



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년07월11일
(11) 등록번호 10-2684621
(24) 등록일자 2024년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/463 (2021.01) H01M 50/409 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/463 (2023.08)
H01G 11/52 (2023.08)
(21) 출원번호 10-2018-0116524
(22) 출원일자 2018년09월28일
심사청구일자 2021년09월17일
(65) 공개번호 10-2020-0036641
(43) 공개일자 2020년04월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170113474 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이주성
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
이아영
대전광역시 유성구 문지로 188 (문지동, LG화학기
술연구원)
(74) 대리인
특허법인필엔은지

전체 청구항 수 : 총 5 항

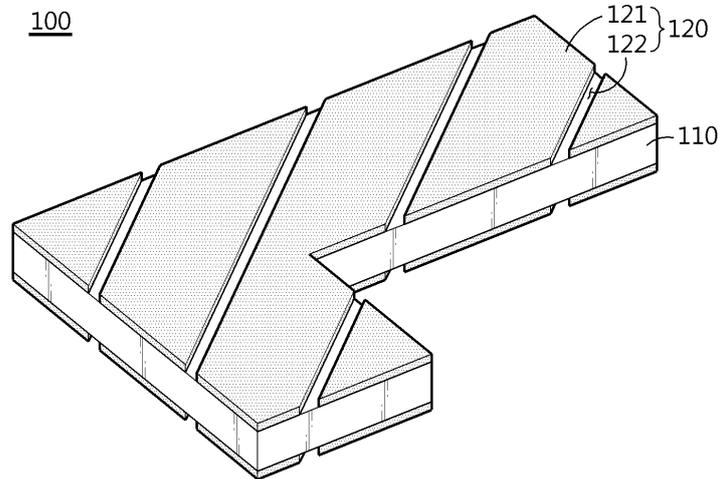
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 **패턴화 전극 접착층이 구비된 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요약

본 발명은 전기화학소자의 분리막에 대한 것으로서 상기 분리막은 절연층; 및 상기 절연층의 적어도 일측 표면에 형성되어 있는 전극 접착층;을 포함한다. 여기에서 절연층은 고분자 재료를 포함하는 다공성 기재를 포함하며, 선택적으로 상기 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자를 포함하는 무기물층이 더 형성되어 있을 수 있다. 상기 전극 접착층은 바인더 고분자를 포함하며 상기 절연층의 표면 일부를 피복하는 하나 이상의 접착부; 및 상기 접착부가 형성되지 않은 하나 이상의 무기부(들);를 포함한다. 상기 분리막은 평면 형상이 장방형의 모양이 아닌 비정형의 모양을 가지는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/449 (2023.08)

H01M 50/461 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170062877 A*

KR1020160125921 A*

KR1020130045601 A

KR1020130107550 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학소자용 분리막이며,

상기 분리막의 평면 형상은 장방형이 아닌 비정형인 것이며, 상기 비정형은 장방형의 기본 형상에서 장방형의 결손부가 결손된 형상, 또는 삼각형이며,

상기 분리막은 절연층 및 상기 절연층의 적어도 일측 표면에 형성된 전극 접촉층을 포함하며, 상기 전극 접촉층은 전극 접촉층이 도포된 접촉부 및 전극 접촉층이 도포되지 않은 무지부를 포함하고, 상기 무지부는 소정 폭을 갖는 선형으로 형성된 것인 전기화학소자용 분리막으로서,

상기 무지부는 직선이며, 분리막의 외주변에 대해 사선 방향으로 형성되며, 둘 이상이 형성되고 서로 동일한 선상에 있거나 서로 평행하며, 적어도 하나의 무지부는 이의 일단이 서로 이웃하는 두 변 중 어느 하나로부터 이의 타단이 다른 하나까지 연장되어 있는 것이며,

상기 전극 접촉층은 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자를 포함하며,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오르에틸렌 중 선택된 1종 이상을 포함하며,

상기 접촉부는 분리막 전체 표면 면적을 기준으로 82% 이상 95% 이하로 형성되어 있는 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 무지부는 직선형, 곡선형 또는 파형 중 어느 하나의 형상을 갖는 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

분리막 중 이웃하는 두 변이 교차하여 형성되는 내각이 180° 를 초과하는 오목 코너 부분에 내향 만입부가 더 형성된 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자는 용융온도가 105℃ 내지 120℃인 것인 전기화학소자용 분리막.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 절연층은 고분자 재료를 포함하는 다공성 기체를 포함하며, 상기 기체의 적어도 일측 표면에 무기물 입자를 포함하는 무기물층이 더 형성되어 있는 것인 전기화학소자용 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 패턴화 전극 접착층이 구비된 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다. 더욱 상세하게는 평면 형상이 장방형이 아닌 비정형인 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근, 전기화학소자 분야에서 그의 안전성 확보에 대해 크게 주목하고 있다. 특히, 리튬 이차전지와 같은 이차 전지는 양극, 음극 및 분리막을 구비한 전극 조립체를 갖는데, 이러한 전극 조립체는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조로 제작될 수 있다.

[0005] 리튬 이차전지에서 사용되는 분리막은 다공성인 직포 또는 부직포 형태를 취하거나, 또는 필름 또는 막의 형태의 경우 건식법 또는 습식법을 통해 기공을 형성시킨 다공성 분리막이다. 하지만, 이들 다공성 분리막은 전극과의 밀착력 향상을 위해 바인더를 사용하는 데, 이러한 바인더는 다공성 고분자 기체의 표면에 코팅될 뿐만 아니라 상기 다공성 고분자 기체의 기공 내에도 침투하여 분리막의 이온 통로 기능을 훼손하는 문제점을 갖고 있다.

[0007] 다공성 분리막은 전극과 조립되어 전극조립체 또는 전지(셀)를 형성하기 위해서 분리막 상에 전극 접착층을 구비할 수 있는데, 이러한 전극 접착층의 유무 및/또는 접착력 발현 시점 및/또는 접착력 크기는 구체적인 리튬 이차전지의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[0009] 리튬 이차전지의 종류로는, 양극 및 음극을 등글게 권취한 권취형(젤리롤형, jelly-roll type); 양극, 음극 및 분리막을 순차적으로 적층한 스택형(stack type); 그리고 이들의 혼합 형태로서 양극, 음극 및 분리막으로 구성된 단위 셀(unit cell)을 긴 시트형의 연속적인 폴딩필름(folding film)(예컨대, 분리막)을 이용하여 절곡/권취한 구조의 스택-폴딩형(stack-folding type);의 리튬 이차전지 등이 있다.

[0010]

[0011] 이 중 스택형 혹은 스택-폴딩형 리튬 이차전지는 제조가 용이하고, 공간을 효율적으로 활용할 수 있는 구조를 가지며, 전극 활물질의 함량을 극대화할 수 있어서 높은 집적도의 전지를 구현할 수 있다. 이러한 스택형 혹은 스택-폴딩형 리튬 이차전지의 경우에는 분리막 상에 구비된 전극 접착층이 건조(dry)된 상태에서 전극과 접착력이 구현되어야 정위치에서 스택형 혹은 스택-폴딩형 구조로 제작될 수 있다. 그런데, 전극조립체가 전지케이스에 수납된 후 전해액이 주입된 경우, 접착된 전극에는 전해액이 함침될 공극의 연결이 가로막히게 되어, 전극의 전해액 함침에 시간이 많이 소요되고, 그 결과, 이차전지의 에이징(aging)에 과도한 시간을 필요로 하는 문

제가 있다.

[0013] 권취형 리튬 이차전지는 스택-폴딩형 리튬 이차전지에 비해 전극과 분리막 간 접촉력에 대한 필요도가 낮은 편이지만, 전극조립체의 뒤틀림(twist) 방지를 위해 접촉력을 갖는 기능성 층을 분리막 위에 구비할 수 있다. 이 경우에도 전극은 전해액 함침에 과도한 시간이 필요한 문제를 갖게 된다.

[0015] 특히 비정형의 평면 형상을 갖는 전극 조립체의 경우에는, 장방형 전극 조립체에 비해 형태 안정성이 낮아 뒤틀림 문제가 심화될 수 있다. 따라서 이러한 뒤틀림 문제를 방지하기 위한 접촉층의 형상적 측면 및 재료적 측면에서의 새로운 고려가 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 일 과제는 상기 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로, 전극-분리막 접촉을 위해 분리막 상에 전극 접촉층을 형성시키되, 전극-분리막 계면에서의 전해액 함침성을 개선시키도록 한 전극 접촉층이 구비된 분리막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0018] 본 발명의 다른 과제는, 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 전기화학소자, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지로, 상기 전극 접촉층이 구비되어 있는 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0020] 본 발명의 다른 과제는, 전극조립체 뒤틀림(twist)을 발생시키지 않으면서 패터화된 전극 접촉층을 분리막에 형성시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0022] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에서 기재되는 수단 또는 방법, 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0024] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위한 전기화학소자용 분리막에 대한 것이다. 본 발명의 제1 측면은 상기 분리막에 대한 것으로서, 상기 분리막은

[0025] 상기 분리막의 평면 형상은 장방형이 아닌 비정형인 것이며, 상기 비정형은 장방형의 기본 형상에서 장방형의 결손부가 결손된 형상, 또는 삼각형일 수 있으며, 상기 분리막은 절연층 및 상기 절연층의 적어도 일측 표면에 형성된 전극 접촉층을 포함하며, 상기 전극 접촉층은 전극 접촉층이 도포된 접촉부 및 전극 접촉층이 도포되지 않은 무지부를 포함하고, 상기 무지부는 소정 폭을 갖는 선형으로 형성된 것이다.

[0026] 본 발명의 제2 측면은 전술한 측면에 있어서, 상기 무지부는 직선형, 곡선형 또는 파형 중 어느 하나의 형상을 갖는 것이다.

[0027] 본 발명의 제3 측면은 전술한 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 무지부는 직선이며, 분리막의 외주변에 대해 사선 방향으로 형성되며 둘 이상이 형성되고 무지부 상호간은 서로 동일한 선상에 있거나 평행한 것이다.

[0028] 본 발명의 제4 측면은 전술한 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 무지부는 직선이며, 분리막의 외주변에 대해 사선 방향으로 형성되며, 둘 이상이 형성되고 서로 동일한 선상에 있거나 서로 평행하며, 적어도 하나의 무지부는 이의 일단이 서로 이웃하는 두 변 중 어느 하나로부터 이의 타단이 다른 하나까지 연장되어 있는 것이다.

[0029] 본 발명의 제5 측면은 전술한 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 분리막 중 이웃하는 두 변이 교차하여 형성되는 내각이 180° 를 초과하는 오목 코너 부분에 내향 만입부가 더 형성된 것이다.

[0030] 본 발명의 제6 측면은 전술한 측면 중 적어도 어느 하나에 있어서, 상기 전극 접촉층은 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자, 폴리올레핀계 고분자 및 고무계 바인더 중 하나 이상을 포함하는 것이다.

[0031] 본 발명의 제7 측면은 상기 제6 측면에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것이다.

[0032] 본 발명의 제8 측면은 상기 제6 측면 또는 제7 측면에 있어서, 상기 고무계 바인더는 부타디엔계 고무를 포함하

는 것이다.

[0033] 본 발명의 제9 측면은 상기 제6 측면 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리올레핀계 고분자 및 고무계 바인더 중 적어도 1종 이상은 물을 분산매로 하는 에멀전에서 유래되는 것이며, 여기에서 에멀전 입자들은 0.5 μ m 내지 1.5 μ m인 것이다.

[0034] 본 발명의 제10 측면은 상기 제6 측면 내지 제9 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자, 폴리올레핀계 고분자 및 고무계 바인더는 용융온도가 105 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C인 것이다.

[0035] 본 발명의 제11 측면은 전술한 측면 중 적어도 하나에 있어서, 상기 절연층은 고분자 재료를 포함하는 다공성 기재를 포함하며, 상기 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자를 포함하는 무기물층이 더 형성되어 있는 것이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 분리막 및 상기 분리막을 포함하는 전극 조립체는 아래와 같은 효과가 있다.

[0038] a. 전극 접착층을 특정 패턴으로 분리막 상에 형성시키는 경우, 전극-분리막 접착력이 우수하면서도 전극-분리막 계면에서의 전해액 함침성이 개선될 수 있다.

[0039] b. 함침성이 개선되는 결과 리튬이차전지를 제조한 후에 전극이 전해액에 함침되도록 하는 공정인 에이징 공정의 시간이 단축될 수 있다.

[0040] c. 전해액이 전극과 분리막의 내부까지 잘 유입되어 계면 저항이 감소되는 효과가 있다.

[0041] d. 패턴화 전극 접착층의 적용에 의해 전극 조립체에서 뒤틀림(twist) 발생이 감소되고 형태 안정성이 개선되는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0043] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용 및 다음의 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상 및 원리를 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 분리막의 사시도로서, 절연층 및 절연층의 표면에 형성된 전극 접착층을 나타낸 것이며, 상기 전극 접착층은 a) 접착체가 도포된 접착부; 및 b) 접착부 사이에 배치되며 폭 L을 갖는 선형의 무지부;를 포함하는 모양을 개략적으로 도시하였다.

도 2는 본 발명의 일 실시양태에 따른 전극 조립체의 단면을 도시한 것으로서, 음극과 양극 사이에 본 발명에 따른 분리막이 개재되어 있는 모양을 개략적으로 나타낸 것이다.

도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 평면도를 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막에 대한 것으로서, 외주의 오목 코너 부분에 내향 만입부가 더 형성된 것을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

도 5a 및 도 5b는 본 발명의 실시예 1에 따른 전극 접착층 형성 흔적을 확인한 실험 결과로서 전극 표면에서 패턴화된 전극 접착층의 흔적이 확인되었다.

도 6a 및 도 6b는 본 발명의 비교예 2에 따른 전극 접착층 형성 흔적을 확인한 실험 결과로서 전극 표면에서 전극 접착층의 패턴이 나타나지 않았다.

도 7은 전극 조립체의 전해액 함침 실험을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 이하 본 발명에 대해 상세하게 설명한다. 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재되고 도면에 도시된 구성은 본 발명의 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을

대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

- [0046] 이러한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 분리막은, 전기화학소자의 분리막으로 사용되는 것으로서, 단위 셀(unit cell)에 포함되는 일 구성요소이다. 상기 분리막은 절연층; 및 상기 절연층의 적어도 일측 표면에 형성되어 있는 전극 접착층;을 포함한다. 여기에서 절연층은 고분자 재료를 포함하는 다공성 기재를 포함하며, 선택적으로 상기 기재의 적어도 일측 표면에 무기물 입자를 포함하는 무기물층이 더 형성되어 있을 수 있다. 상기 전극 접착층은 바인더 고분자를 포함하며 상기 절연층의 표면 일부를 피복하는 하나 이상의 접착부; 및 상기 접착부가 형성되지 않은 하나 이상의 무지부(들);를 포함한다.
- [0047] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 평면 형상이 장방형의 모양이 아닌 비정형의 모양을 가질 수 있다. 본 명세서에서 비정형은 장방형의 기본 형상에서 장방향의 결손부가 결손된 모양일 수 있다. 또는 상기 비정형은 삼각형일 수 있다.
- [0049] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막(100)의 사시도를 나타낸 것이다. 이에 따르면 절연층(120)의 표면에 전극 접착층(120)이 형성되어 있으며 상기 전극 접착층은 바인더 수지가 도포되지 않고 절연층의 표면이 노출되어 있는 무지부(122) 및 바인더 수지가 도포되어 형성된 접착부(121)를 포함하여 특정 형상으로 패턴화되어 있는 것이다.
- [0050] 또한, 도 2는 본 발명의 분리막(100)의 일측면에 양극(200)이 대면하고 타측면에 음극(300)이 대면하여 형성된 전극 조립체(10)의 단면을 나타낸 것이다. 이를 참조하면 전극 접착층에 의해 전극과 분리막이 결합되며 무지부는 빈 공간으로 유지되어 추후 전해액 주액시 전해액의 이동 통로(11)로 제공될 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0052] 도 3a 내지 도 3e는 본 발명의 일 실시양태에 따른 분리막의 평면 형상을 예시한 것으로서, 장방형의 결손부가 결손된 모양을 갖는 비정형의 분리막을 예시적으로 나타낸 것이다. 상기 결손부는 분리막에 실제로 존재하는 부분이 아니며 본 발명의 분리막의 평면 형상을 설명하기 위해 이용되는 가상의 부분이다. 상기 분리막은 장방형의 모양으로 제조된 후 결손부를 제거하는 방식으로 제조될 수 있으며, 또는 결손부가 결손된 모양으로 커팅된 다공성 기체에 전극 접착층을 형성하는 방식으로 만들어질 수 있다. 즉, 최종적으로 수득된 분리막의 평면 형상이 '장방형의 결손부가 결손된 모양'에 부합하는 것이면 본 발명에서 의미하는 비정형의 평면 형상에 포함된다.
- [0054] 본 발명에 있어서, 상기 결손부는 가로 및 세로의 길이가 각각 기본 형상의 대응되는 가로의 길이 및 세로의 길이보다 작은 것이다. 만일 결손부의 가로 또는 세로의 길이가 기본 형상의 가로 또는 세로의 길이와 같으면 결손부가 결손된 상태가 비정형이 되지 않고 다시 장방형의 모양이 되며 단지 기본 형상으로 설정된 면적보다 작을 뿐이다. 본 발명은 장방형이 아닌 비정형의 평면 형상을 갖는 분리막을 대상으로 하는 것이므로 이러한 결손부는 포함되지 않는다.
- [0056] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 기본 형상의 이웃하는 두 변이 상기 결손부의 이웃하는 두 변을 포함하도록 결손부를 배치하는 방식으로 비정형의 분리막을 형성할 수 있다. 이러한 경우 상기 비정형의 평면 형상은 어느 하나의 내각이 180도를 초과하는 오목 다각형의 모양을 가질 수 있다. 도 3a 내지 도 3b는 이러한 오목 다각형의 평면 형상을 예시적으로 나타낸 것이다.
- [0058] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 결손부는 도 3a 내지 도 3e와 같이 기본 형상의 어느 하나의 외측부에 치우쳐 배치되지 않고 평면 형상의 내부에 배치될 수 있다. 즉, 도형의 내부가 장방형으로 결손된 모양으로 형성될 수 있다. 도 3d는 본 발명의 일 실시양태에 따른 비정형 평면형상을 갖는 분리막을 예시적으로 나타낸 것이다. 이를 참조하면 본 발명에 따른 분리막은 평면 도형 내측에 장방형의 개구가 형성되고 상기 개구의 주위에 소정의 폭을 갖는 외주부가 배치된 프레임 형상을 가질 수 있다.
- [0060] 또한, 상기 분리막의 평면 형상은 결손부의 단지 하나의 변이 기본 형상의 하나의 변과 중첩되도록 배치된 모양으로 형성될 수 있다. 도 3e는 이러한 방식으로 형성된 분리막의 평면 형상을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.
- [0062] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막의 평면 형상은 삼각형일 수 있다(도 3e 참조).
- [0064] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 무지부는 분리막에서 접착부로 피복되지 않은 미 피복 부분을 의미한다. 상기 무지부는 소정의 폭을 갖는 선형으로 형성될 수 있다. 상기 선형은 직선형, 곡선형, 어느 한 부분이 1회 이상 절곡된 절곡선(꺾은선)형, 파형, 점선형, 일점 쇄선형 등의 형상으로 형성될 수 있다. 이러한 선형의 무지부는 이의 일단이 분리막의 최외곽선을 이루는 [어느 한 변]에서 출발하여 이의 타단이 [다른 어느 한 변]까지

연장되어 있다. 또한, 상기 무지부는 둘 이상이 형성될 수 있으며 무지부 상호간은 서로 교차되지 않는다. 한편, 상기 전극 접촉층은 무지부에 의해 면분할 되어 있는 것으로서, 서로 소정 간격 이격되어 분리된 둘 이상의 접촉부를 포함할 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무지부는 분리막의 외주변에 대해서 평행하지 않도록 사선 방향으로 형성될 수 있다. 예를 들어서, 상기 분리막의 평면 형상은 내각이 90° 또는 270° 를 갖는 것으로 서로 이웃하는 변은 직각을 이루며 이때, 무지부는 분리막의 변들과 90° 이하의 각을 갖도록 배치된다. 상기 무지부는 둘 이상 형성될 수 있는데 이들 무지부들은 상호간에 서로 동일한 선상에 있거나 평행하다. 도 3a 내지 도 3e를 참조하면, 선형의 무지부들이 둘 이상 형성되어 있으며, 이들은 상호간에 서로 평행하게 배치되어 있다. 어떤 무지부들은 결손부에 의해 연결되지 않고 중단되어 있으나 서로 연장하면 동일 선상에 배치되어 있을 수 있다.

[0068] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 무지부는 둘 이상 형성될 수 있으며, 이 중 적어도 하나는 이의 일단이 서로 이웃하는 두 변 중 어느 한 변으로부터 출발하여 이의 타단이 다른 한 변까지 연장되도록 배치될 수 있다. 즉, 상기 [어느 한 변]과 상기 [다른 한 변]은 서로 이웃하는 변들로 어느 한 점에서 만나는 것이다. 도 3a 내지 도 3e를 참조하면 분리막의 가장 하단에 배치된 무지부는 직선형이며 이의 일단이 어느 한 변으로부터 이의 타단이 다른 한 변까지 연장되어 있으며 상기 어느 한 변과 상기 다른 한 변은 서로 이웃하는 변으로 꼭지점을 공유한다.

[0070] 한편 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 분리막의 평면 형상은 삼각형일 수 있으며, 무지부가 삼각형의 어느 한 변과도 평행하지 않게 배치된다. 상기 무지부는 이의 일단이 어느 한 변으로부터 이의 타단이 다른 한 변까지 연장되어 있으며 상기 어느 한 변과 상기 다른 한 변은 서로 이웃하는 변으로 꼭지점을 공유한다. 도 3f는 평면 형상이 삼각형인 분리막을 개략적으로 도시화하여 나타낸 것으로서 전술한 바와 같은 특징을 갖는 무지부를 하나 이상 포함하고 있다.

[0072] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 기본 형상은 장방형이며 각 내각이 90° 인 것으로서, 모든 변의 길이가 동일한 정사각형일 수 있으며 또는 마주보는 두 변의 길이가 동일한 직사각형일 수 있다.

[0074] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 분리막의 평면 형상은 오목 코너(corner) 부분에 내향 만입부가 더 형성될 수 있다. 본 명세서에서 코너(corner)는 분리막의 서로 이웃하는 두 변이 소정 각도로 교차하여 형성된 부분을 의미한다. 만일 두 변이 교차하여 형성된 코너의 내각이 180° 를 초과하는 경우에는 이를 오목 코너라고 지칭한다. 또한, 상기 코너의 내각이 180° 미만인 경우에는 이를 볼록 코너라고 지칭한다. 상기 오목 코너는 도형의 내측을 향하여 함몰된 꼭지점을 포함하는 부분이며, 상기 볼록 코너는 도형의 외측을 향하여 돌출된 꼭지점을 포함하는 부분이다. 상기 내향 만입부(730)는 오목 코너의 꼭지점을 중심으로 하는 원이나 타원의 호의 형상을 갖도록 형성될 수 있다. 상기 원이나 호의 형상은 곡선, 또는 곡선과 직선의 조합일 수 있다(도 4 참조). 이러한 만입부는 전지에 외력이 가해졌을 때 외력을 완충시킴으로써 전지의 뒤틀림 혹은 크랙을 방지하는 측면에서 도움이 된다.

[0076] 전극 접촉층에 사용되는 바인더는 전해액 함침시에도 바인더가 전해액을 흡수하지 않아접착력이 확보될 수 있는 바인더가 바람직하다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 접촉층은 전해액 흡수율은 낮으면서 접착력을 구현할 수 있는 측면에서 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체 계열 고분자, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등 폴리올레핀계 고분자 및 고무계 바인더 중 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 고무계 바인더는 부타디엔계 고무를 포함할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는 니트릴부타디엔 고무, 수화된 니트릴부타디엔 고무, 스타이렌부타디엔 고무, 수화된 스타이렌부타디엔 고무 등을 들 수 있으며, 이 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 이 중 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체의 경우에는 접착력을 구현하기 위해 용융온도는 낮게 유지할 필요가 있어서 관능기를 도입해야 하지만, 전해액 함침을 최소화 하기 위해 도입되는 관능기는 고분자 사슬의 프리 볼륨(free volume)이 최소화 되는 것이 바람직하다. 즉 폴리비닐리덴플루오라이드의 주사슬의 수소를 할로젠으로 직접 대체하는 것이 바람직하며, 비제한적인 예로 폴리비닐리덴플루오라이드-트리플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 및 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다. 이러한 바인더를 선택하는 경우에 있어서는 추가적으로 비용매를 도입하여 미세 기공을 형성함으로써 전극 접촉층의 저항을 낮출 수 있다.

[0077] 또한 상기 폴리올레핀계 고분자 및 고무계 바인더는 접착력을 구현하는 측면이나 전해액의 흡수율이 낮다는 측면에서 바람직하다. 다만, 이러한 전극 접촉층 성분을 슬러리 코팅하여 전극 접촉층을 형성하는 경우, 이를 용해할 수 있는 적절한 용매를 구비하기 어려우므로 이들 성분이 물에 분산된 에멀전 형태를 사용할 수 있다. 상기 에멀전의 경우 분산액으로는 물을 사용하는 것이 바람직하며, 이와 함께 분산성이 확보되는 범위에서 약 90

℃ 이하의 낮은 비점을 갖는 알코올류를 혼합하여 사용할 수 있다.

- [0078] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 에멀전 형태를 사용하는 경우 바인더의 입자의 입경 범위는 전극 접착층의 거칠기(roughness)를 고려하여 선정하는 것이 바람직하다. 상기 바인더 입자의 범위는 접착력을 확보하기 위해 0.5 μ m 내지 1.5 μ m의 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 또한 다공성 고분자 기재 대비 용융 온도가 낮아 낮은 온도의 공정 조건에서 전극과의 라미네이션이 이루어지는 것이 바람직하다. 이러한 점을 고려하여 바인더 입자의 용융온도는 105℃ 내지 120℃의 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [0080] 본원 명세서에서 ‘단위 셀’이라 함은 양극, 분리막, 음극이 순차적으로 적층되어 이루어진 것으로, 전기화학 소자를 구성하는 요소로 이해한다. 본원 명세서에서 상기 ‘단위 셀’은 ‘전극 조립체’와 병용하여 사용될 수 있다.
- [0082] 본원 명세서에서 ‘접착부’는 직선으로 이루어지거나 혹은 곡선으로 이루어지거나 혹은 직선과 곡선이 혼합되어 이루어져서 일정한 면적을 갖는 2차원(two-dimensional) 폐곡선 형태의, 실질적으로 바인더 고분자를 포함하는 부분을 지칭한다. 예컨대, 도 3a의 전극 접착층은 6개의 접착부들을 포함하고 있다. 상기 각 접착부들은 이의 평면 형상이 직사각형, 정사각형, 윗변이 긴 사다리꼴, 아래변이 긴 사다리꼴, 반원형, 삼각형과 같은 형상을 가져서 패턴화 전극 접착층을 구성할 수 있다. 그러나, 접착부의 형상이 상기 형상에 한정되는 것은 아니다.
- [0084] 상기 접착부 사이에는 전극 접착층으로 피복되지 않은 ‘무지부’가 존재한다. 상기 무지부에는 전극 접착층 혹은 다른 기능성 층이 실질적으로 형성되어 있지 않아, 최종 완성된 리튬이차전지에서 실질적으로 전해액만이 존재하게 된다. 전극 접착층 무지부가 확보되기 위해서는 전극 접착층 형성을 위한 바인더 용액이 다공성 고분자 기재 혹은 유/무기 다공성 코팅층 표면에 적용될 때에 상기 바인더 용액의 퍼짐이 방지되는 것이 바람직하며, 이를 위해 바인더 용액 점도를 30 센티포이즈(centipoise) 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0086] 본원 명세서에서는 상기 접착부 및 무지부 전체를 총칭하여 ‘전극 접착층’으로 지칭하기도 한다. 한편 본 발명에 있어서, 상기 전극 접착층은 분리막 중앙부(center)로 갈수록 무지부의 면적이 더 넓게 형성되도록 설계 배치될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 무지부의 폭은 분리막의 중앙 부분으로 갈수록 연속적으로 또는 단계적으로 넓어질 수 있고 및/또는 중앙부에서 외각으로 갈수록 연속적으로 또는 단계적으로 폭이 좁아질 수 있다. 또한, 접착부들은 전해액이 도입되는 변을 기준으로 중앙부까지 이르는 거리가 최단 거리가 되도록 설계 배치될 수 있다. 이로써 전해액이 빠르게 침투하는 경로가 최단으로 될 수 있다.
- [0087] 이는 전극이 전해액으로 함침되는 경우, 전극 가장자리보다 전극 중앙부가 전해액으로 함침되는데 시간이 더 필요하기 때문이다.
- [0089] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 패턴화 전극 접착층은 접착부가 분리막 전체 표면 면적을 기준으로 70% 이상 또는 75% 이상으로 형성되어 있을 수 있고, 또한, 95% 이하 또는 90% 이하로 형성되어 있을 수 있다. 상기 접착부가 상기 하한치 미만으로 형성되는 경우에는 분리막과 전극간의 견고한 접착이 곤란하게 되고, 상기 상한치보다 많이 형성되는 경우에는 전극의 전해액 함침성을 개선시키고자 하는 본 발명 효과가 달성되지 않게 된다.
- [0091] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 무지부의 폭은 0.1 내지 3 mm 또는 0.5 내지 1 mm 범위일 수 있다. 또한, 전극 접착층의 두께(접착부의 높이)는 0.1 내지 3 μ m 또는 0.5 내지 1 μ m 범위일 수 있다.
- [0093] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 분리막의 모서리 네 곳에 접착부가 배치될 수 있다.
- [0095] 전극 접착층에는 미량의 첨가제가 더 포함될 수 있으며, 제조 공정시에 혼입되는 불순물이 더 포함될 수 있으나, 이러한 경우에도 패턴화 전극 접착층은 실질적으로 바인더 고분자로 이루어진 것으로 간주한다.
- [0097] 본 발명의 일 양태에 따르면, 패턴화 전극 접착층을 분리막에 형성시키는 방법이 제공된다. 이러한 방법의 일 양태로는, 바인더 고분자 수지와 유기 용매를 혼합하여 바인더 용액을 준비하는 단계; 상기 바인더 용액을 다공성 고분자 기재 표면에 소정의 패턴으로 코팅하여 상기 표면에 바인더 용액의 패턴이 형성되는 단계; 상기 코팅된 바인더 용액에서 용매와 비용매간 상분리를 통해 전극 접착층에 미세기공을 형성하는 단계; 및 상기 단계를 통해 상기 분리막의 적어도 일면에 상기 패턴화된 전극 접착층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0099] 바인더 용액을 직접 분리막에 도포하는 경우에는 기공을 통해 바인더 용액이 스며들어 분리막 표면에 있는 바인더 고분자의 양이 부족하게 되고 스며든 바인더 용액으로 인해 분리막의 기공이 막히게 되어 분리막의 통기도가 저하되는 문제가 있다. 이러한 문제점을 해소하기 위하여 선행문헌 (W02015/060698호)에서는 바인더 용액을 이형부재(release member) 등에 코팅 건조한 후 전사부재를 사용하여 다공성 고분자 기재에 전사시키는 방법을 제

안하고 있으나, 이러한 방법은 공정의 복잡성 및 단가 상승으로 바람직하지 않다.

- [0101] 본 발명은 이러한 문제점을 해소한 것으로서, 상분리를 통해 바인더 고분자 성분을 부분적으로 겔화시킴으로써 바인더 고분자 성분이 기공을 통해 스며드는 문제를 제어할 수 있다. 또한 이러한 상분리를 통해서 바인더 고분자 표면에 미세기공을 형성함으로써 전극 접촉층의 저항을 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 상분리 방법은 용매와 비용매를 사용한다는 조건이면 특별히 제한되지는 않으나, 바인더 용액을 제조하는 단계부터 비용매를 일부 첨가하는 방식, 용매에 용해된 바인더 용액을 도포하고 비용매에 침지하여 용매 교환하는 방식, 용매에 용해된 바인더 용액을 도포하고 건조하는 과정에서 증발잠열을 통한 비용매를 반건조 코팅층 내부로 응축시키는 방식 등을 사용할 수 있다. 이러한 기술로 제작된 분리막은 바인더 용매에 의한 분리막의 기공 폐쇄가 발생하지 않아 분리막의 통기도가 우수하며 전극 등 전기화학 소자의 다른 구성요소와의 결합력이 부여된다. 또한, 점착성 바인더가 무지부를 포함하는 패턴으로 형성되므로 무지부 부분의 분리막 표면은 외부로 노출되어 통기도가 우수하다.
- [0103] 본 발명의 일 양태에 따른 전극 접촉층을 분리막에 형성시키는 방법을 하기에서 보다 상세하게 설명한다.
- [0105] 우선, 바인더 용액을 준비한다(S1). 상기 바인더 용액은 유기 용매에 바인더 고분자 수지를 분산시킨 바인더 고분자 수지와 용매의 혼합물 형태 혹은 용매에 분산된 에멀전 형태의 바인더 용액 형태로 준비될 수 있다. 상기 바인더 고분자 수지의 함량은 이후 단계에서 형성되는 패턴화 전극 접촉층의 두께에 따라 달라질 수 있다. 바람직하게 바인더 고분자 수지는 바인더 용액 중 약 3 내지 약 50 wt%, 바람직하게는 약 5 내지 약 30 wt%의 비율로 포함될 수 있다. 즉, 바인더 고분자 수지가 바인더 용액 총 100 중량부 대비 약 3 내지 약 50 중량부, 바람직하게는 약 5 내지 약 30 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 이로써 바인더 용액의 점도를 30 센티포이즈(cen-
tipoise) 이상이 되도록 하여, 전극 접촉층 형성을 위한 바인더 용액이 다공성 고분자 기재 등에 적용될 때에 상기 바인더 용액의 퍼짐을 방지하여 전극 접촉층 무지부를 확보하는 것이 바람직하다.
- [0107] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 용매는 사용되는 바인더 고분자 수지와 균일하게 혼합될 수 있도록 사용되는 바인더 고분자 수지와 용해도 지수가 유사한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 후술하는 단계에서 상기 바인더 용액을 잉크젯 프린터 등 노즐을 통해 분사할 때 상기 노즐(nozzle)이 막히는 것을 방지하기 위해서는 비점이 높은 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 이후 단계에서 바인더 패턴에 열을 가하여 유기 용매를 제거하는데 이때 상기 유기 용매가 효과적으로 제거될 수 있도록 하기 위해서 끓는 점이 지나치게 높은 것은 바람직하지 않다. 이러한 점을 고려하였을 때 상기 용매의 비점은 80℃ 내지 180℃, 또는 100℃ 내지 165℃인 것이다. 본 발명에 있어서, 상기 용매의 비제한적인 예로는 사이클로헥산(cyclohexane), 메시틸렌(mesitylene), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸설포늄(dimethylsulfone), 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate), 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone), 메틸 아세테이트(methyl acetate), 시클로헥산온(cyclohexanone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 사이클로헥산(cyclohexane), 메시틸렌(mesitylene), 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide), 디메틸설포늄(dimethylsulfone) 및 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate)로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0109] 본 발명의 또 다른 실시양태에 있어서 상기 고분자 바인더는 에멀전 상태로 용매에 균일하게 분산되어 있을 수 있다. 이러한 에멀전 상태를 유지하기 위해서는 상기 고분자 바인더가 용매에 대한 용해성이 전혀 없는 경우가 바람직하고 상기 용매의 비제한적인 예로 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0111] 다음으로, 상기 바인더 용액이 다공성 고분자 기재 표면에 소정의 패턴으로 코팅되어 형성된다(S2). 상기 코팅 방법은 다공성 고분자 기재의 표면에 바인더 용액의 패턴을 형성할 수 있는 코팅 공정에 따른 것이면 특별히 한정되지 않는다. 본 발명의 바람직한 일 실시형태에 따르면 상기 코팅은 잉크젯 프린터, 디스펜서, 마이크로 그라비아 또는 노즐을 이용하여 수행될 수 있다.
- [0113] 다음으로 도포된 바인더 용액에 비용매를 접촉하여 바인더 고분자를 상분리시킨다(S3). 비용매는 바인더 고분자 수지와 용해도 지수가 상이한 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 비용매의 비제한적인 예로는 물, 메탄올 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 비용매 접촉 시간은 용해도 지수에 따라 상이하지만 약 10초 내지 약 2분, 바람직하게는 약 20초 내지 약 60초의 범위에서 조정할 수 있다. 비용매 접촉시간이 짧으면 상분리 효과가 나타나지 않고 바인더 용액이 다공성 고분자 기재 내부로 스며들

어 저항이 상승하는 문제가 있고, 비용매 접촉 시간이 길면 전극 접촉층에 형성된 기공 크기가 커져서 전극접착력을 확보하기가 어렵게 된다.

[0115] 다음으로, 상기 다공성 고분자 기재 표면에 코팅된 바인더 용액에서 용매를 제거한다(S4). 상기 용매의 제거는 바인더 용액의 패턴을 가열함으로써 수행될 수 있다. 상기 가열은 통상적으로 히터(heater), 오븐(oven), 저항 가열, 전기 유도 가열, 열풍 가열, 적외선 가열 등의 가열 공정을 통하여 이루어질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 바인더 용액이 코팅되는 지지체로서의 기능뿐만 아니라 상기 바인더 용액을 건조하여 바인더 용액에 포함된 유기 용매를 제거하기 위한 수단으로서의 기능을 동시에 가질 수 있다. 따라서 상기 가열은 다공성 고분자 기재에 상기한 바와 같은 가열 수단을 구비하여 다공성 고분자 기재를 가열하는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 가열은 약 40℃ 내지 약 200℃의 온도 범위, 바람직하게는 약 60℃ 내지 약 150℃의 온도 범위, 더욱 바람직하게는 약 80℃ 내지 약 120℃의 온도 범위에서 수행될 수 있다. 또한, 상기 가열은 약 3 초 내지 약 180초 동안, 바람직하게는 약 1 초 내지 약 60초 동안 수행될 수 있다. 이로써 전사되는 패턴화 전극 접촉층은 실질적으로 용매를 함유하지 않는 건조 상태의 전극 접촉층일 수 있다.

[0117] 다음으로, 이에 의해서 분리막 기재의 표면에 패턴화 전극 접촉층이 형성된다(S5). 상기 패턴화 전극 접촉층은 무지부와 접착부가 포함된 소정의 패턴을 갖는다. 상기 패턴은 전술한 바와 같이, 사선의 무지부가 형성되며 이들은 상호 교차하지 않도록 배치된다.

[0119] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 패턴화 전극 접촉층의 두께는 약 0.1 μm 내지 약 3 μm, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 1 μm일 수 있다. 전극 접촉층의 두께가 전술된 범위에 속하는 경우에 다공성 분리막과 전극간 우수한 밀착력/결합력이 수득됨과 더불어 분리막의 기공도를 최적의 상태로 유지시킬 수 있다.

[0121] 또한, 본 발명은 전술한 방법에 의해 제조된 패턴화 전극 접촉층을 포함하는 이차 전지용 분리막을 제공한다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 분리막은 다공성 고분자 기재; 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 패턴화 전극 접촉층;을 포함하는 것일 수 있다.

[0123] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 다공성 고분자 기재는 1종 이상의 고분자 수지로 이루어진 고분자막 또는 상기 고분자막이 2층 이상 적층된 다중막, 직포, 부직포, 단일 필름(film) 또는 다중 필름을 포함할 수 있다. 이들 중에서, 상기 필름은 당업계에 공지되어 있는 건식법 또는 습식법에 의해 기공을 형성시킴으로써 다공성 구조를 가질 수 있다. 바람직하게는 상기 분리막 기재층은 폴리에틸렌계열의 다공성 필름을 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재층은 목적하는 공극률 및 통기성을 갖도록 다수의 기공을 갖는다. 이러한 기공은 전지에서 기본적으로 이온의 통로의 역할을 담당하지만, 외부 요인 또는 단락 등의 내부 요인의 이유로 인해 일정 범위 이상으로 온도가 상승할 경우, 기공을 형성하는 막 내부가 용융 붕괴되어 막의 통로를 막음으로써 전지의 추가 온도 상승을 방지하는 기능을 한다(셧다운(shutdown)).

[0125] 또한, 본 발명에 따른 패턴화 전극 접촉층은 코팅된 분리막 표면에서 일정한 두께로 유지된다. 패턴화 전극 접촉층의 이러한 일정한 두께는 이후 다공성 고분자 기재 및 전극과의 결합을 통해 전극조립체, 셀 또는 전지를 형성하는 경우 패턴화 전극 접촉층의 표면에 대해 국부적으로 편중된 힘이 가해지지 않아 외부 힘에 대한 분리막 및 전지의 내구성을 개선시킬 수 있다.

[0127] 또한, 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 따르면 상기 분리막은 다공성 고분자 기재와 패턴화 전극 접촉층 사이에 무기물층을 더 포함할 수 있다. 이처럼 분리막이 무기물층을 더 포함하는 경우에 상기 패턴화 전극 접촉층은 상기 무기물층의 표면에 형성된다. 본 발명에 있어서, 상기 무기물층은 무기물 입자들 및 결합제를 포함하여 이루어질 수 있다. 상기 무기물층은 무기물 입자들간의 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)에 의해 형성되는 기공에 의해 다공성 특성을 갖는다. 상기 인터스티셜 볼륨은 무기물 입자들의 충전 구조에서 실질적으로 면접하는 무기물 입자들에 의해 한정되는 공간을 의미한다.

[0129] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하고, 다공성 코팅층 두께에 부합하는 입도를 가지기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺기준으로 0 ~ 5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 무기물 입자는 0.001μm 내지 3 μm 범위의 입경 또는 0.001μm 내지 2 μm 범위의 입경을 가질 수 있다. 상기 무기물 입자가 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 3 μm를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.

[0131] 상기 무기물 입자의 비제한적인 예로서는 Al₂O₃, AlOOH, Al(OH)₃, AlN, BN, MgO, Mg(OH)₂, SiO₂, ZnO, TiO₂,

BaTiO₃ 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

- [0133] 또한, 상기 결합체는 무기물 입자들간의 결합력 및 무기물 입자와 상기 분리막 기재층의 결합력을 제공할 수 있는 것이라면 특별히 한정되는 것은 아니다. 상기 무기물층에서 상기 무기물 입자의 함량은 다공성 코팅층 100wt% 기준으로 90 wt% 내지 99 wt% 범위일 수 있다.
- [0135] 상기 무기물 입자와 결합체로 구성되는 무기물층의 두께는 특별한 제한이 없으며, 다공성 고분자 기재의 일면 기준으로, 0.01 내지 5 μm 범위가 바람직하다.
- [0137] 또한, 무기물층의 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 0.001 내지 3μm 범위 또는 0.001 내지 2 μm 범위가 바람직하며, 기공도는 10 내지 90% 범위가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하나, 결합체의 종류에 따라 영향을 받는다. 예컨대 입경이 1 μm 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 대략 1 μm 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.001μm 및 10% 미만일 경우 저항층으로 작용할 수 있으며, 기공 크기 및 기공도가 10μm 및 90%를 각각 초과할 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있다. 다공성 코팅층이 형성된 분리막의 두께는 1μm 내지 100μm, 특히 바람직하게는 10μm 내지 40 μm이다.
- [0139] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 무기물층 무기물 입자 및 결합체를 적절한 용매와 혼합하여 무기물층 형성을 위한 슬러리를 제조한 후 이를 상기 다공성 고분자 기재의 표면에 딥 코팅법, 슬롯다이 코팅법, 마이크로 그래비아 코팅법, 와이어 코팅법이나 닥터블레이드 코팅법과 같은 방법으로 도포한 후에 건조함으로써 형성할 수 있다. 용매로는 사용하고자 하는 결합체와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0141] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 전극 접착층이 형성된 분리막을 양극과 음극 사이에 포함하는 전극 조립체 및 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자가 제공된다.
- [0143] 상기 전극 조립체는, 2개 이상의 마주보며 회전하는 롤(roll) 등을 사용하는 압착 단계를 거쳐 제조될 수 있다. 이러한 압착 단계는 열간압연(hot press rolling), 냉간압연(cold press rolling) 또는 이들의 조합된 공정으로 이루어질 수 있다.
- [0145] 열간압연은 대상물의 재결정 온도 이상의 2개 회전 롤들 사이를 통과시킴으로써 압연시키는 방법이며, 사용되는 열간압연 롤은 대상물의 용점(절대온도)의 대략 1/2 이상의 온도에서 대상물을 압연하는 것이 변형에 의한 가공에 유리하다. 또한, 열간압연은 압연 동력이 작아도 되고, 큰 변형을 쉽게 유도할 수 있는 장점을 갖고 있다. 그러므로, 열간압연의 온도 및 롤의 회전속도 등은 전극조립체에서 요구되는 조건/상태에 따라 조정될 수 있다.
- [0147] 냉간압연은 대상물의 재결정 온도 이하의 롤을 사용하여 압연시키는 방법이고, 사용되는 냉간압연 롤은 특별히 상기 열간압연 롤과 다른 것일 필요는 없으므로, 상황에 따라 롤을 가열에 의해 열간압연 또는 냉간압연을 위한 롤로서 사용할 수 있다. 롤의 표면 상태가 대상물의 표면에 대해 별다른 훼손없이 대상물에 그대로 반영될 수 있다. 그러므로, 냉간압연은 열간압연에서 발생할 수 있는 대상물(예컨대, 집합체) 표면의 요철, 주름, 흠집 등에 의한 불량을 교정할 수 있고, 대상물의 두께를 얇게 가공할 수 있고, 가공시 대상물의 치수 정밀도가 좋으며, 사용되는 냉간압연 롤의 표면에 따라 크게 매끈한 표면을 갖는 목적물(예컨대, 전극조립체)이 수득될 수 있다.
- [0149] 또한, 압착 단계는 전극 접착층이 접촉하는 대상(예컨대, 다공성 고분자 기재, 다공성 코팅층 및/또는 전극)의 결합력이 최대로 발현될 수 있는 온도 및 압력 하에서 실시될 수 있다. 상기 온도는 약 80℃ 내지 약 150℃, 바람직하게는 약 90℃ 내지 약 110℃ 범위일 수 있고, 상기 압력은 약 30kgf 내지 약 200kgf, 또는 약 50kgf 내지 약 180kgf 범위일 수 있다. 상기 범위의 온도와 압력에서 패터화 전극 접착층이 전극과 분리막 사이에서 압착되면, 생성된 전극조립체의 결합력은 크게 상승되며, 이러한 높은 결합력은 분리막의 우수한 통기도 유지 및 전극 접착층의 얇은 두께와 더불어 전지의 성능 및 내구성의 향상에 크게 기여할 수 있다. 또한, 압착 단계에서 상기 열간압연과 상기 냉간압연의 장점들을 최대한 이용하여 서로 조합되게 구성하여 사용될 수 있다.
- [0151] 상기 전기화학소자는 전기화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 일차전지,

이차전지, 연료전지, 태양전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 이차전지 중 리튬 이차전지, 예컨대 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등이 바람직하다.

[0153] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0155] 평가 방법

[0156] (1) 통기 시간

[0157] 통기도 측정기(제조사: Asahi Seiko, 제품명: EG01-55-1MR)를 이용하여 일정한 압력(0.05MPa)으로 100ml의 공기가 분리막을 통과하는데 걸리는 시간(sec)를 측정하였다. 샘플의 좌/중/우 각 1 point씩 총 3 point 측정하여 평균을 기록하였다.

[0159] (2) 박리력(접착강도):

[0160] 하나의 실시예 또는 비교예(예컨대, 실시예 1)에서 수득한 분리막 샘플을 100 mm (길이) x 25 mm (폭) 의 크기로 절단하여 각각 2개의 시험편을 준비하였다. 2개의 시험편 2개를 각각 적층시킨 후에 100 °C에서 10초 가열 프레스(press)하여 수득된 적층물을 접착강도 측정기기 LLOYD Instrument, LF plus에 고정시키고, 상부의 분리막 시험편을 25°C에서 100 mm/min 속도로 180도(180°) 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다.

[0161]

[0162] 실시예 1

[0163] 물을 용매로 하여 무기입자로 알루미늄(Sumitomo 社, AES11)와 분산제로서 카르복시 메틸 셀룰로오스 (지엘켄 社, SG-L02)를 99:1 중량비로 혼합한 후 바스켓 밀에 2시간동안 분산시켰다. 분산된 슬러리의 고형분은 40wt% 이었다. 여기에 결합제로 아크릴계 공중합체 (Toyo 社, CSB130) 1 중량부를 추가하여 유/무기 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리를 완성하였다. 기재로 폴리에틸렌계 다공성 고분자 기재 (상해에너지 社, ND12, 통기시간 188초/100 cc)에, 유/무기 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리를 코팅하고 건조하여, 단면으로 2 μm 두께의 유/무기 다공성 코팅층을 형성하였다.

[0165] 여기에, N-메틸 피롤리돈(NMP)을 용매로 하여 바인더 고분자로 PVDF-TFE(polyvinylidene fluoride-tetrafluoroethylene)(Daikin 社, VT-475)를 고형분 5wt% 용액으로 준비한 다음, 마이크로 그래비어 코팅으로 전극 접착층을 도 1의 모양과 같이 사선 방향으로 패턴 도포하였다. 물 표면에는 4 mm의 도포 영역과 1 mm의 미도포 영역이 생기도록 요철을 두었다. 코팅후 바인더 용액의 퍼짐성으로 인해 최종 코팅된 영역의 폭은 4.1 mm, 미코팅된 영역의 폭은 0.9 mm 이었고, 전면에서 코팅 영역의 비율은 82% 이었다. 코팅 직후 물에 40초간 침지하여 상분리시키고 건조하여 양면에 패턴 코팅층을 완성하였다. 완성된 분리막의 통기 시간은 208초/100 cc로 양호하였다. 전극 접착층이 형성된 분리막을 100 °C에서 합지한 후 박리하였을 때 박리력은 69.4gf/mm로 양호하였다. 전지 조립을 위해서 LCO계 양극(LiCoO₂)과 인조 흑연을 사용하여 전극을 준비하였다. 완성된 분리막, 양극, 음극을 모두 L자 형태의 구조를 구현하기 위해서 상단부 모서리에 결손부를 표시하고 이를 제거하였으며 또한, 오목 코너 부분에 만입부를 더 형성하였다. 결손부의 크기는 내부 단락 및 충전 특성을 고려하여 양극, 음극, 분리막 순으로 작아지게 설계하였다. 이후 전면 가압을 통해 단위셀을 제작하였고, 단위셀을 제작한 후 전극과 분리막을 박리한 다음 음극 표면을 확인하여 도 5a 및 도 5b와 같이 패턴화된 전극 접착층의 흔적을 확인할 수 있었다.

[0167] 실시예 2

[0168] 실시예 1과 동일한 방법으로 다공성 고분자 기재의 표면에 유/무기 다공성 코팅층을 형성하였다. 다음으로 패턴화 전극 접착층 형성을 위한 바인더 용액을 물을 용매로 하여 폴리에틸렌 입자(Mitsui S300)와 아크릴계 바인더 (Toyo Chem, CSB130)을 95:5 비율로 고형분 40wt%로 준비하고, 마이크로 그래비어 코팅으로 전극 접착층을 도 1의 모양과 같이 사선 방향으로 패턴 도포하였다. 물 표면에는 4 mm의 도포 영역과 1 mm의 미도포 영역이 생기도록 요철을 두었다. 코팅 후 바인더 용액의 퍼짐성으로 인해 최종 코팅된 영역의 폭은 4.1 mm, 미코팅된 영역의 폭은 0.9 mm 이었고, 전면에서 코팅 영역의 비율은 82% 이었다. 코팅 후 전극 접착층을 건조하여 양면에 패턴

코팅층을 완성하였다. 수득된 분리막의 통기 시간은 202초/100cc, 박리력은 55.4gf/25mm로 양호하였다. 또한, 완성된 분리막을 이용해서 실시예 1과 동일하게 단위 셀로 제조하였다.

[0170] 비교예 1

[0171] 패턴화 전극 접착층 형성을 위한 바인더 용액에 사용되는 바인더로 PVDF-HFP(polyvinylidene fluoride-hexafluoroethylene)(Solvey 社, Solef 21510)를 고형분 10wt%로 준비한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 코팅하여 전극 접착층을 형성하였다. 전극 접착층의 코팅 영역 비율은 84%였다. 분리막의 통기시간은 215초/100cc, 박리력은 75.6gf/25 mm로 양호하였다. 완성된 분리막은 실시예 1과 동일하게 단위 셀로 제조하였다.

[0173] 비교예 2

[0174] 전극 접착층을 유/무기 다공성 코팅층 전면에 코팅한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다. 분리막의 통기 시간은 218초/100cc, 박리력은 70.9gf/25mm로 양호하였다. 완성된 분리막은 실시예 1과 동일하게 단위셀로 제조하였다. 도 6a 및 도 6b에 나타난 바와 같이 전극과 분리막을 박리한 후 전극의 표면에서 패턴화된 전극 접착층을 확인할 수 없었다.

[0176] 비교예 3

[0177] 비교예 2와 동일한 방법으로 유/무기 다공성 코팅층 전면에 전극 접착층을 형성시켜서 단위셀을 형성한 후, 패턴된 가압물을 이용하여 패턴 접착하였다. 상기 패턴된 가압물은 단위 셀의 사면 또는 하면에 구비되고 회전력을 가지는 롤러부와, 상기 롤러부의 외주면에 구비되고 상기 단위 셀의 상면 또는 하면을 부분적으로 가압하는 패턴화된 가압돌기가 있는 것이다. 패턴화된 가압물에 의해 가압된 영역에서는 접착력이 발현되는 반면, 가압되지 않은 영역에서는 접착력이 미발현 되었다.

[0179] 평가예: 전해액 젖음성 측정

[0180] 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 3에서 제조한 단위 셀을 전해액 (에틸렌 카보네이트(EC):디에틸 카보네이트(DEC) = 3:7, LiPF₆ 1.0M)에 단위 셀의 장변 부분이 잠기도록 단변의 하단으로부터 약 1 mm 깊이로 담그어 10분간 전해액이 함침해 들어가는 높이 중 최소값을 측정하였다. 도 7은 전극 조립체의 함침 실험을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다. 이 단위셀에 대해서 ASTM D790에 제시된 3-point bending 방법으로 전지의 stiffness를 측정하였다. 또한 이 단위 셀을 20층 적층한 구조로 리튬이차전지를 완성하였다. 해당 전지를 1C/1C 조건으로 50회 충방전 후 두께 분포를 확인하여 단위 셀의 뒤틀림 여부를 비접촉식 두께 측정기를 사용하여 확인하였다. 단위 셀의 중심부 대비 끝단의 두께가 3% 이상 두껍게 측정되는 경우 뒤틀림이 발생한다고 판단하였다.

표 1

[0183]

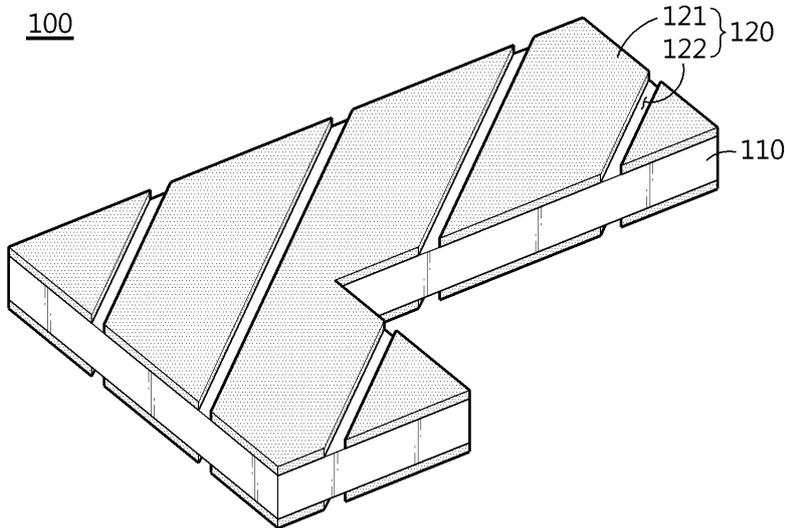
| | 전해액 함침 높이 | 굴곡 강도 | 뒤틀림 발생 유무 |
|-------|-----------|---------------------------|-----------|
| 실시예 1 | 16.8mm | 5.9 x 10 ³ psi | X |
| 실시예 2 | 16.1mm | 6.6 x 10 ³ psi | X |
| 비교예 1 | 15.5mm | 3.4 x 10 ³ psi | X |
| 비교예 2 | 3.3 mm | 6.3 x 10 ³ psi | X |
| 비교예 3 | 13.5 mm | 5.7 x 10 ³ psi | 0 |

[0185] 이상의 결과를 통해 패턴 형태로 형성된 분리막의 전해액 침투 속도가 크게 개선되었음을 알 수 있으며, 굴곡강도 결과를 통해 실시예에서 사용한 전극 접착층 재료가 비교예 1 대비 전해액 함침 후에도 층간 접착력을 유지하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 가압을 통해 접착력을 확보한 비교예 3의 경우에는 가압시의 전극 및 분리막에 준 외력으로 인해 셀의 충방전시 뒤틀림이 발생하는 문제가 있어서 바람직하지 않다.

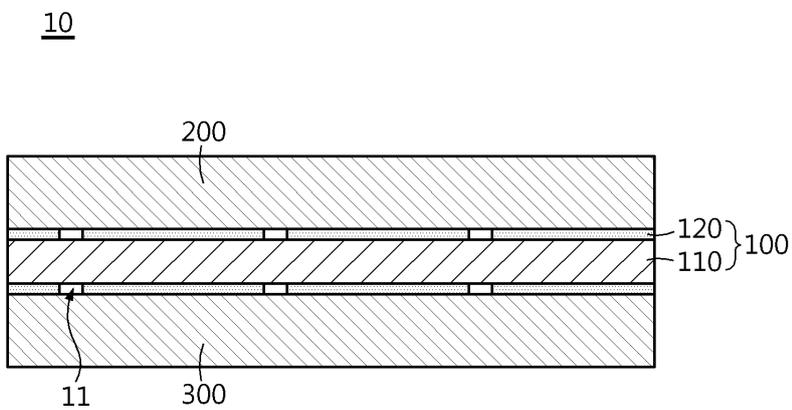
- [0187] [부호의 설명]
- [0188] 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700 분리막
- [0189] 121, 221, 321, 421, 521, 621, 721 접착부
- [0190] 122, 222, 322, 422, 522, 622, 722 무지부
- [0191] 120, 220, 320, 420, 520, 620, 720 전극 접착층
- [0192] 110, 210, 310, 410, 510, 610, 710 절연층
- [0193] 730 내향 만입부
- [0194] 10 전극 조립체, 200 양극, 300 음극
- [0195] 20 용기, 30 전해액

도면

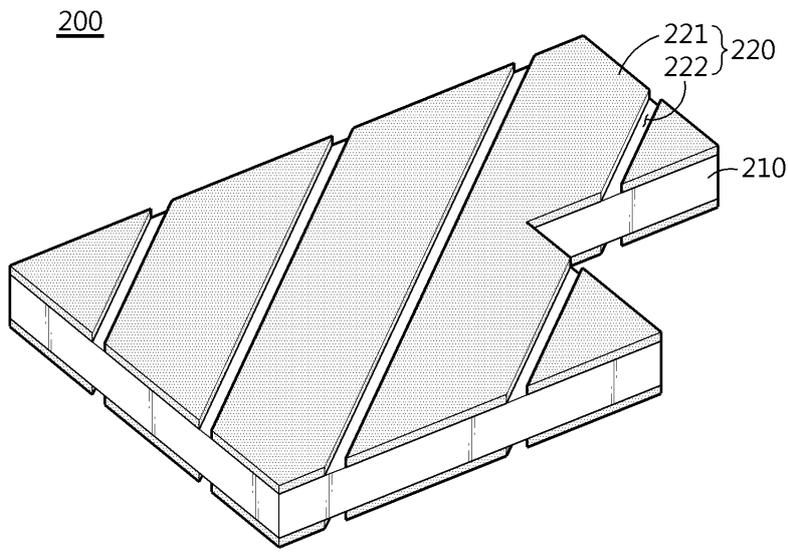
도면1



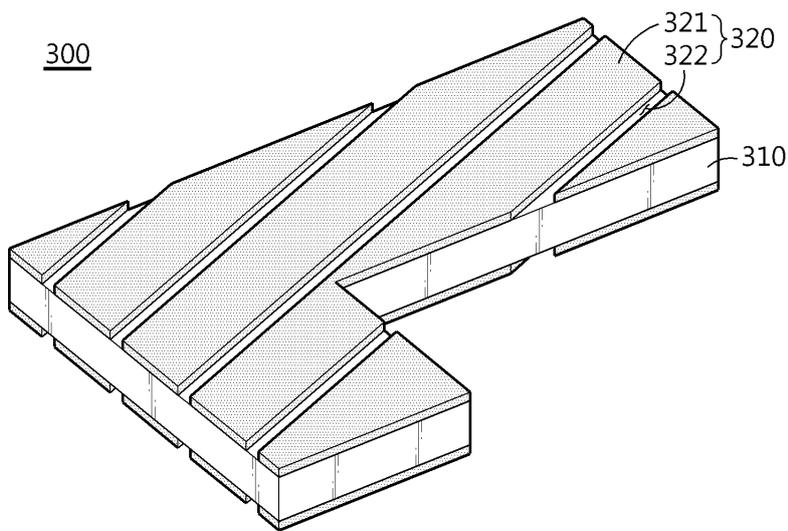
도면2



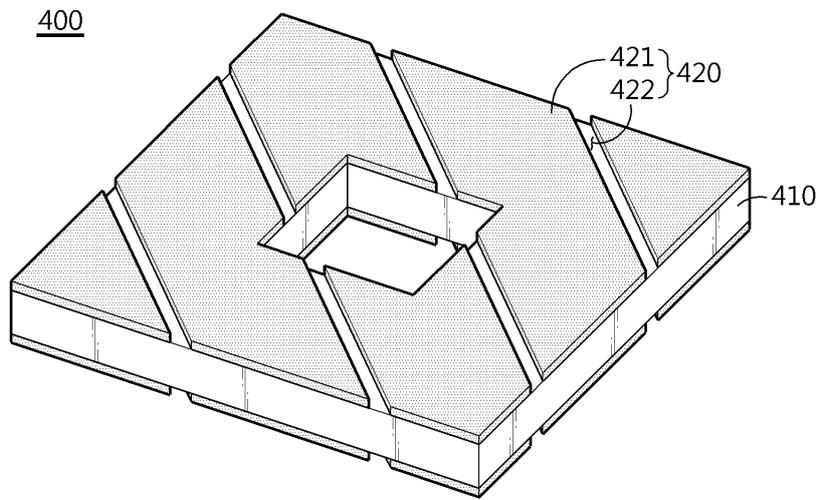
도면3a



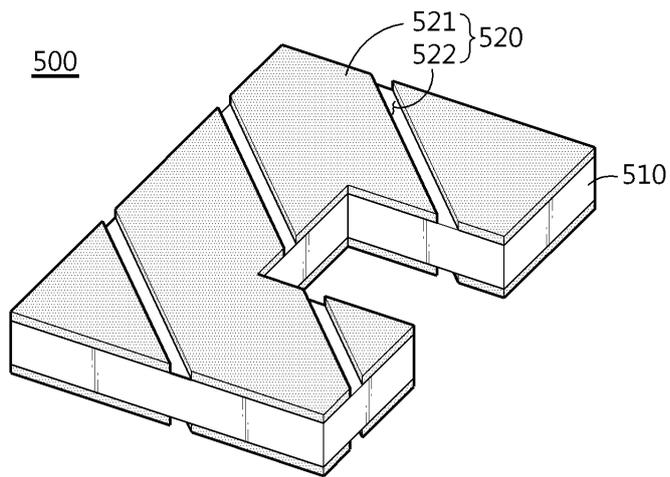
도면3b



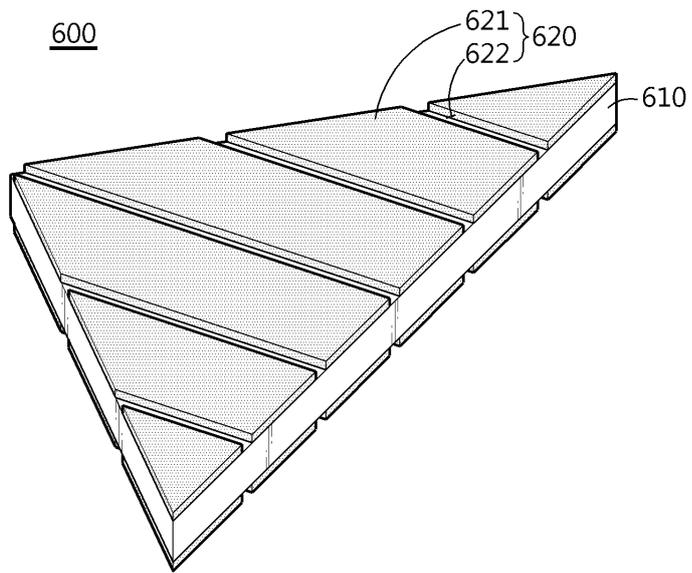
도면3c



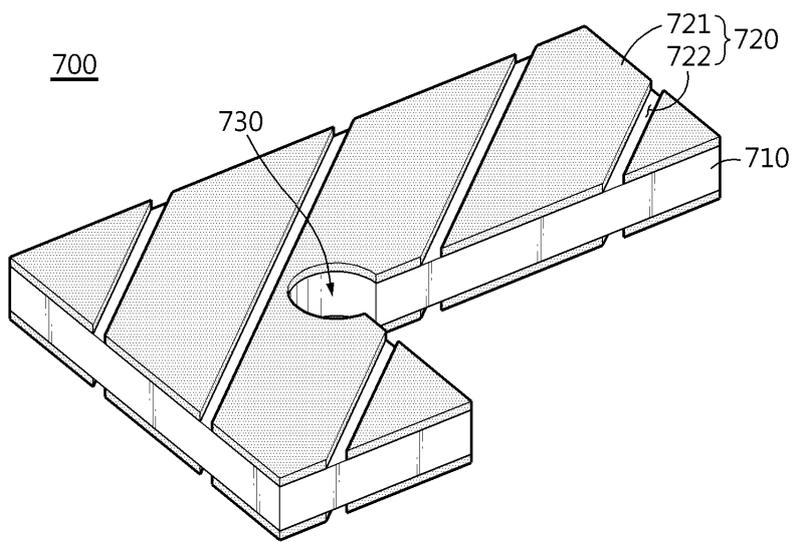
도면3d



도면3e



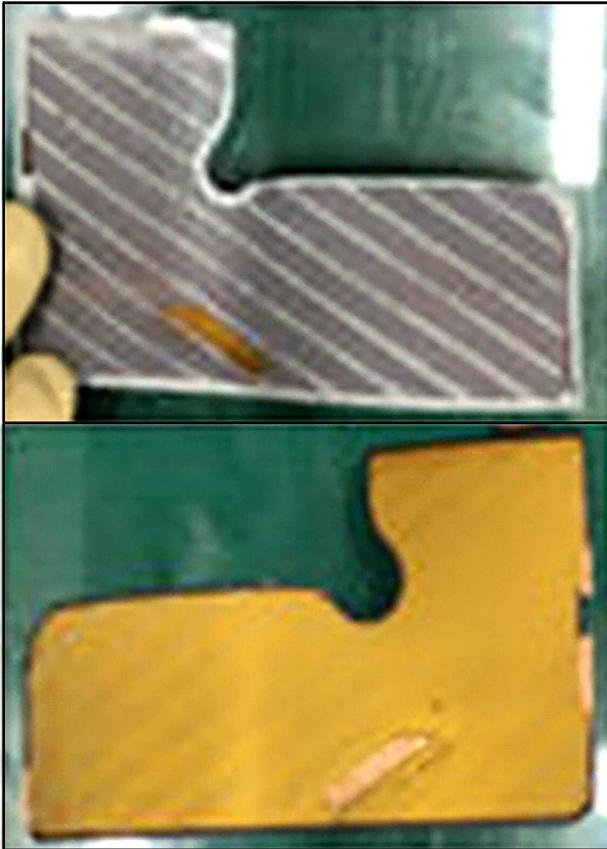
도면4



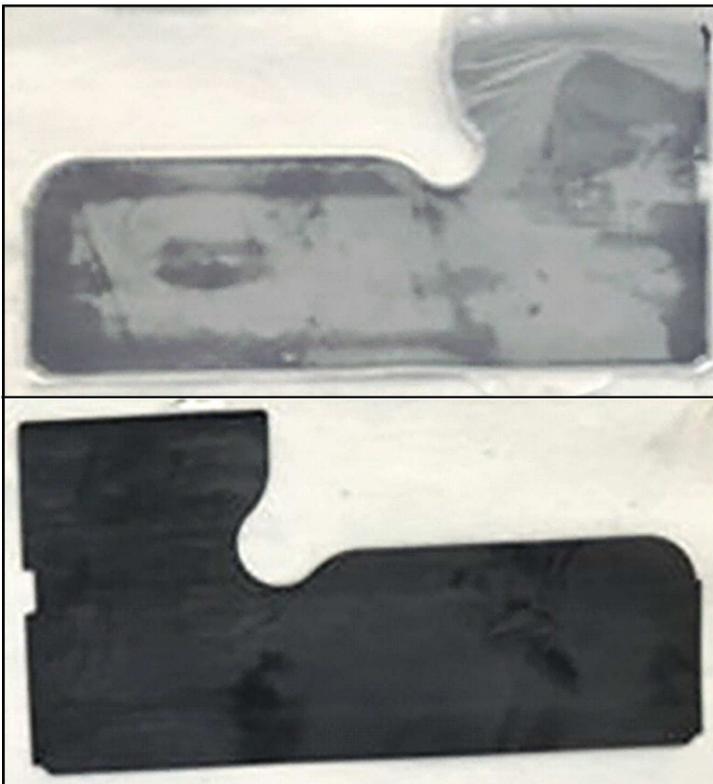
도면5a



도면5b



도면6a



도면6b



도면7

