4.3V의 전압범위에서 0.2C rate의 정전류로 1회 충방전하였다(표준 충방전 단계).
- [0136] 이어서, 상기 코인셀을 25℃에서 리튬 금속 대비 3.6~4.3V의 전압 범위에서 0.2C rate의 정전류로 100회 충방전하여 수명특성을 평가하였다. 용량유지율은 하기 수학적 식 1로 표시된다.
- [0137] <수학적 식 1>
- [0138] 용량 유지율[%]=[100th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100
- [0139] 실시예 7 내지 12의 구조체를 포함하는 실시예 13 내지 18의 리튬전지는 비교예의 리튬전지에 비하여 향상된 용량유지율 즉 수명특성을 나타내었다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

고분자 코팅층

【변경후】

중합체 코팅층