



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년06월20일
 (11) 등록번호 10-1042675
 (24) 등록일자 2011년06월13일

(51) Int. Cl.

H01M 10/04 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0060987

(22) 출원일자 2008년06월26일

심사청구일자 2008년06월26일

(65) 공개번호 10-2010-0001173

(43) 공개일자 2010년01월06일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070005341 A*

KR1020070091938 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

장영철

경기도 수원시 영통구 신동 삼성SDI

(74) 대리인

박상수

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 조수익

(54) 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체에 있어서, 상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하고, 상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며, 상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

따라서 본 발명의 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지는 고용량 리튬 이차 전지에서 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의하여 이루어지는 다공막의 상기 바인더의 함량을 한정함으로써, 내부단락 특성이 우수하고, 용량특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체에 있어서,

상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하고,

상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며,

상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%이고,

상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 금속산화물의 적어도 하나의 물질을 포함하며, 상기 리튬과 합금이 가능한 금속은 Sn, Si, Ge, Cr, Al, Mn, Ni, Zn, Co, In, Cd, Bi, Pb 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지고, 상기 금속산화물은 상기 금속으로부터 환원되어 형성되는 SnO₂, SnO, SiO₂, SiO, GeO, CrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al(OH)₃, MnO₂, Mn₂O₃, NiO₂, NiO, ZnO, CoO, InO₃, CdO, Bi₂O₃, PbO 및 V₂O₅로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질을 혼합한 복합물이고, 상기 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 세라믹 물질은 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂) 및 티타늄 산화물(TiO₂)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극조립체.

청구항 7

양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극, 상기 양극과 상기 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하고,

상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며,

상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%이고,

상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 금속산화물의 적어도 하나의 물질을 포함하며, 상기 리튬과 합금이 가능한 금속은 Sn, Si, Ge, Cr, Al, Mn, Ni, Zn, Co, In, Cd, Bi, Pb 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지고, 상기 금속산화물은 상기 금속으로부터 환원되어 형성되는 SnO₂, SnO, SiO₂, SiO, GeO, CrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al(OH)₃, MnO₂, Mn₂O₃, NiO₂, NiO, ZnO, CoO, In₂O₃, CdO, Bi₂O₃, PbO 및 V₂O₅로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질을 혼합한 복합물이고, 상기 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 7 항에 있어서,

상기 바인더는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 더 포함하는 것으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 세라믹 물질은 실리카(SiO₂), 알루미나(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂) 및 티타늄 산화물(TiO₂)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 13

3000mAh 이상의 전지용량을 갖는 리튬 이차 전지에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극, 상기 양극과 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체 및 전해액을 포함하되,

상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며,

상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%이고,

상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 금속산화물의 적어도 하나의 물질을 포함하며, 상기 리튬과 합금이 가능한 금속은 Sn, Si, Ge, Cr, Al, Mn, Ni, Zn, Co, In, Cd, Bi, Pb 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지고, 상기 금속산화물은 상기 금속으로부터 환원되어 형성되는 SnO₂, SnO, SiO₂, SiO, GeO, CrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al(OH)₃, MnO₂, Mn₂O₃, NiO₂, NiO, ZnO, CoO, InO₃, CdO, Bi₂O₃, PbO, 및 V₂O₅로 이루어지는 군에서 선택되는 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질은 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질을 혼합한 복합물이고, 상기 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 17

삭제

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 바인더는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 더 포함하는 것으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 19

제 13 항에 있어서,

상기 세라믹 물질은 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂) 및 티타늄 산화물(TiO₂)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

청구항 20

제 13 항에 있어서,

상기 전해액은 비수성 유기용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 고용량 이차전지에서의 내부단락특성 및 용량특성이 우수한 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화가 급속하게 진전됨에 따라서 이들의 구동 전원으로서 사용되는 전지의 소형화 및 고용량화에 대한 필요성이 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 작동 전압이 3.6V 이상으로서, 휴대용 전자 기기의 전원으로 많이 사용되고 있는 니켈-카드뮴 전지나, 니켈-수소 전지보다 3배나 높고, 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 측면에서 급속하게 신장하고 있는 추세이다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 산화, 환원 반응에 의하

여 전기 에너지를 생성한다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질을 양극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.

- [0004] 리튬 이차 전지는 음극판과 양극판이 세퍼레이터를 사이에 두고 일정 형태, 예를 들어 젤리-롤(jelly-roll) 형태로 감겨 형성되는 전극조립체와, 이 전극조립체와 전해액이 수납되는 캔과, 상기 캔의 상부에 조립되는 캡조립체로 구성된다.
- [0005] 종래 음극 활물질로는 리튬 금속을 사용하였으나, 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트(dendrite) 형성으로 인한 전지 단락이 발생하여 폭발의 위험성이 있으므로 상기 리튬 금속 대신 탄소계 물질이 음극 활물질로서 많이 사용되고 있다.
- [0006] 하지만 상기 비정질계 탄소는 용량이 크지만, 충방전 과정에서 비가역성이 크다는 문제점이 있고, 결정질계 탄소, 예를 들면 그래파이트의 경우, 이론 한계 용량이 372 mAh/g으로서 용량이 높아 음극 활물질로 이용되고 있으나, 수명열화가 심하다는 문제점이 있다.
- [0007] 또한, 이러한 그래파이트(graphite)나 카본계 활물질은 이론 용량이 다소 높다고 하여도 380 mAh/g 정도 밖에 되지 않아, 고용량 리튬 전지의 개발시 상술한 음극을 사용할 수 없게 되는 문제점이 있다.
- [0008] 이와 같은 문제점을 개선하기 위하여 현재 활발히 연구되고 있는 물질이 금속계 음극활물질 또는 금속복합계의 음극 활물질로써, 예를 들어 알루미늄, 게르마늄, 실리콘, 주석, 아연, 납 등의 금속을 음극활물질로서 활용한 리튬 전지가 연구되고 있다.
- [0009] 이러한 재료는 고용량인 반면 고에너지 밀도를 가지며, 탄소계 재료를 이용한 음극 활물질보다 많은 리튬이온을 흡장, 방출할 수 있어 고용량 및 고에너지 밀도를 갖는 전지를 제조할 수 있다. 예를 들어 순수한 실리콘은 4017mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는 것으로 알려져 있다.
- [0010] 또한, 종래의 세퍼레이터로는 통상 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 미다공성 고분자막 또는 이들의 다중막이 사용하였으나, 이러한 폴리올레핀계 세퍼레이터는 다공막층이 시트(sheet) 또는 필름(film) 형태이므로, 내부 단락이나 과충전에 의한 발열에 의해 다공막의 기공 막힘과 함께 시트상 세퍼레이터도 수축하는 결점을 가진다.
- [0011] 따라서, 시트상 세퍼레이터가 전지의 내부 발열에 의해 수축이 일어나서 찌그러지게 되면 세퍼레이터가 줄어들어서 없어진 부분은 양극과 음극이 직접 닿게 되므로 발화, 과열, 폭발에 이르게 되는 문제점이 있다.
- [0012] 이때, 이러한 종래의 폴리올레핀계 세퍼레이터는 상술한 바와 같은 금속계의 음극활물질 또는 금속복합계의 음극활물질을 사용하는 경우에는 세퍼레이터의 수축 등에 의한 안정성이 더욱 문제시된다.
- [0013] 즉, 금속계 음극활물질 또는 금속복합계 음극활물질의 경우, 충방전 과정에서의 발열량이 커서 탄소계 음극활물질의 경우보다 세퍼레이터의 수축을 더욱 심화시키는 문제점이 있다.
- [0014] 또한, 금속계 음극활물질 또는 금속복합계 음극활물질에 포함된 상술한 실리콘이나 주석과 같은 무기질 입자가 충전에 의하여 리튬을 흡장하여 그 부피가 약 300 내지 400%에 이를 정도로 팽창하는 문제점이 있고, 또한, 방전에 의하여 리튬이 방출되면 상기 무기질 입자는 수축하게 되며, 이와 같은 충방전 사이클을 반복하게 되면, 충방전 과정에서 부피 변화로 인해 활물질 사이의 도전성이 저하되거나, 음극 집전체로부터 음극활물질이 박리되어 수명이 저하되는 문제점이 있다.
- [0015] 또한, 금속계 음극활물질 또는 금속복합계 음극활물질에 포함된 무기질 입자의 부피팽창은 종래의 탄소계 음극 활물질보다 심하여 세퍼레이터 상의 전해액의 분포의 불균일을 더 심화함에 따라 수명이 저하되는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0016] 따라서 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 제반 단점과 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고용량 리튬 이차 전지에서 내부단락특성이 우수하고, 또한, 용량특성이 우수한 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제조함에 본 발명의 목적이 있다.

과제 해결수단

- [0017] 본 발명은 양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체에 있어서, 상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하고, 상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며, 상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 전극조립체를 제공한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 양극 활물질층을 구비하는 양극, 음극 활물질층을 구비하는 음극, 상기 양극과 상기 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극 활물질층은 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 포함하고, 상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며, 상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 3000mAh 이상의 전지용량을 갖는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 양극 활물질층을 구비하는 양극과 음극 활물질층을 구비하는 음극을 분리시키는 세퍼레이터를 포함하고, 상기 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하며, 상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 상기 바인더는 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명은 상기 바인더는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

효과

- [0022] 따라서 본 발명의 전극조립체 및 이를 구비하는 리튬 이차 전지는 고용량 리튬 이차 전지에서 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의하여 이루어지는 다공막을 세퍼레이터로 사용하고, 또한, 상기 바인더의 함량을 한정함으로써, 내부단락 특성이 우수하고, 용량특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의하여 이루어지는 다공막에서의 상기 바인더를 탄성력이 좋은 물질을 사용함으로써, 내부단락 특성이 우수하고, 용량특성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0024] 본 발명의 상기 목적과 기술적 구성 및 그에 따른 작용효과에 관한 자세한 사항은 이하 본 발명의 상세한 설명에 의해 보다 명확하게 이해될 것이다.
- [0025] 본 발명의 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체 및 이를 구비하는 이차전지를 설명하면 다음과 같다.
- [0026] 본 발명의 세퍼레이터는 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막을 포함하여 이루어지며, 상기 세라믹 물질과 바인더를 용매에 혼합하여 페이스트를 제작한 후 상기 페이스트를 이용하여 양극 또는 음극 또는 양쪽 전극 모두에 다공막을 형성할 수 있다.
- [0027] 상기 다공막은 기존의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 필름상 세퍼레이터의 역할을 할 수 있다.
- [0028] 상기 세라믹 물질은 실리카(SiO₂), 알루미늄(Al₂O₃), 지르코늄 산화물(ZrO₂), 티타늄 산화물(TiO₂)로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이 사용될 수 있으며, 또한, 지르코늄, 알루미늄, 실리콘, 티타늄 각각의 절연성 질화물, 수산화물, 케톤화물, 또는 이러한 화합물들의 혼합물이 사용될 수 있다. 이때, 절연성 질화물이라는 한정인 티타늄 나이트라이드(TiN) 등은 도전성을 가지므로 본 발명의 세라믹 물질로 적합하지 않기 때문에 언급된 것이다.
- [0029] 상기 바인더로는 탄성력이 우수한 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)을 사용할 수 있다.
- [0030] 상기 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)은 테프론이 주성분으로, 다공막의 유연성을 향상시키기 위해 사용된다.

- [0031] 또한, 상기 바인더로는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막에 상기 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무를 바인더로 사용하는 경우, 이들 바인더의 바인딩 메카니즘은 점접착이므로, 접착 네트워크가 충분하지 않은 경우 취성(brittleness) 특성을 충분히 완화시키기 어려운 문제점이 있으나, 이러한 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무 바인더에 상술한 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 바인더가 첨가되어 적절히 분산되는 경우, 세라믹 물질을 그물망처럼 감싸게 되고, 따라서, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 바인더는 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무 바인더를 보완하여 다공막의 유연성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0033] 또한, 상기 합성 고무계 라텍스형 바인더 또는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무는 상온에서 고무 형태를 가지기 때문에 압연 후에 다시 부피가 일정 정도 증가하는 스프링 백(spring back) 현상이 발생하게 되는데, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 바인더를 함께 사용함으로써, 이러한 현상의 발생을 감소시킬 수 있는 이점도 있다.
- [0034] 즉, 프레스 공정에서 일정 정도 압력을 가하여 원하는 두께의 다공막이 형성된다고 하더라도, 다시 두께가 회복되면 젤리롤이 커지게 되어 케이스에 삽입 시 또는 삽입 후에 불량 발생 가능성이 있는데, 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE) 바인더를 함께 사용함으로써 이를 감소시킬 수 있다.
- [0035] 상기 합성 고무계 라텍스형 바인더는 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 라텍스, 니트릴 부타디엔 고무(NBR) 라텍스, 메틸 메타크릴레이트 부타디엔 고무 라텍스, 클로로프렌 고무 라텍스, 카르복시 변성 스티렌 부타디엔 고무 라텍스 및 변성 폴리오가노실록산계 중합체 라텍스로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 가교구조를 갖는 아크릴계 고무는 아크릴계 주단량체의 중합체 또는 공중합체와 가교성 공단량체의 가교반응에 의해 형성될 수 있다. 아크릴계 주단량체의 중합체 또는 공중합체 1종만을 사용하게 되면 결합 구조가 약해서 끊어지기 쉽지만, 아크릴계 주단량체의 중합체 또는 공중합체에 가교성 단량체를 넣어주면 가교성 단량체가 아크릴계 주단량체의 중합체 또는 공중합체 구조와 결합하여 더욱 단단한 그물 구조를 만들어 줄 수 있다. 이러한 그물 구조를 갖는 고분자는 가교도가 증가할 수록 용매 중에서 팽윤되기 어렵다. 상기 가교구조를 갖는 아크릴계 고무 바인더는 주사슬 분자의 1만 분자당 단위에 대해 2 내지 10개의 가교점, 바람직하게는 4 내지 5개의 가교점을 갖는 3차원 가교구조로 이루어질 수 있다. 따라서 본 발명의 가교구조를 갖는 아크릴계 고무는 전해액이 흡습되었을 때 팽윤하지 않는 내팽창성을 가질 수 있다.
- [0037] 세라믹 물질의 본래 특성상 분해 온도가 1000℃ 이상이고, 또한 바인더로서는 분해 온도가 250℃ 이상이 되는 가교구조를 갖는 아크릴계 고무 바인더를 사용하게 되므로 내열성이 높은 전지를 얻을 수 있어 내부 단락에 대한 안정성이 높아진다.
- [0038] 상기 아크릴계 주단량체로는 메톡시메틸아크릴레이트(methoxymethyl acrylate), 메톡시에틸아크릴레이트(methoxyethyl acrylate) 에톡시에틸아크릴레이트(ethoxyethyl acrylate), 부톡시에틸아크릴레이트(butoxyethylacrylate), 메톡시에톡시에틸아크릴레이트(methoxyethoxyethyl acrylate), 디사이클로펜텐일록시 에틸아크릴레이트(dicyclopentenylloxyethyl acrylate) 중에서 선택되는 알콕시알킬 아크릴레이트(alkoxyalkyl acrylate); 비닐메타크릴레이트(vinyl methacrylate), 비닐아크릴레이트(vinyl acrylate), 알릴메타크릴레이트(allyl methacrylate), 1,1-디메틸프로펜일메타크릴레이트(1,1-dimethylpropenyl methacrylate), 1,1-디메틸프로펜일아크릴레이트(1,1-dimethylpropenyl acrylate), 3,3-디메틸부텐일메타크릴레이트(3,3-dimethylbutenyl methacrylate), 3,3-디메틸부텐일 아크릴레이트(3,3-dimethylbutenyl acrylate) 중에서 선택되는 알켄일 아크릴레이트 또는 알켄일 메타크릴레이트; 디비닐 이타코네이트(divinyl itaconate), 디비닐 말레이트(divinyl maleate) 중에서 선택되는 불포화디카복실산에스테르 (unsaturated dicarboxylic acid ester); 비닐 1,1-디메틸프로펜일 에테르(vinyl 1,1-dimethylpropenyl ether), 비닐 3,3-디메틸부텐일 에테르(vinyl 3,3-dimethylbutenyl ether) 중에서 선택되는 비닐기 함유 에테르; 1-아크릴로일록시-1-페닐에텐(1-acryloyloxy-1-phenylethene); 및 메틸메타크릴레이트(methyl methacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0039] 상기 가교성 공단량체로는 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate), 메틸아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸아크릴레이트(ethyl acrylate), 프로필아크릴레이트(propyl acrylate), 부틸아크릴레이트(buthyl acrylate), 옥틸아크릴레이트(octyl acrylate), 이소옥틸아크릴레이트(iso-octyl acrylate)중에서 선

택되는 알킬 아크릴레이트(alkyl acrylate);비닐 클로로아세테이트(vinyl chloroacetate), 아크릴 클로로아세테이트(acryl chloroacetate) 중에서 선택되는 알켄일클로로아세테이트(alkenyl chloroacetate); 글리시딜아크릴레이트(glycidyl acrylate), 비닐글리시딜에테르(vinylglycidyl ether), 아크릴글리시딜에테르(acryl glycidyl ether) 중에서 선택되는 글리시딜기 함유 에스테르 또는 에테르; 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 말레산(maleic acid) 중에서 선택되는 불포화카복실산; 2-클로로에틸비닐에테르(2-chloroethyl vinyl ether); 클로로메틸스티렌(chloromethyl styrene); 및 아크릴로니트릴(acrylonitrile)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

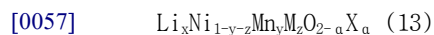
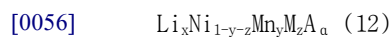
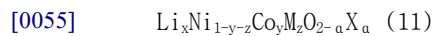
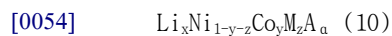
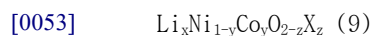
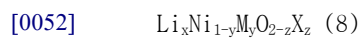
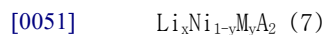
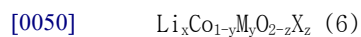
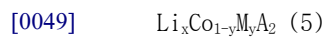
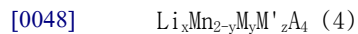
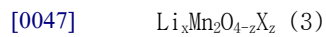
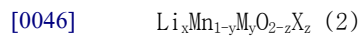
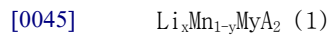
[0040] 이때, 상기 바인더의 함량은 세라믹 물질과 바인더에 의해 결합되어 이루어지는 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것이 바람직하다.

[0041] 상기 바인더는 세라믹 분말끼리의 결합, 또한 세라믹층과 활물질층을 결합시키는 역할을 하는 것으로, 상기 바인더의 함량이 5 중량% 미만인 경우는 세라믹층의 유연성이 떨어지고, 세라믹층의 결합력이 부족하여 세라믹층의 스크래치(scratch) 강도가 저하되어 잘 긁히는 문제점이 있고, 특히, 부피팽창이 심한 고용량 음극활물질을 사용하는 경우 음극활물질층의 부피팽창으로 인하여 다공막층의 유지가 어려울 수 있다. 또한, 15 중량%를 초과하는 경우 세라믹 분말 사이의 기공을 막게 되고, 이로 인하여 리튬 이온의 원활한 이동을 방해하여 용량이 저하되는 문제점이 있다.

[0042] 다음으로, 본 발명의 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체 및 이를 구비하는 이차 전지는 양극 및 음극을 포함한다.

[0043] 상기 양극은 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질 및 상기 양극 활물질이 도포된 양극집전체를 포함하며, 이러한 양극 활물질로는 코발트, 망간, 니켈에서 선택되는 최소한 1종 및 리튬과의 복합산화물 중 1종 이상의 것이 바람직하고, 다만, 본 발명에서 상기 양극 활물질의 종류를 한정하는 것은 아니다.

[0044] 그 대표적인 예로는 하기에 기재된 리튬 함유 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.



[0058] (상기 식에서 $0.9 \leq x \leq 1.1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$, $0 \leq a \leq 2$ 이고, M과 M'은 동일하거나 서로 다르며, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, Sn, V, Ge, Ga, B, As, Zr, Mn, Cr, Fe, Sr, V 및 희토류 원소로 이루어진 군에서 선택되며, A는 O, F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되고, X는 F, S 및 P로 이루어진 군에서 선택된다.)

[0059] 상기 음극은 음극 활물질 및 상기 음극 활물질이 도포된 음극집전체를 포함하며, 본 발명에서는 이러한 음극 활

물질로 리튬과 합금화가 가능한 금속물질을 포함하는 음극활물질 또는 리튬 바나듐 산화물(LiV₃O₅)을 사용한다.

- [0060] 이때, 상기 리튬과 합금화가 가능한 금속물질을 포함하는 음극활물질은 이들 단독으로 음극활물질에 사용될 수 있으며, 또한, 이들 금속물질과 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질을 혼합한 복합물로 음극 활물질에 사용될 수 있다.
- [0061] 상기 금속물질은 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 이들의 금속산화물의 1종 또는 2종 이상을 포함하여 형성될 수 있으며, 상기 리튬과 합금이 가능한 금속은 Sn, Si, Ge, Cr, Al, Mn, Ni, Zn, Co, In, Cd, Bi, Pb 및 V로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어질 수 있으며, 상기 금속산화물은 상기 금속으로부터 환원되어 형성되는 SnO₂, SnO, SiO₂, SiO, GeO, CrO₂, Cr₂O₃, Al₂O₃, Al(OH)₃, MnO₂, Mn₂O₃, NiO₂, NiO, ZnO, CoO, InO₃, CdO, Bi₂O₃, PbO, 및 V₂O₅로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질로 이루어질 수 있다.
- [0062] 상기 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 탄소계 물질은 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질을 사용할 수 있다.
- [0063] 이러한 리튬과 합금화가 가능한 금속물질을 포함하는 음극활물질 또는 리튬 바나듐 산화물은 고용량이면서 고에너지 밀도를 가지며, 탄소계 재료와 마찬가지로 리튬에 대하여 가역적인 충방전을 할 수 있으므로, 음극활물질의 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 탄소계 재료를 이용한 음극 활물질보다 많은 리튬이온을 흡장, 방출할 수 있어 고용량을 갖는 전지를 제조할 수 있다.
- [0064] 이때, 본 발명에서는 3000mAh 이상의 전지용량을 갖는 전지를 고용량 전지로 정의한다.
- [0065] 하지만, 이러한 높은 용량을 갖는 금속물질을 포함하는 음극 활물질 또는 리튬 바나듐 산화물의 경우, 음극 활물질에 포함된 상술한 실리콘이나 주석 등과 같은 무기질 입자가 충전에 의하여 리튬을 흡장하여 그 부피가 약 300 내지 400%에 이를 정도로 팽창하는 문제점이 있고, 또한, 이러한 부피팽창특성으로 인하여, 충방전 과정에서 부피 변화로 인해 활물질 사이의 도전성이 저하되거나, 음극 집전체로부터 음극활물질이 박리되어 수명이 저하되는 문제점이 있다.
- [0066] 또한, 이러한 부피팽창특성은 종래의 탄소계 음극활물질보다 심하여 폴리올레핀계 세퍼레이터 상의 전해액의 분포의 불균일을 더 심화함에 따라 수명이 저하되는 문제점이 있다.
- [0067] 하지만, 본 발명에서는 세퍼레이터로 상술한 바와 같은 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막을 사용함으로써, 상기 다공막이 상기 음극활물질의 부피팽창을 억제하여 도전성의 저하 또는 음극활물질의 박리의 문제점을 해결할 수 있으며, 또한, 상기 다공막은 종래의 폴리올레핀계 세퍼레이터 보다 기공(pore)이 많아 전해액의 흡습력이 좋기 때문에 세퍼레이터 상의 전해액의 분포를 고르게 유지하여 수명이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 다공막의 바인더로 탄성력이 우수한 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)을 사용함으로써, 다공막의 유연성을 향상시켜 음극활물질의 부피팽창을 보다 효과적으로 억제할 수 있으며, 또한, 예를 들어, 동일한 결합력의 다공막을 형성한다고 가정시, 탄성력이 우수한 바인더를 사용함으로써, 종래보다 적은 양의 바인더를 사용할 수 있으므로, 상대적으로 세라믹 물질의 양을 증가시킬 수 있어, 음극활물질의 부피팽창을 보다 효과적으로 억제하고, 전해액 흡습력도 증가시킬 수 있으며, 고용량 전지에서 내부단락 발생하더라도 안정성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0069] 양극 집전체로는 알루미늄 및 알루미늄 합금 등이 사용될 수 있으며, 음극 집전체로는 구리 및 구리 합금 등이 사용될 수 있다. 상기 양극 집전체 및 음극 집전체의 형태로는 호일, 필름, 시트, 펀칭된 것, 다공질체, 발포체 등을 들 수 있다.
- [0070] 본 발명에서 다공막은 리튬 이차 전지의 양극 및 음극 중 적어도 한쪽 전극의 적어도 일면에 부착된 형태로 이루어질 수 있다.
- [0071] 구체적인 방법으로는 먼저, 전극집전체에 활물질, 바인더 및 도전제를 용매에 분산시킨 전극 슬러리 조성물을 도포하여 양극 및 음극을 제조하고, 이러한 활물질이 도포된 전극 위에 다시 다공막액을 도포하고, 베이킹(baking)을 통해 도포된 다공막액에서 용매를 제거하는 방법을 사용하여 다공막을 형성할 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 다공막은 바인더 및 용매의 혼합액에 세라믹 물질 입자가 고른 분산상을 형성하는 다공막액을 만들고, 상술한 활물질이 도포된 전극을 그 다공막액에 딥핑(dipping)하는 방법으로 형성할 수 있다.

- [0073] 또한, 상기 다공막은 상술한 활물질이 도포된 전극에 스프레이 형태로 다공막액을 뿌리는 방법으로 이루어질 수도 있다.
- [0074] 상기 다공막은 기존의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀계 수지막으로 이루어지는 필름상 세퍼레이터의 역할을 할 수 있으며, 또한, 상기 다공막은 기존의 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 필름상 세퍼레이터와 함께 세퍼레이터의 역할을 할 수 있다.
- [0075] 상기 다공막은 이온 전도도 및 에너지 밀도를 고려하여 두께를 조절하며, 1 내지 40 μ m, 바람직하게는 3 내지 10 μ m로 이루어질 수 있다. 상기 다공막의 두께가 1 μ m보다 얇은 경우에는 강도가 저하될 우려가 있으며 40 μ m보다 두꺼울 경우에는 에너지 밀도 측면에서 불리하여 바람직하지 않다.
- [0076] 본 발명의 다공막이 양극 또는 음극 또는 양쪽에 형성된 상태로 두 전극이 적층되거나, 적층 후 권취되어 전극 균을 형성할 수 있다. 상술한 바와 같이, 다공막 자체가 세퍼레이터의 역할을 할 수 있으므로 두 전극 사이에 별도의 세퍼레이터를 설치하는 것을 생략할 수 있다.
- [0077] 종래의 필름 형식의 세퍼레이터가 고온에서 수축되는 문제점이 있지만 상기 다공막은 수축하거나 용융(melting)될 염려가 없다. 기존의 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터는 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 대하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 용융되어 필름 세퍼레이터가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 하드(hard)한 쇼트를 발생시키게 되지만, 다공막이 형성된 전극은 내부 단락이 일어난 부분에서 작은 손상이 있을 뿐 단락 부위가 넓어지는 현상으로 이어지지 않는다. 또한, 다공막이 형성된 전극은 과충전시에도 하드 단락이 아닌 아주 작은 미세 단락(soft short)을 일으켜 과충전 전류를 계속 소비함으로써 5V~6V 사이의 일정 전압과 100 $^{\circ}$ C 이하의 전지 온도를 유지하게 되므로 과충전 안정성도 향상시킬 수 있다.
- [0078] 특히, 본 발명에서는 고용량의 음극활물질의 경우, 충방전 과정에서의 발열량이 커서 탄소계 음극활물질의 경우보다 세퍼레이터의 수축을 더욱 심화시키는 문제점이 있으나, 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막을 세퍼레이터로 사용함으로써, 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [0079] 또한, 세퍼레이터로 상술한 바와 같은 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막을 사용함으로써, 상기 다공막이 상기 음극활물질의 부피팽창을 억제하여 도전성의 저하 또는 음극활물질의 박리의 문제점을 해결할 수 있으며, 또한, 상기 다공막은 종래의 폴리올레핀계 세퍼레이터 보다 기공(pore)이 많아 전해액의 함습력이 좋기 때문에 세퍼레이터 상의 전해액의 분포를 고르게 유지하여 수명이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 다공막에 유연성이 좋은 바인더를 사용하고, 또한, 다공막 전체 100 중량% 대비 바인더의 함량을 한정함으로써, 고용량 전지에서 내부단락 발생하더라도 안정성이 우수하고, 수명특성이 우수한 전지를 제공할 수 있다.
- [0081] 다음으로, 본 발명의 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체를 구비하는 이차 전지는 전해액을 포함한다.
- [0082] 본 발명에 따른 전해액은 비수성 유기용매를 포함하며, 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 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 에스테르로는 부티로락톤(BL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있으나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 상기 비수성 유기용매가 카보네이트계 유기 용매인 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하며, 1:1.5 내지 1:4의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 더 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.
- [0084] 본 발명의 전해액은 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매로는 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.
- [0085] 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하는 전해질에서 카보네이트계 용매/방향족 탄화수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야

전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

- [0086] 또한, 본 발명에 따른 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 그 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{CyF}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [0087] 이때, 상기 리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있으며, 0.7 내지 1.6M 범위가 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해액의 전도가 낮아져 전해액 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해액의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.
- [0088] 상술한 바와 같이, 세라믹 물질과 바인더로 이루어지는 다공막이 양극 또는 음극 또는 양쪽에 형성된 상태로 두 전극이 적층되거나, 적층 후 권취되어 전극군을 형성한 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [0089] 또한, 상기의 방법으로 제작된 리튬 이온 이차 전지의 외형은 제한이 없으며, 예를 들면, 원통형, 각형 또는 파우치(pouch)형이 가능하다.
- [0090] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기의 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0091] [실시예 1]
- [0092] 양극 활물질로서 LiCoO_2 , 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 및 도전제로서 카본을 92:4:4의 중량비로 혼합한 다음, N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 알루미늄 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 양극을 제조하였다. 음극 활물질로 실리콘과 흑연의 금속 복합체 활물질을 사용하고, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 96:2:2의 중량비로 혼합한 다음 물에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를 구리 호일에 코팅한 후 건조, 압연하여 음극을 제조하였다.
- [0093] 또한, 세라믹 물질로 알루미늄(Al_2O_3)을 사용하고, 바인더로 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE)과 아크릴계 고무를 혼합하고, 이를 N-메틸-2-피롤리돈/사이클로헥산온 혼합용매에 희석하여 다공막 페이스트를 만들어 상기 음극과 상기 양극의 사이에 6 μm 의 두께로 다공막을 코팅하여 세퍼레이터를 형성하고, 이를 권취 및 압축하여 원통형 캔에 삽입하였다.
- [0094] 이때, 상기 바인더의 함량은 상기 다공막 전체 100 중량% 대비 5 중량%로 첨가하였다.
- [0095] 상기 원통형 캔에 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0096] [실시예 2]
- [0097] 바인더의 함량을 상기 다공막 전체 100 중량% 대비 10 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0098] [실시예 3]
- [0099] 바인더의 함량을 상기 다공막 전체 100 중량% 대비 15 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0100] [비교예 1]
- [0101] 세퍼레이터로 다공막 대신 폴리에틸렌 수지막을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0102] [비교예 2]
- [0103] 바인더의 함량을 상기 다공막 전체 100 중량% 대비 3 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0104] [비교예 3]

[0105] 바인더의 함량을 상기 다공막 전체 100 중량% 대비 20 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0106] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3의 리튬 전지에 금속 이물을 넣어서 내부단락 현상을 모사한 롤링 프레스 실험을 실시하였다. 상기 롤링 프레스 실험은 만충전된 전지를 해체하여 젤리롤의 음극 극판 쪽 위에 Fe, Ni 등의 금속 이물을 넣고 다시 와인딩한 후, 1 내지 3kgf의 힘으로 압력을 가하면서 10회 롤링하여 발연 또는 발화현상이 없는 경우는 "OK", 발연 또는 발화현상이 있는 경우는 "NG"로 표시하였다.

[0107] 또한, 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3의 리튬 전지를 0.5C 충방전 속도로 4.2V, CC-CV 방식으로 컷-오프 충전한 후, 이를 1C 충방전속도로 3V, CC 방식으로 컷-오프 방전하는 것을 100회 실시 후, 100회째의 용량유지율을 계산하여 100회 용량(%)을 측정하였다.

[0108] 상기 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0109] [표 1]

구분	세퍼레이터	바인더함량(중량%)	내부단락특성	100회용량(%)
실시예1	다공막	5	OK	82
실시예2	다공막	10	OK	92
실시예3	다공막	15	OK	85
비교예1	폴리에틸렌수지막	-	NG	52
비교예2	다공막	3	OK	73
비교예3	다공막	20	OK	68

[0111] 상기 표 1에 나타난 결과로부터, 먼저, 실시예 1 내지 3은 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막을 세퍼레이터로 사용하면서, 상기 바인더의 함량을 5 내지 15 중량%로 첨가한 경우로써, 내부 단락에도 발연 또는 발화하지 않으면서, 수명특성이 우수함을 알 수 있다.

[0112] 하지만, 비교예 1은 세퍼레이터로 폴리에틸렌 수지막을 사용한 경우로써, 내부 단락에서 발화하여 내부단락특성이 좋지 않고, 특히, 음극활물질의 부피팽창특성에 의하여 수명특성이 현저하게 좋지 않음을 알 수 있다.

[0113] 또한, 비교예 2는 바인더의 함량이 3 중량%, 즉 5 중량% 미만인 경우로, 다공막을 사용하였기 때문에 내부단락 특성은 좋으나, 바인더의 함량이 너무 적어서 음극활물질의 부피팽창특성을 효과적으로 억제하지 못해 수명특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이는 바인더의 함량이 적기 때문에 음극활물질의 부피팽창에 의하여 다공막층의 유지가 어렵기 때문인 것으로 보인다.

[0114] 또한, 비교예 3은 바인더의 함량이 20 중량%, 즉, 15 중량%를 초과하는 경우로, 다공막을 사용하였기 때문에 내부단락특성은 좋으나, 바인더의 함량이 너무 많아서 오히려 비교예 2의 경우보다 수명특성이 좋지 않음을 알 수 있다. 이는 바인더에 의하여 세라믹 분말 사이의 기공을 막게 되고, 이로 인하여 리튬 이온의 원활한 이동을 방해하기 때문인 것으로 보인다.

[0115] 따라서, 리튬과 합금화가 가능한 금속물질을 포함하는 음극활물질 또는 리튬 바나듐 산화물을 사용하는 본 발명에서는 세라믹 물질과 바인더의 결합에 의해 이루어지는 다공막을 세퍼레이터로 사용하는 것이 바람직하며, 이때, 상기 바인더의 함량은 다공막 전체 100 중량% 대비 5 내지 15 중량%인 것이 바람직하다.

[0116] 본 발명은 이상에서 살펴본 바와 같이 바람직한 실시 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 상기한 실시 예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.