

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2012년 5월 10일 (10.05.2012)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2012/060604 A2

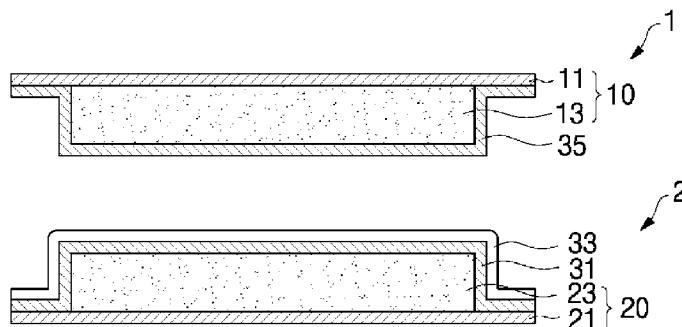
- (51) 국제특허분류: H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/26 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01) 472-861 Gyeonggi-do (KR). 김윤혜 (KIM, Yun Hye) [KR/KR]; 전라남도 광양시 광양읍 덕혜리 오성아파트 103 동 301 호, 545-802 Jeollanam-do (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/008242 (74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 서울시 강남구 역삼 1 동 718-10 덕천빌딩 4 층, 135-081 Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2011년 11월 1일 (01.11.2011)
- (25) 출원언어: 한국어 (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2010-0107643 2010년 11월 1일 (01.11.2010) KR (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 김포시 통진읍 수참리 185-1, 415-863 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 곁
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 서인용 (SEO, In Yong) [KR/KR]; 서울특별시 중랑구 면목동 107-2 현대하이츠빌라 가동 402 호, 131-200 Seoul (KR). 조병광 (JO, Byung Gwang) [KR/KR]; 경기도 김포시 월곶면 포내리 79-2 번지 탐빌리지 108 동 301 호, 415-873 Gyeonggi-do (KR). 최송이 (CHOI, Song Yi) [KR/KR]; 인천 남구 주안 4 동 1540-24 4 층, 402-204 Incheon (KR). 정용식 (JUNG, Yong Sik) [KR/KR]; 경기도 남양주시 진접읍 금곡리 남양휴튼아파트 1105-1501,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HEAT-RESISTANT SEPARATOR, ELECTRODE ASSEMBLY AND SECONDARY BATTERY USING THE SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 내열성 분리막, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그 제조방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to a separator in which a porous polymer web layer of an ultrafine fiber and an electrolyte are swollen using an electro spinning method, and a non-porous film layer formed of a material through which electrolyte ions can be conducted is integrated with one surface or both surfaces of a positive electrode or a negative electrode to prevent the positive electrode and the negative electrode from being short-circuited with each other by inorganic particles contained in the polymer web even if the secondary battery is overheated, an electrode assembly and a secondary battery using the same, and a method for manufacturing the secondary battery. According to the present invention, the electrode assembly includes the positive electrode, the negative electrode, and the separator for separating the positive electrode and the negative electrode from each other, and the separator includes: a first non-porous polymer film layer; and the porous polymer web layer formed on the first non-porous polymer film layer and constituted by an ultrafine fiber formed of a mixture in which a heat-resistant polymer or the heat-resistant polymer and a swelling polymer are mixed with the inorganic particles.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2012/060604 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 전기방사방법을 이용하여 초극세 섬유와 다공성 고분자 웹층과 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 필름층을 양극 또는 음극의 일면 또는 양면에 일체로 구비하여 전지의 과열이 발생할지라도 고분자 웹에 함유된 무기물 입자에 의해 양극과 음극 사이의 단락을 방지할 수 있는 분리막, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전극 조립체는, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제 1 무기공 고분자 필름층; 및 상기 제 1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 내열성 분리막, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 내열성 분리막, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그 제조방법에 관한 것으로, 특히 전지의 과열이 발생할지라도 고분자 웹에 함유된 무기물 입자에 의해 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안정성 향상을 도모할 수 있는 내열성 분리막, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 인터칼레이션(intercalation)/디인터칼레이션(deintercalation)될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 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.
- [3] 리튬 이차 전지는 음극판과 양극판이 세퍼레이터(분리막)를 사이에 두고 일정 형태로 감기거나 적층되는 전극조립체와, 이 전극조립체와 전해액이 수납되는 케이스로 구성된다.
- [4] 리튬 이차 전지의 세퍼레이터의 기본적인 기능은 양극과 음극을 분리하여 단락을 방지하는 것이며, 나아가 전지반응에 필요한 전해액을 흡입하여 높은 이온전도도를 유지하는 것이 중요하다. 특히, 리튬 이차 전지의 경우에는 전지반응을 저해하는 물질의 이동을 방지하거나 이상이 발생할 때에 안전성을 확보할 수 있는 부가적인 기능이 요구된다.
- [5] 고에너지 밀도 및 대용량의 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자전지를 포함하는 이차전지는 상대적으로 높은 작동 온도범위를 지녀야 하며, 지속적으로 고율 충방전 상태로 사용될 때 온도가 상승되므로, 이들 전지에 사용되는 세퍼레이터는 보통의 세퍼레이터에서 요구되는 것보다 높은 내열성과 열 안정성이 요구되고 있다. 또한, 급속 충방전 및 저온에 대응할 수 있는 높은 이온전도도 등 우수한 전지특성을 지녀야 한다.
- [6] 세퍼레이터는 전지의 양극과 음극 사이에 위치하여 절연시키며, 전해액을 유지시켜 이온전도의 통로를 제공하며, 전지의 온도가 지나치게 높아지면 전류를 차단하기 위하여 세퍼레이터의 일부가 용융되어 기공을 막는 폐쇄기능을 갖고 있다.
- [7] 온도가 더 올라가 분리막이 용융되면 큰 홀이 생겨 양극과 음극 사이에 단락이 발생된다. 이 온도를 단락온도(SHORT CIRCUIT TEMPERATURE)라 하는데,

일반적으로 세퍼레이터는 낮은 폐쇄(SHUTDOWN) 온도와 보다 높은 단락온도를 가져야 한다. 폴리에틸렌 세퍼레이터의 경우 전지의 이상 발열시 150°C 이상에서 수축하여 전극 부위가 드러나게 되어 단락이 유발될 가능성이 있다. 그러므로, 고에너지 밀도화, 대형화 이차전지를 위하여 폐쇄기능과 내열성을 모두 갖는 것이 매우 중요하다. 즉, 내열성이 우수하여 열 수축이 작고, 높은 이온전도도에 따른 우수한 싸이클 성능을 갖는 세퍼레이터가 필요하다.

- [8] 세퍼레이터의 재질로는 통상 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 미다공성 고분자막 또는 이들의 다중막이 사용된다. 기존의 세퍼레이터는 다공막층이 시트(sheet) 또는 필름(film) 형상이므로, 내부 단락이나 과충전에 따른 발열에 의해 다공막의 기공 막힘과 함께 시트상 세퍼레이터도 수축하는 결점을 가진다. 따라서 시트상 세퍼레이터가 전지의 내부 발열에 의해 수축이 일어나서 쪼그라들게 되면 세퍼레이터가 줄어들어서 없어진 부분은 양극과 음극이 직접 닿게 되므로 발화, 파열, 폭발에 이르게 된다.
- [9] 일본 공개특허 2005-209570에서는 고에너지 밀도화 및 대형화시 충분한 안전성을 확보하기 위하여, 폴리올레핀 세퍼레이터를 내열성 수지에 침지하는 것을 제안하고 있으나, 폴리올레핀 세퍼레이터의 기공을 막아 리튬이온의 이동을 제한하므로 충방전 특성의 저하가 일어나게 되어 내열성을 확보하였다 하더라도 자동차용과 같은 대용량 전지의 요구에는 많이 못 미치고 있다. 또한, 내열성 수지의 침지로 인해 폴리올레핀 다공막의 기공구조가 막히지는 않는다 하더라도, 보편적으로 사용되는 폴리올레핀 세퍼레이터의 기공도는 40% 정도이고 기공크기 또한 수십 nm 크기이므로 대용량 전지를 위한 이온전도도에 한계가 있다.
- [10] 또한, 필름상 세퍼레이터는 과충전시에 전면적인 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성된다. 이는 필름 형상이기 때문에 음극과 필름과의 들뜬 공간이 생기게 되고 음극 안쪽으로 들어가지 못한 리튬 이온이 음극 표면, 즉 음극과 필름과의 들뜬 공간에 쌓이게 되어 리튬 금속상으로 석출되기 때문이다. 리튬이 전면적으로 석출되면 석출된 리튬 덴드라이트가 필름상의 세퍼레이터를 뚫어 양극과 음극이 접촉될 수도 있고, 동시에 리튬 금속과 전해액의 부반응이 진행되고, 이러한 반응에 따른 발열과 가스 발생에 의해 전지가 발화, 폭발하는 문제점이 있다.
- [11] 더욱이, 필름상 세퍼레이터는 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터로서 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 더하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 용융되어 필름 세퍼레이터가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 하드(hard)한 쇼트를 발생시킬 수 있다. 즉, 전지의 온도가 외부 열전이 등의 이유로 갑자기 상승할 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄됨에도 불구하고 전지의 온도 상승이 일정 시간 계속되어 세퍼레이터가 파손되는 문제점이 있다.
- [12] 또한, 고밀도 활물질층에 의해 전지가 고용량화되어 극판의 밀도가 높아지게 되면 극판에 전해액이 스며들지 않아 전지의 주액 속도가 느려지거나 필요한

- 전해액량 만큼 주액이 되지 못하는 문제점이 있다.
- [13] 더불어, 전지의 고용량화에 따라 이차 전지에서 단시간에 많은 전류가 흐르는 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄되어도 전류 차단에 의해 전지의 온도가 낮아지기 보다는 이미 발생된 열에 의해 세퍼레이터의 용융이 계속되어 세퍼레이터의 파손에 의한 내부 단락이 발생할 가능성이 커지는 문제점도 있다.
- [14] 따라서, 전극 사이의 내부 단락을 높은 온도에서도 안정적으로 방지하는 것이 요청됨에 따라, 세라믹 필러의 입자가 내열성 바인더와 결합되어 이루어지는 다공성 세라믹층으로 구성된 세퍼레이터가 제안되고 있다.
- [15] 상기 세라믹층은 내부 단락에 대한 안전성이 높고, 극판 상에 코팅되어 접착되므로 내부 단락시 수축되거나 녹는 문제가 없다. 또한, 높은 공극율의 세라믹 분말을 사용함으로써 양호한 고율 충방전 특성을 가지며, 전해액을 빨리 흡수하므로 전해액의 주액 속도를 향상시킨다.
- [16] 이러한 세라믹층은 양극판과 음극판이 대향하는 두 면 중 적어도 한 면의 전극 집전체와 전극 활물질층에 전체적으로 형성된다. 따라서, 종래에 세라믹층은 양극판과 음극판에서 활물질층이 형성되지 않은 시작단과 끝단의 무지부를 제외한 모든 면에 전체적으로 적층함으로써 균일한 두께를 확보하기 곤란하여 품질관리가 어려우며, 재료비 증가에 따른 생산 효율이 감소되는 문제점이 있다.
- [17] 또한, 세라믹층은 일반적으로 동종의 세라믹 필러가 사용되어 단일 층으로 형성되는데, 세라믹층이 미세한 작은 입자만으로 이루어진 단일 층이라면, 너무 치밀하여 리튬 이온의 원활한 이동에 방해가 된다. 따라서, 고율 충방전이나 저온 충방전 용량이 적어지고, 이때, 같은 양의 바인더를 쓴다면 입자가 작을수록 표면적이 넓어지므로 바인더의 절대량이 부족하게 되어 연성(flexibility)도 나빠지게 되는 문제점이 있다.
- [18] 더욱이, 세라믹 물질과 바인더로 이루어진 다공성 세라믹층(즉, 세라믹 세퍼레이터)을 구비하는 리튬 이차전지는 음극 또는 양극의 활물질에 세라믹 슬러리를 캐스팅하여 1-40 μm 두께의 박막으로 형성할 때 전체 면적에 걸쳐서 균일하게 일정한 두께로 세라믹 물질의 탈리 없이 형성하는 것은 매우 높은 공정 정밀도를 요구하며 음극과 양극을 적층하여 전지를 조립할 때 크랙이 발생하는 문제가 있다.
- [19] 한편, 국제공개 WO 2001/89022호는 초극세 섬유상의 다공성 고분자 분리막을 포함하는 리튬 이차전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 다공성 고분자 분리막이 하나 이상의 고분자를 용융시키거나 또는 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시켜 얻어진 용융 고분자 또는 고분자 용액을 전하유도 방사장치(electrospinning machine)의 배럴(barrel)에 투입한 후, 용융 고분자 또는 고분자 용액을 기관 상에 노즐을 통하여 전하유도 방사시켜 다공성 분리막을 형성시키는 방법이 개시되어 있다.
- [20] 또한, 상기 다공성 고분자 분리막은 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사(electrospinning)에 의해 50 μm 두께로 제조한

후, 리튬 이차전지를 제조하기 위하여 음극과 양극 사이에 다공성 고분자 분리막을 삽입하여 라미네이션으로 일체화시키고 있다.

- [21] 또한, 한국 공개특허 제2008-13208호에는 내열성 초극세 섬유상 분리막 및 그 제조방법과, 이를 이용한 이차전지가 개시되어 있으며, 내열성 초극세 섬유상 분리막은 전기방사(ELECTROSPINNING) 방법에 의해 제조되며, 용점이 180°C 이상이거나 용점이 없는 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유로 이루어지거나, 혹은 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유와 함께 전해액에 팽윤이 가능한 고분자 수지의 초극세 섬유상으로 이루어져 있다.
- [22] 또한, 상기 공개특허 제2008-13208호는 분리막에 기계적 특성, 이온전도도 및 전기 화학적 특성을 향상시키기 위하여 TiO₂ 등의 무기 첨가제를 1-95중량% 함유하는 것을 제안하고 있다.
- [23] 그러나, 무기 첨가제는 방사용액에 다량 함유되는 경우 분산도가 떨어져서 방사가 불가능하다는 문제를 안고 있으며, 고분자 물질과 함께 방사되는 경우 오히려 방사된 섬유에서 불순물로 작용하기 때문에 강도를 떨어뜨리는 문제가 있다.
- [24] 종래에 일본 공개특허 제2005-209570호 및 한국 공개특허 제2004-108525호 등에 제시된 폴리올레핀계 필름형 세퍼레이터나 한국 공개특허 제2008-13208호 등에 제시된 나노섬유 웹으로 이루어진 필름형 분리막은 전극과 분리된 상태로 제조된 후 양극과 음극 사이에 삽입된 상태로 제조가 이루어짐에 따라 조립 생산성이 낮은 문제가 있다.
- [25] 즉, 필름형 분리막을 양극과 음극 사이에 삽입하여 조립시에 높은 얼라인 정밀도가 요구되고, 제조과정이 번잡하며 충격이 가해졌을 때 전극이 밀려서 단락이 유발되는 단점이 존재한다.
- [26] 특히, 전기자동차용 대용량 전지를 구성하기 위하여 다수의 단위 셀을 적층형으로 적층할 때 바이 셀(bicell) 또는 풀셀(full cell)을 긴 길이의 연속적인 분리필름을 사용하여 폴딩한 구조의 스택-폴딩형 구조를 채용함에 따라 조립공정이 복잡하고, 전해액의 함침시 젖음성이 떨어지는 단점을 가지고 있다.
- [27] 더욱이, 종래의 필름형 분리막을 사용한 전극 조립공정은 복잡하고 전해액의 함침시 젖음성이 떨어질 뿐만 아니라 분리막과 전극의 결합력이 중요한 변수로 작용하며, 이것으로 인해서 분리막에 고분자를 코팅해주어야 하는 복잡한 공정이 필요하다.
- [28] 한편, 스택형 전극 조립체의 낮은 젖음성과 충격에 의한 전극 밀림 현상을 해결하고자 한국 공개특허 제2007-114412호에는 전극조립체의 측면을 감싸는 분리필름의 해당 부위에 전해액의 출입을 용이하게 하는 다수의 관통구를 형성한 기술이 제안되어 있다.
- [29] 또한, 이러한 스택형 또는 스택-폴딩형 전극 조립은 전극과 분리막 사이의 접착력이 낮아서 전극과 분리막 사이의 계면 저항이 높으며, 음극과 필름형 분리막 사이의 들뜬 공간에 리튬 덴드라이트가 석출되는 문제가 발생할 수 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [30] 따라서, 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 전기방사 방법을 이용하여 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물로 이루어진 초극세 섬유층의 다공성 고분자 웹 층과 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 필름층으로 이루어진 분리막을 양극 또는 음극의 일면 또는 양면에 일체로 구비하여 전지의 과열이 발생할지라도 고분자 웹에 함유된 무기물 입자에 의해 양극과 음극 사이의 단락을 방지하여 안정성 향상을 도모할 수 있는 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지와 그 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [31] 본 발명의 다른 목적은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공의 고분자 필름을 음극의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있는 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [32] 본 발명의 또 다른 목적은 무기물을 함유한 내열성 초극세 섬유의 고분자 웹 층과 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 필름층을 양극 또는 음극에 순차적으로 전기방사 방법으로 적층체를 형성함에 의해 전극과 분리막 사이의 계면 저항이 낮고 미세 활물질의 탈리에 의한 마이크로 단락(short circuit)을 방지할 수 있는 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [33] 본 발명의 또 다른 목적은 고분자 웹 층과 무기공의 필름층의 다층 구조의 적층체를 양극 또는 음극에 순차적으로 전기방사 방법으로 형성함에 의해 제조가 용이하며, 고분자 웹 층에서 전해액 함침이 빠르게 이루어질 수 있어 제조 공정시간을 단축할 수 있는 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [34] 본 발명의 또 다른 목적은 전기자동차 등에 사용되는 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 스택형으로 제작될 때 다층 구조의 분리막을 전기방사방법으로 양극 또는 음극에 적층 형성함에 의해 분리막이 일체로 형성된 음극 및 양극을 단순히 적층하여 조립이 이루어질 수 있어 조립성과 양산성이 우수한 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [35] 본 발명의 또 다른 목적은 무기물을 함유한 내열성 초극세 섬유의 고분자 웹 층과 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 필름층을 구비하는 다층 구조의 내열성 분리막 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [36] 상기 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1특징에 따른 전극조립체는, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막을 포함한다.
- [37] 상기 분리막은 제1 무기공 고분자 필름층; 및 상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [38] 또한, 상기 전극 조립체는 상기 음극을 커버하도록 형성되는 제2 무기공 고분자 필름층을 더 포함할 수 있다.
- [39] 더욱이, 상기 분리막은 상기 양극이나 음극의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다.
- [40] 상기 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층은 각각 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [41] 상기 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자는 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나일 수 있다.
- [42] 상기 무기물 입자의 함량은 상기 혼합물 전체에 대해 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm, 바람직하게는 15 내지 25nm 범위로 설정되는 것이 좋다.
- [43] 또한, 상기 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층의 두께는 각각 5 내지 14um 범위로 설정되고, 상기 다공성 고분자 웹층의 두께는 5 내지 50um, 바람직하게는 10 내지 25um 범위로 설정된다.
- [44] 상기 무기물 입자는 TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종인 것을 사용할 수 있다.
- [45] 상기 혼합물이 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자로 이루어지며, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [46] 더욱이, 본 발명에 따른 전극 조립체는 분리막에 의해 실링상태로 둘러싸인 다수의 양극과 상기 다수의 양극 사이에 삽입된 다수의 음극이 적층되며, 이에 따라 대용량 전지를 쉽게 구성할 수 있다.
- [47] 본 발명의 제2특징에 따른 전극조립체는 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극; 상기 양극 활물질층을 커버하도록 형성되는 제1 무기공 고분자 필름층; 상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며, 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층; 및 상기 양극과 대향하여 배치되며 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [48] 상기 제1 무기공 고분자 필름층은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어질 수 있다.

- [49] 본 발명의 제3특징에 따른 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 제1 무기공 고분자 필름층; 및 상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [50] 본 발명의 제4특징에 따른 전극 조립체의 제조방법은 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극과 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 각각 준비하는 단계; 상기 양극과 음극 중 어느 하나를 커버하도록 다공성 고분자 웹 층과 제1 무기공 고분자 필름층으로 이루어진 분리막을 형성하는 단계; 및 상기 양극과 음극을 대향시켜 압착 조립하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [51] 상기 제1 무기공 고분자 필름층을 형성하는 단계는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하는 단계; 상기 방사용액을 상기 양극 또는 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 고분자 웹을 열처리 또는 캘린더링하여 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [52] 또한, 상기 다공성 고분자 웹층을 형성하는 단계는 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하는 단계; 상기 방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 고분자 웹을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [53] 상기 무기물 입자의 함량은 상기 혼합물 전체에 대해 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm 범위로 설정될 수 있다.
- [54] 더욱이, 상기 분리막을 일체로 형성하는 단계는 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 제1 방사용액을 준비하는 단계; 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 제2 방사용액을 준비하는 단계; 상기 제1 방사용액과 제2 방사용액을 상기 양극 활물질층 또는 음극 활물질층 위에 전기방사하여 각각 초극세 섬유상으로 이루어지며 2층으로 적층된 제1 및 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계; 상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및 상기 적층된 제1 다공성 고분자 웹 층과 상기 제1 무기공 고분자 필름층을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것이 바람직하다.
- [55] 본 발명의 제5특징에 따른 이차전지의 제조방법은 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극과 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 각각 준비하는 단계; 상기 양극

활물질층을 커버하도록 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계; 상기 제1 다공성 고분자 웹 층 위에 팽윤성 고분자를 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성한 후, 상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및 상기 양극과 음극을 대향시켜 압착 조립한 후 케이스에 넣고 전해액을 함침하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[56] 본 발명에 따르면, 전극과 분리된 형태의 내열성 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어진 무기공 고분자 필름층; 및 상기 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[57] 상기 전극과 분리된 형태의 내열성 분리막의 제조방법은 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 제1 방사용액을 준비하는 단계; 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 제2 방사용액을 준비하는 단계; 상기 제1 방사용액과 제2 방사용액을 전기방사하여 각각 초극세 섬유상으로 이루어지며 2층으로 적층된 제1 및 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계; 상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및 상기 적층된 제1 다공성 고분자 웹 층과 상기 무기공 고분자 필름층을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[58] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 전기방사 방법을 이용하여 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물로 이루어진 초극세 섬유의 고분자 웹층과 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 필름층을 양극 또는 음극의 일면 또는 양면에 일체로 구비하여 전지의 과열이 발생할지라도 고분자 웹에 함유된 무기물 입자에 의해 양극판과 음극판 사이의 단락을 방지하여 안정성 향상을 도모할 수 있다.

[59] 또한, 본 발명에서는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공의 고분자 필름을 음극의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극과 필름 사이의 공간 형성을 제거하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지함에 의해 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있다.

[60] 더욱이, 본 발명에서는 무기물을 함유한 내열성 초극세 섬유의 고분자 웹층과

전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공의 필름층을 양극 또는 음극에 순차적으로 전기방사방법으로 적층체를 형성함에 의해 전극과 분리막 사이의 계면 저항이 낮고 활물질의 탈리에 의한 마이크로 단락을 방지할 수 있다.

- [61] 또한, 본 발명에서는 고분자 웹 층과 무기공의 필름층의 다층 구조의 적층체를 양극 또는 음극에 순차적으로 전기방사방법으로 형성함에 의해 제조가 용이하며, 고분자 웹 층에서 전해액 함침이 빠르게 이루어질 수 있어 제조 공정시간을 단축할 수 있다.
- [62] 본 발명에서는 전기자동차 등에 사용되는 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 스택형으로 제작될 때 다층 구조의 분리막을 전기방사 방법으로 양극 및/또는 음극에 적층 형성함에 의해 분리막이 일체로 형성된 음극 및 양극을 단순히 적층하여 조립이 이루어질 수 있어 조립성과 양산성이 우수하다.
- [63] 또한, 본 발명에서는 안전성과 출력특성이 특히 요구되는 자동차용 중대형 전지에 있어서 전기방사 방법을 이용하여 열 수축이 작고 내열성을 지니며 기계적 강도가 우수하여 안전성이 높고, 싸이클 특성이 우수하며 고에너지 밀도와 고용량을 지진다.

도면의 간단한 설명

- [64] 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 전극 조립체의 분해 단면도,
 [65] 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 양극 조립체의 단면도,
 [66] 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 음극 조립체의 단면도,
 [67] 도 4는 본 발명에 따른 이차 전지의 제조방법을 나타낸 공정 흐름도,
 [68] 도 5 내지 도 7은 각각 본 발명의 제4 실시예에 따른 양극 조립체의 평면도, 도 5의 X-X선 단면도 및 도 5의 Y-Y선 단면도,
 [69] 도 8은 본 발명의 제4 실시예에 따른 음극 조립체의 길이방향 단면도,
 [70] 도 9는 본 발명의 실시예 1의 분리막이 적용된 이차전지의 충방전 특성 그래프,
 [71] 도 10은 본 발명의 실시예 1의 분리막에 대한 SEM 사진,
 [72] 도 11 및 도 12는 각각 비교예 2 및 비교예 3의 분리막이 적용된 이차전지의 충방전 특성 그래프,
 [73] 도 13은 비교예 1의 분리막에 대한 SEM 사진,
 [74] 도 14 및 도 15는 각각 본 발명의 실시예 3 및 실시예 4의 분리막이 적용된 이차 전지의 1C-rate와 2C-rate에 따른 방전용량 특성 그래프,
 [75] 도 16 및 도 17은 각각 비교예 7 및 비교예 8의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위한 비교사진,
 [76] 도 18은 본 발명의 실시예 6의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위한 비교사진,
 [77] 도 19는 무기물 함량을 변화시킨 실시예 6 내지 실시예 8, 비교예 7, 비교예 9 및 비교예 10의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친

- 후의 수축 여부를 확인하기 위한 비교사진,
 [78] 도 20은 본 발명의 실시예 6, 비교예 5 및 비교예 6의 분리막에 대하여 실온에서 450°C 사이의 핫 팁 관통시험(hot tip test) 결과를 비교하여 나타낸 그래프,
 [79] 도 21은 양면에 분리막이 봉지 형태로 코팅된 양극 전극을 나타낸 평면 사진,
 [80] 도 22는 본 발명의 실시예 2, 실시예 6, 비교예 5 및 비교예 6의 분리막에 대하여 전해액 함침시에 전해액의 함침 면적과 흡수 속도를 비교하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [81] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지에 대해 상세하게 설명한다.
- [82] 첨부된 도 1은 본 발명의 제1 실시예에 따른 전극 조립체의 분해 단면도, 도 2는 본 발명의 제2 실시예에 따른 양극 조립체의 단면도, 도 3은 본 발명의 제3 실시예에 따른 음극 조립체의 단면도이다.
- [83] 먼저, 도 1을 참고하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 전극 조립체는 크게 음극 조립체(1)와 양극 조립체(2)를 포함한다.
- [84] 상기 음극 조립체(1)는 양극(20)과 대향하여 배치되며 음극 집전체(11)의 일면에 형성된 음극 활물질층(13)을 구비하는 음극(10), 및 상기 음극 활물질층(13)을 커버하도록 형성되는 제2 무기공 고분자 필름층(35)을 포함한다.
- [85] 또한, 음극 조립체(1a)는 도 3에 도시된 제3 실시예와 같이 음극 집전체(11)의 양면에 음극 활물질층(13,13a)을 구비하고, 음극 활물질층(13,13a)을 각각 커버하도록 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)을 형성하는 것도 가능하다.
- [86] 더욱이, 상기 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)의 표면에 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층을 구비하는 것도 가능하다.
- [87] 한편, 상기 양극 조립체(2)는 양극 집전체(21)의 일면에 형성된 양극 활물질층(23)을 구비하는 양극(20), 상기 양극 활물질층(23)을 커버하도록 형성되는 제 1무기공 고분자 필름층(31), 및 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31) 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층(33)을 포함한다.
- [88] 또한, 양극 조립체(2a)는 도 2에 도시된 바와 같이 양극 집전체(21)의 양면에 양극 활물질층(23,23a)을 구비하고, 상기 양극 활물질층(23,23a)을 각각 커버하도록 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a), 및 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a) 위에 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층(33,33a)을 형성하는 것도 가능하다.

- [89] 상기 양극 활물질층(23,23a)은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 양극 활물질 이외에도 다른 종류의 양극 활물질을 사용하는 것도 물론 가능하다.
- [90] 상기 음극 활물질층(13,13a)은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 음극 활물질로 종류가 한정되는 것은 아니다.
- [91] 상기 음극 조립체(1,1a)에서 음극 활물질층(13,13a)을 커버하도록 형성되는 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 양호한 고분자, 예를 들어, PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드), PEO(Poly-Ethylen Oxide), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), TPU(Thermoplastic Poly Urethane) 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)은 예를 들어, 각각 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 상기 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 상기 고분자(예를 들어, PVDF)의 용점 보다 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 캘린더링하거나 열처리를 실시함에 의해 무기공의 고분자 필름층(35,35a)이 얻어진다.
- [92] 상기 열처리 공정에서 열처리 온도가 고분자의 용점보다 다소 낮은 온도에서 실시할 수 있는 것은 고분자 웹에 용매가 잔존하고 있기 때문이며, 또한 열처리에 의해 고분자 웹이 완전히 녹는 것을 막으면서 무기공 필름을 형성하도록 하기 위함이다.
- [93] 상기와 같이 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공의 고분자 필름층(35,35a)을 음극 활물질층(13,13a)의 표면에 직접 전기방사하여 음극 활물질층(13,13a)에 밀착 형성하면, 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극(10)과 필름 사이의 공간 형성을 차단하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지할 수 있다. 그 결과, 음극(10)의 표면에 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있다.
- [94] 상기 양극 조립체(2,2a)에서 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같이, 양극(20)은 양극 집전체(21)의 일면 또는 양면에 양극 활물질층(23,23a)을 구비하고 있으며, 종래에 양극(20)과 음극(10)을 분리시키는 분리막으로 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a) 및 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층(33,33a)을 구비하고 있다.
- [95] 상기 양극 활물질층(23,23a)을 커버하는 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)은 접착층 역할을 하며, 상기한 제2 무기공 고분자 필름층의 형성과 유사한 방법으로 형성된다.

- [96] 즉, 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 상기 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 상기 고분자(예를 들어, PVDF)의 용점보다 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 캘린더링하거나 열처리를 실시함에 의해 무기공의 고분자 필름층(31,31a)이 얻어진다.
- [97] 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a) 위에 형성되는 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층(33,33a)은 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a) 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 얻어진 다공성 고분자 웹을 고분자의 용점이하의 온도에서 캘린더링하여 형성된다.
- [98] 상기 무기물 입자는 Al_2O_3 , TiO_2 , $BaTiO_3$, Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $LiAlO_2$, SiO_2 , SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $Sn_2P_2O_7$, $Sn_2B_2O_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [99] 상기 혼합물이 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자로 이루어지는 경우, 무기물 입자의 함량은 무기물 입자의 크기가 10 내지 100nm 사이일 때 혼합물 전체에 대하여 10 내지 25 중량% 범위로 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 무기물 입자를 10 내지 20 중량% 범위로 함유하며 크기가 15 내지 25nm 범위인 것이 좋다.
- [100] 무기물 입자의 함량이 혼합물 전체에 대하여 10 중량% 미만인 경우 필름 형태를 유지하지 못하고 수축이 발생하고 원하는 내열 특성이 얻어지지 못하며, 25 중량%를 초과하는 경우 방사노즐 팁(tip)이 오염되는 방사 트러블 현상이 발생하며 용매 휘발이 빨라서 필름 강도가 떨어지게 된다.
- [101] 또한, 무기물 입자의 크기가 10nm 미만이면 부피가 너무 커져 다루기 어렵고, 100nm를 초과하는 경우 무기물 입자가 뭉치는 현상이 발생하여 섬유 밖으로 노출되는 것이 많이 생겨 섬유의 강도가 떨어지는 원인이 된다. 또한 무기물 입자는 나노섬유 내부에 포함되도록 섬유 직경 보다 작은 사이즈를 갖는 것이 바람직하고, 섬유 직경보다 큰 사이즈를 갖는 무기물 입자를 소량 혼합하여 사용하는 경우 섬유의 강도 및 방사성을 방해하지 않는 범위에서 이온전도도를 향상시킬 수 있다.
- [102] 또한, 상기 혼합물이 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자로 이루어지는 경우, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하며, 6:4인 경우가 더욱 바람직하다. 이 경우, 상기 팽윤성 고분자는 섬유간의 결합을 도와주는 바인더 역할로 첨가된다.
- [103] 내열성 고분자와 팽윤성 고분자의 혼합비가 중량비로 5:5보다 작은 경우 내열성이 떨어져서 요구되는 고온 특성을 갖지 못하며, 혼합비가 중량비로

7:3보다 큰 경우 강도가 떨어지고 방사 트러블이 발생하게 된다.

[104] 본 발명에서 사용 가능한 내열성 고분자 수지는 전기방사를 위해 용매에 용해될 수 있고 용점이 180°C 이상인 수지로서, 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등을 사용할 수 있다.

[105] 본 발명에 사용 가능한 팽윤성 고분자 수지는 전해액에 팽윤이 일어나는 수지로서 전기 방사법에 의하여 초극세 섬유로 형성 가능한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시에틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.

[106] 한편, 상기 본 발명의 설명에서는 상기 양극 활물질층(23,23a)을 커버하며 접착층으로서 무기공 고분자 필름층(31,31a)을 사용하는 것을 예시하였으나, 팽윤성 고분자를 전기방사하여 얻어지는 다공성 고분자 웹을 사용하는 것도 가능하다.

[107] 다공성 고분자 웹은 예를 들어, 팽윤성 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 상기 고분자(예를 들어, PVDF)의 용점보다 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 캘린더링함에 의해 다공성 고분자 웹 층이 얻어진다.

[108] 한편, 상기한 예에서는 양극 조립체(2,2a)의 표면에 내열 특성이 우수한 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층(33,33a)을 구비하고 있으나, 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층이 양극 활물질층(23,23a)을 커버하며 다공성 고분자 웹 층이 무기물 함유 다공성 고분자 웹 층의 상부에 형성되는 것도 가능하다. 이 경우 양극 조립체(2,2a)의 표면에 노출되는 다공성 고분자 웹층은 예를 들어,

PAN(폴리아크릴로니트릴)와 같은 내열성 고분자나 PVDF와 같은 팽윤성 고분자를 사용하여 형성될 수 있다.

- [109] 이 경우, 양극 활물질층(23,23a)을 커버하는 무기물 함유 다공성 고분자 웹층의 상부에 다공성 고분자 웹층을 형성하고, 다공성 고분자 웹층을 용점보다 낮은 온도에서 열처리하여 무기공 필름층으로 형성하는 것도 가능하다. 상기 무기공 필름층을 형성하는 데 사용되는 재료는 PVDF와 같은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자가 바람직하다.
- [110] 상기 무기물 함유 다공성 고분자 웹층은 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 전기방사하여 다공성 고분자 웹을 형성하고, 얻어진 다공성 고분자 웹을 고분자의 용점 이하의 온도에서 캘린더링하여 형성된다.
- [111] 또한, 이 경우 음극 조립체(1,1a)에서 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)을 형성할 때 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자에 무기물 입자를 혼합하여 전기방사한 후, 얻어진 다공성 고분자 웹을 고분자의 용점보다 낮은 온도에서 캘린더링하거나 열처리를 실시하여 무기물 함유 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)을 형성하는 것도 가능하다.
- [112] 더욱이, 도 1에 도시된 본 발명의 제1 실시예에서는 전극 조립체에서 분리막 역할을 하는 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층(31,31a;35,35a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 양극(20)과 음극(10) 양쪽에 분할하여 형성된 구조를 예시하고 있으나, 양극(20) 또는 음극(10) 중 어느 한쪽에 형성되는 것도 가능하다.
- [113] 예를 들어, 상기 음극 조립체(1,1a)에서 음극 활물질층(13,13a)을 커버하도록 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a), 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a), 및 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)이 순차적으로 형성될 수 있다.
- [114] 또한, 상기 음극 조립체(1,1a)에서 음극 활물질층(13,13a)을 커버하도록 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성되고, 양극 조립체(2,2a)의 표면에 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성되는 것도 가능하다. 이 경우, 음극 조립체(1,1a)와 양극 조립체(2,2a)가 조립되는 경우 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 서로 접촉하게 된다.
- [115] 더욱이, 상기와 반대로 상기 음극 조립체(1,1a)에서 음극 활물질층(13,13a)을 커버하도록 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)과 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성되고, 양극 조립체(2,2a)에서 양극 활물질층(23,23a)을 커버하도록 무기물 함유 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)과 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성되는 것도 가능하다.
- [116] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 분리막 역할을 하는 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층(31,31a;35,35a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 양극(20)과 음극(10)에 분리되어 형성된 것을 예시하였으나, 이들 3개층 또는 무기공 고분자

필름층(31,31a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)의 2개 층이 양극(20) 또는 음극(10)에만 형성되는 것도 가능하다.

- [117] 이 경우, 양극(20)에만 무기공 고분자 필름층(31,31a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성될 때, 무기공 고분자 필름층(31,31a)이 음극(10)과 접촉하도록 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 양극 활물질층(23,23a)을 커버하도록 먼저 형성되는 것도 가능하다.
- [118] 상기 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)과 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)이 양극(20)에 일체로 형성된 경우, 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)의 두께는 5 내지 50 μm 범위로 설정되고, 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)의 두께는 5 내지 14 μm 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [119] 이 경우, 분리막의 기능은 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a) 보다 기공도가 높기 때문에 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a) 보다는 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)의 두께에 더욱 민감하게 반응한다. 도 9 내지 도 13에 도시된 바와 같이, 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)의 두께가 5 μm 미만인 경우 마이크로 단락이 발생하며, 14 μm 를 초과하는 경우 너무 두꺼워서 Li 이온의 이동을 막아서 충방전이 이루어지지 못하게 된다. 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)의 두께는 필름층의 이온 전도도 및 에너지 밀도를 고려하여 조절하는 것이 바람직하다.
- [120] 또한, 본 발명에서는 양극(20)에 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 형성되고, 음극(10)에 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)이 각각 형성되어 2개 층이 분리막 역할을 하는 것도 가능하다.
- [121] 더욱이, 상기 실시예에서는 양극(20)에 형성되는 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)이 양극(20)에 일체로 형성되는 것을 예시하고 있으나, 분리된 2층 또는 3층 구조의 분리막으로 제조된 후 전극의 조립공정에서 두 전극 사이에 삽입되는 것도 가능하다.
- [122] 또한, 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)과 함께 무기공 고분자 필름층(31,31a) 대신에 무기물이 함유되지 않은 다공성 고분자 웹층이 조합되는 것도 가능하다.
- [123] 그 후, 두 전극이 적층되거나, 적층 후 권취되어 전극 조립체를 형성할 수 있다.
- [124] 상기한 바와 같이, 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층(31,31a;35,35a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a) 자체가 분리막(세퍼레이터)의 역할을 할 수 있으므로 두 전극 사이에 별도의 분리막을 설치하는 것을 생략할 수 있다.
- [125] 종래의 필름 형식의 세퍼레이터가 고온에서 수축되는 문제점이 있지만 본 발명에서는 다공성 고분자 웹층(33,33a)에 무기물이 함유되어 있어 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리시에도 수축하거나 용융(melting)되지 않고 형태를 유지한다.
- [126] 기존의 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터는 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 더하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 용융되어 필름 세퍼레이터가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 하드 단락(hard short-circuit)을

발생시키게 되지만, 본 발명의 전극은 내부 단락이 일어난 부분에서 작은 손상이 있을 뿐 단락 부위가 넓어지는 현상으로 이어지지 않는다.

- [127] 또한, 본 발명의 전극은 과충전시에도 하드 단락이 아닌 아주 작은 미세 단락(soft short-circuit)을 일으켜 과충전 전류를 계속 소비함으로써 5V~6V 사이의 일정 전압과 100°C 이하의 전지 온도를 유지하게 되므로 과충전 안정성도 향상시킬 수 있다.
- [128] 본 발명의 이차 전지는 분리막을 포함하는 전극 조립체에 전해액을 포함한다.
- [129] 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), 메발로노락톤(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 폴리메틸비닐케톤이 있으나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니다.
- [130] 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 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [131] 상술한 바와 같이, 양극 조립체(2,2a) 및 음극 조립체(1,1a)를 조합하여 전극 조립체를 형성한 후, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 캡 조립체로 개구부를 마감한 뒤 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [132] 이하에 도 4 내지 도 8을 참고하여 본 발명의 이차 전지의 제조방법을 설명한다.
- [133] 먼저, 주지된 방법에 따라 양극집전체(21)의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층(23)을 구비하는 양극(20)과 음극집전체(11)의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층(13)을 구비하는 음극(10)을 각각 준비한다(S11,S15).
- [134] 그 후, 상기 양극 활물질층(23)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31)을 형성한다(S12). 상기 제1무기공 고분자 필름층(31)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 상기 방사용액을 상기 양극 활물질층(23) 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성한 후, 상기

- 고분자의 용점 보다 다소 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 열처리를 실시하거나 캘린더링에 의해 제1무기공 고분자 필름층(31)을 형성한다.
- [135] 상기 열처리 공정에서 열처리 온도가 고분자의 용점보다 다소 낮은 높은 온도에서 실시할 수 있는 것은 고분자 웹에 용매가 잔존하고 있기 때문이며, 또한 열처리에 의해 고분자 웹이 완전히 녹는 것을 막으면서 무기공 필름을 형성하도록 하기 위함이다.
- [136] 상기 본 발명에 적용되는 방사 방법은 일반적인 전기방사(electrospinning), 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electrobrown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [137] 이 경우, 제1무기공 고분자 필름층(31)을 형성하는 데 바람직한 고분자 재료는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자인 PVDF를 들 수 있다.
- [138] 이어서, 상기 제1무기공 고분자 필름층(31) 위에 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층(33)을 형성하여 양극 조립체를 형성한다(S13). 상기 다공성 고분자 웹층은 내열성 고분자 및/또는 팽윤성 고분자와 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 방사용액을 제1무기공 고분자 필름층(31) 위에 전기방사, 바람직하게는 에어 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성한 후, 상기 다공성 고분자 웹을 캘린더링하여 무기물 함유 다공성 고분자 웹층을 얻는다.
- [139] 상기 내열성 고분자(예를 들어, PAN)와 팽윤성 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하는 경우, 방사용액에 대한 혼합 고분자의 함량은 10 내지 13 중량% 범위로 포함하는 것이 바람직하며, 혼합 고분자의 함량이 10중량% 미만인 경우 방사시에 비드가 발생하여 날리는 문제가 있고, 13중량%를 초과하는 경우 방사노즐 팁이 고화(경화)되는 현상이 발생하는 문제가 있다.
- [140] 그 후, 양극탭을 부착하기 위한 무지부를 형성하기 위해 다공성 고분자 웹층(33)과 제1무기공 고분자 필름층(31)을 선택적으로 제거한 후 양극단자 역할을 하는 양극탭을 부착한다(S14).
- [141] 상기 도 4에 도시된 이차 전지의 제조방법에서는 양극(20)에 분리막 역할을 하는 제1 무기공 고분자 필름층(31)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33)을 먼저 일체로 형성한 후, 무지부를 형성하고 양극탭을 부착하고 있으나, 본 발명은 이에 한정되지 않고 변형될 수 있다.
- [142] 즉, 양극단자(21a)가 형성되는 단자 부분을 마스크 처리한 상태에서 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)과 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)을 순차적으로 형성하면 별도의 무지부 형성 공정을 배제할 수 있다.
- [143] 도 5 내지 도 7에는 제4실시에 따른 양극 조립체가 도시되어 있다.
- [144] 도 6 및 도 7과 같이, 양극 조립체(2b)는 무기물 함유 다공성 고분자

- 웹층(33,33a)과 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)이 양극 활물질(23,23a)과 집전체(21)를 둘러싸는 형태를 갖게 되어 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [145] 이를 위해 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)과 제1 무기공 고분자 필름층(31,31a)을 형성하기 위한 나노섬유의 방사 폭은 양극 활물질(23,23a)의 사이즈 보다 더 크게 설정하여 전기방사를 실시한다.
- [146] 한편, 음극 조립체는 음극 활물질층(13)을 커버하도록 제2 무기공 고분자 필름층(35)을 형성하여 음극 조립체(1)를 형성한다(S16).
- [147] 이어서, 음극탭을 부착하기 위한 무지부를 형성하기 위해 제2 무기공 고분자 필름층(35)을 선택적으로 제거한 후 음극탭을 부착한다(S17).
- [148] 상기 음극탭의 경우에도 양극과 마찬가지로 음극단자(11a)가 형성되는 단자 부분을 마스킹 처리한 상태에서 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)을 형성하면 도 8과 같이 별도의 무지부 형성 공정을 배제할 수 있다.
- [149] 또한, 음극 조립체(1b)는 제2 무기공 고분자 필름층(35,35a)이 음극 활물질(13,13a)과 집전체(11)를 둘러싸는 형태를 갖게 된다.
- [150] 그 결과 본 발명에서는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공의 고분자 필름(35,35a)을 음극(10)의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극과 필름 사이의 공간 형성을 제거한다, 따라서, 본 발명은 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지함에 의해 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [151] 그 후, 상기 양극 조립체(2) 및 음극 조립체(1)를 대향시켜 압착 조립하여 단위 셀을 형성한 후(S18), 전지 케이스에 내장하고 전해액을 주입한다(S19).
- [152] 같은 방법으로 도 7 및 도 8에 따라 얻어진 양극 조립체(2b)와 음극 조립체(1b)를 대향시켜 압착 조립하여 단위 셀을 형성한 후(S18), 전지 케이스에 내장하고 전해액을 주입하면 이차전지의 조립이 완료된다(S19).
- [153] 이 경우, 상기 단위 셀은 도 7 및 도 8에 도시된 바와 같이 양면의 전극들이 서로 동일한 구조의 바이셀(bicell) 또는 도 1에 도시된 바와 같이 양면의 전극들이 서로 상이한 구조의 풀 셀(full cell)로 이루어진다.
- [154] 또한, 본 발명에서는 전기자동차용 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 제작될 때 다수의 단위 셀을 단순히 적층한 후, 케이스 조립 공정을 진행할 수 있다. 따라서, 본 발명은, 별도의 분리막 필름으로 다수의 바이 셀 또는 풀셀을 풀딩하는 공정을 거치는 종래기술과 비교하여 높은 조립생산성을 갖는다.
- [155] 이후에 설명되는 실시예 설명에서 500°C 열처리 실험 등은 음극 및 양극에 분리막(세퍼레이터) 역할을 하는 제1 및 제2 무기공 고분자 필름층(31,31a;35,35a)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33,33a)을 일체로 형성하고, 음극 및 양극을 조립한 이차 전지에서는 음극 활물질(13,13a)과 양극 활물질층(23,23a), 전해액 등이 500°C 열처리 실험을 견디지 못하기 때문에 음극

및 양극과 분리된 형태의 분리막 형태로 실험이 이루어졌다.

- [156] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [157] <2층 구조의 분리막에서 무기공 필름층의 두께에 따른 충방전 특성>
- [158] <실시예 1>
- [159] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% Web DMAc Solution + PVdF 22wt% Film
(Acetone:DMAc = 2:8)
- [160] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidene fluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다.
- [161] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.
- [162] 이어서, 제1 다공성 고분자 웹층에 연속적으로 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다. 즉, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 22g을 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 62.4g과 아세톤 15.6g이 혼합된 용제에 첨가하고 80°C에서 교반하여 방사용액을 제조한 후, 이 방사용액을 용액 탱크에 투입하고 고분자 용액을 22.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도와 습도는 제1 다공성 고분자 웹층을 만드는 구간과 동일하며, 다른 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.2Mpa의 에어압력을 부여하여 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.
- [163] 이렇게 서로 다른 용점을 갖는 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층은 이어서 120°C의 적외선 램프(IR Lamp)를 통과하는 열처리에 의해 PVdF로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.
- [164] 이어서 2층 구조의 제1 다공성 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켜 2층 구조의 분리막을 얻었다.
- [165] 얻어진 2층 구조의 분리막은 제1 다공성 고분자 웹 층의 두께가 5um, 무기공 필름층의 두께가 10um, 총 두께가 15um로 측정되었다.
- [166] 얻어진 실시예 1의 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 충방전 실험을 실시하여

측정된 충방전 특성 그래프를 도 9에 나타내고, 무기공 필름층에 대한 SEM 사진을 도 10에 도시하였다.

[167] <비교예 1 내지 비교예 3>

[168] 비교예 1 내지 3은 제1 다공성 고분자 웹층의 두께는 실시예 1과 동일하게 5um를 유지하고, 무기공 필름층의 두께가 4um(비교예 1), 15um(비교예 2), 25um(비교예 3)로 서로 다르게 설정한 것을 제외하고, 다른 조건은 실시예 1과 동일하게 적용하여 2층 구조의 분리막을 제작하였다.

[169] 얻어진 비교예 2의 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 충방전 실험을 실시하여 측정된 충방전 특성 그래프를 도 11 및 도 12에 나타내고, 비교예 1의 SEM 사진을 도 13에 나타내었다.

[170] 도 9 내지 도 12를 참고하면, 무기공 필름층의 두께가 4um인 비교예 1의 분리막은 무기공 필름층이 부분적으로 용융되어 마이크로 단락이 발생하였으나, 5um인 경우는 발생하지 않았다.

[171] 또한, 무기공 필름층의 두께가 15um(비교예 2) 및 25um(비교예 3)인 경우, 도 11 및 도 12에 도시된 바와 같이, 충방전이 이루어지지 못하였다.

[172] <C-rate에 따른 충전용량>

[173] <실시예 2>

[174] 실시예 2는 제1 다공성 고분자 웹층의 두께 13um, 무기공 필름층의 두께 7um, 총 두께 20um로 이루어지도록 설정한 것을 제외하고 다른 조건은 실시예 1과 동일하게 적용하여 2층 구조의 분리막을 제작하고, 이 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 C-rate에 따른 충전용량 특성을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[175] <비교예 4>

[176] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% web DMAc Solution

[177] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidene fluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다.

[178] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25Mpa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.

[179] 1층 구조의 다공성 고분자 웹층은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켜 두께 20um인 분리막을 얻었다.

[180] 비교예 4의 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 C-rate에 따른 충전용량 특성을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[181] <비교예 5 및 비교예 6>

[182] 비교예 5는 셀gard 사(Cellgard LLC)의 PP/PE/PP 3층 구조의 분리막인 모델번호 Celgard® 2320을 사용하고, 비교예 6은 비교예 5의 분리막에 내열 특성을 보장하기 위해 무기물 입자와 바인더로 이루어진 세라믹 코팅이 이루어진 분리막을 사용하여, 2Ah급 전지의 C-rate에 따른 충전용량 특성을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[183] 표 1

[Table 1]

	용량(%)			
	비교예 5	비교예 6	비교예 4	실시에 2
0.2C	100.00	100.00	100.00	100.00
0.5C	89.72	96.24	92.59	94.47
1C	85.98	86.85	86.57	88.48
2C	70.09	53.05	75.00	63.13

[184] 상기 표 1을 참고하면, 실시에 2의 충전용량 특성은 2C에서 비교예 4의 PAN/PVdF로 이루어진 다공성 고분자 웹으로 이루어진 분리막보다 다소 떨어지나, 비교예 5와 비교할 때 대등하거나 내열 특성을 보강한 비교예 6보다 더 우수한 특성을 갖는 것으로 나타났다.

[185] <C-rate에 따른 방전용량>

[186] <실시에 3 및 실시에 4>

[187] 실시에 3은 실시에 2에서 제1 다공성 고분자 웹층을 구성하는 PAN과 PVdF 중 PVdF에서 co-polymer의 함량이 낮은 것을 사용한 것이고, 실시에 4는 실시에 2에서 제1 다공성 고분자 웹층을 구성하는 PAN과 PVdF 중 PVdF에서 co-polymer의 함량이 높은 것을 사용한 것이고, 나머지 조건은 실시에 2과 동일하게 적용하여 2층 구조의 분리막을 제작하고, 이 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 1C-rate와 2C-rate에 따른 방전용량 특성을 측정하여 도 14 및 도 15에 나타내었다.

[188] <실시에 5>

[189] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% web DMAc Solution + Al₂O₃ 무기물 입자 20wt% + PVdF 22wt% Film (Acetone:DMAc = 2:8)

[190] 실시에 5는 실시에 3에서 제1 다공성 고분자 웹층을 형성할 때 방사용액에 PAN과 PVdF 혼합 고분자와 무기물 입자를 포함하는 전체에 대하여 20wt%의 20nm Al₂O₃ 무기물 입자를 첨가한 것을 제외하고 나머지 조건은 실시에 3과

동일하게 2층 구조의 분리막을 제작하고, 이 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 1C-rate와 2C-rate에 따른 방전용량 특성을 측정하여 도 14 및 도 15에 나타내었다.

- [191] 또한, 비교예 5 및 비교예 6의 분리막을 사용하여, 1C-rate와 2C-rate에 따른 방전용량 특성을 측정하여 도 14 및 도 15에 함께 나타내었다.
- [192] 도 14 및 도 15를 참고하면, 무기물 입자가 첨가되지 않은 실시예 3 및 4는 비교예 6과 유사한 방전용량 특성을 나타내었으나, 무기물 입자가 첨가된 실시예 5는 가장 우수한 방전용량 특성을 나타내었다.
- [193] <무기물 입자의 크기에 따른 내열특성 비교 >
- [194] <실시예 6>
- [195] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidene fluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다. 이어서, 준비된 방사용액에 20nm의 Al₂O₃ 무기물 입자를 전체 고형분에 대하여 20wt% 첨가한다.
- [196] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25Mpa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF에 Al₂O₃ 무기물 입자가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.
- [197] 얻어진 1층 구조의 다공성 고분자 웹층은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켜 두께 20nm의 분리막을 얻었다.
- [198] 얻어진 실시예 6의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위해 비교사진을 도 18에 나타내었다.
- [199] 또한, 분리막의 내열시험에 따른 수축률, 인장강도, 방사용액의 방사안정성을 조사하여 하기 표 2에 기재하였다.
- [200] <비교예 7>
- [201] 비교예 7은 실시예 6에서 다공성 고분자 웹층을 형성할 때 방사용액에 무기물 입자를 첨가하지 않은 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 6과 동일하게 1층 구조의 분리막을 제작하고, 얻어진 비교예 7의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위해 비교사진을 도 16에 나타내었다. 또한, 비교예 7 분리막의 내열시험에 따른 수축률, 인장강도,

방사용액의 방사안정성을 조사하여 하기 표 2에 기재하였다.

[202] <비교예 8>

[203] 비교예 8은 실시예 6에서 다공성 고분자 웹층을 형성할 때 방사용액의 전체 고형분에 20nm Al₂O₃ 무기물 입자를 20wt% 첨가하는 대신에 350nm Al₂O₃ 무기물 입자를 50wt% 첨가한 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 6과 동일하게 1층 구조의 분리막을 제작하고, 얻어진 비교예 8의 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위해 비교사진을 도 17에 나타내었다. 또한, 비교예 8 분리막의 내열시험에 따른 수축률, 인장강도, 방사용액의 방사안정성을 조사하여 하기 표 2에 기재하였다.

[204] 표 2

[Table 2]

	비교예 7	비교예 8	실시예 6
	Al ₂ O ₃ 0wt%	350nm Al ₂ O ₃ 50wt%	20nm Al ₂ O ₃ 20wt%
수축률(MD방향)	20.68	8	2
인장강도(MD방향: kgf/cm ²)	169.27	80.11	88.71
방사안정성	매우 좋음	좋음	좋음

[205] 도 16 내지 도 18을 참고하면, 350nm Al₂O₃ 무기물 입자를 첨가한 비교예 8의 분리막은 많은 무기물 입자가 나노섬유의 외부에 뭉쳐 있는 것을 볼 수 있고, 20nm Al₂O₃ 무기물 입자를 첨가한 실시예 6의 분리막에서는 대부분의 무기물 입자가 나노섬유의 내부에 매입되고 일부가 나노섬유 외부로 노출되는 것을 볼 수 있다.

[206] 실시예 6에서는 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후에도 형태 변화가 거의 발생하지 않았으나, 비교예 7 및 비교예 8에서는 500°C의 내열시험을 거친 후 많은 수축이 발생하였다.

[207] <무기물 입자의 함량에 따른 내열 특성 시험>

[208] <실시예 6 내지 실시예 8, 비교예 7, 비교예 9 및 비교예 10>

[209] 실시예 6 내지 실시예 8, 비교예 7, 비교예 9 및 비교예 10은 하기 표 3과 같이 실시예 6에서 방사용액에 PAN과 PVdF 혼합 고분자와 무기물 입자를 포함하는 전체에 대하여 20nm Al₂O₃ 무기물 입자의 함량을 0, 5, 10, 15, 20, 30wt%로 변화시켜 첨가한 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 6과 동일하게 1층 구조의 분리막을 제작하고, 얻어진 분리막에 대한 SEM 사진과 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하기 위해 비교사진을 도 19에 나타내었다. 또한, 분리막의 내열시험에 따른 수축률, 인장강도, 방사용액의 방사안정성을 조사하여 하기 표 3에 기재하였다.

[210] 표 3

[Table 3]

	수축률(MD방향)	인장강도(MD방향: kgf/cm ²)	방사안정성
비교예 7(0wt%)	20.68	169.27	매우 좋음
비교예 9(5wt%)	12.59	166.21	매우 좋음
실시예 7(10wt%)	5.33	110.13	좋음
실시예 8(15wt%)	2.67	91.77	좋음
실시예 6(20wt%)	2	88.71	좋음
비교예 10(30wt%)	1	67.21	불안정

[211] 상기 표 3을 참고하면, 방사용액에 첨가되는 무기물 입자의 함량이 5wt%(비교예 9)인 경우 500°C의 내열시험을 거칠 때 수축률이 12.59로 비교적 크기 때문에 필름의 형태를 유지하기 어렵고, 30wt%(비교예 10)인 경우 수축률은 매우 낮으나 방사가 불안정해지는 문제가 발생하였다. 이에 비해 무기물 입자의 함량이 10 내지 20wt%(실시예 6 내지 실시예 8)인 경우 500°C의 내열시험을 거칠 때 수축률이 2 내지 5.33으로 낮고 방사안정성도 양호하였다. 수축률과 인장강도 등을 고려할 때 가장 바람직한 특성을 갖는 분리막은 실시예 8(15wt%)인 것으로 나타났다.

[212] <고온 탐침 실험>

[213] 상기한 실시예 6, 비교예 5 및 비교예 6의 분리막에 대하여 팁 사이즈 0.2mm인 팁을 사용하여 실온에서 450°C 사이의 핫 팁 관통시험(hot tip test)을 실시하고 그 결과를 도 19의 그래프로 나타내었다. 핫 팁 관통시험(hot tip test)은 글래스 기판 위에 러버 시트와 음극(negative electrode)이 배치된 음극의 상부면에 시험대상 분리막을 장착하고 핫 팁으로 분리막을 관통하였다.

[214] 본 발명의 실시예 6은 팁의 온도가 200°C로 증가함에 따라 관통구멍의 직경이 약 0.4mm까지 증가하나 그 후 온도가 450°C 이상으로 증가할지라도 더 이상 관통구멍의 직경 변화가 없으나, 비교예 5 및 6은 팁의 온도가 증가에 따라 관통구멍의 직경도 1.5mm 이상으로 증가하였다.

[215] 따라서, 본 발명의 내열성 분리막은 리튬이온이 핀 홀을 통해서 급속도로 이동하면서 순간 온도가 400~500°C로 상승할지라도 나노섬유로 이루어진 웹이기 때문에 열 확산 현상을 억제하며, 내열성 고분자 및 나노섬유 내의 Al₂O₃ 무기물 함유에 의해서 우수한 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났다.

- [216] <양극 전극에 2층 구조의 분리막 직접 방사>
- [217] <실시예 9>
- [218] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% web DMAc Solution + PVdF 22wt% Film
(Acetone:DMAc = 2:8)
- [219] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidene fluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다.
- [220] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 양극 전극 위에 직접 형성하였다.
- [221] 이어서, 제1 다공성 고분자 웹층에 연속적으로 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다. 즉, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 22g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 62.4g과 아세톤 15.6g이 혼합된 용제에 첨가하고 80°C에서 교반하여 방사용액을 제조한 후, 이 방사용액을 용액 탱크에 투입하고 고분자 용액을 22.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도와 습도는 제1 다공성 고분자 웹층을 만드는 구간과 동일하며, 다른 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.2MPa의 에어압력을 부여하여 제1 다공성 고분자 웹층 위에 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.
- [222] 이렇게 서로 다른 용점을 갖는 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층은 이어서 120°C의 적외선 램프(IR Lamp)를 통과하는 열처리에 의해 PVdF로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.
- [223] 이어서, 양극 전극의 반대면을 연속적으로 상기와 동일한 방법으로 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하고 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.
- [224] 그 후, 양면에 2층 구조의 제1 다공성 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층이 형성된 양극은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켰다.
- [225] 열풍건조기를 통과하여 얻어진 최종품은 도 21에 도시된 바와 같이, 양극 전극의 양면에 고분자 나노섬유가 직접 방사되어 2층 구조의 분리막이 봉지 형태로 코팅된 것으로, 일측면의 분리막은 제1 다공성 고분자 웹층의 두께가

13um, 무기공 필름층의 두께가 7um로 형성되어 일측면은 20um로 이루어지고, 양측면의 분리막 총 두께는 40um로 형성되었다.

[226] 따라서, 실시예 9를 이용하면, 양측면에 분리막이 봉지 형태로 실링된 다수의 양극을 다수의 음극과 교대로 적층하는 방법으로 쉽게 대용량의 이차전지를 구성할 수 있게 된다.

[227] <전해액 흡수 속도>

[228] 제1 다공성 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층으로 이루어진 2층 구조의 실시예 2의 분리막에서 무기공 필름층과, 제1 다공성 고분자 웹층, 무기물이 함유된 다공성 고분자 웹층으로 이루어진 실시예 6의 분리막에 각각 전해액을 함침시킬 때 함침 면적과 흡수 속도를 측정하여 도 22에 나타내었다.

[229] 또한, 비교예 5(셀가드 사(Cellgard LLC)의 PP/PE/PP 3층 구조의 분리막) 및 비교예 6(비교예 5의 분리막에 세라믹 코팅이 이루어진 분리막)에 대하여 상기와 동일하게 전해액을 함침하고 함침 면적과 흡수 속도를 측정하여 도 22에 나타내었다.

[230] 도 22에 도시된 바와 같이, 전해액의 흡수 속도는 실시예 2(제1 다공성 고분자 웹층)가 4cm/min, 실시예 6(무기물 함유 다공성 고분자 웹층)이 6cm/min로 비교예 5의 약 0.4cm/min, 비교예 6의 1.5cm/min 보다 매우 빠르게 전해액의 흡수가 이루어지고 있으며, 함침 면적도 더 넓은 것으로 나타났다.

[231] 또한, 비교예 5는 전해액 흡습량이 4uLcm², 비교예 6은 8uLcm², 실시예 2는 11uLcm²를 나타내며, 무기물 입자가 섬유 내부에 함침된 실시예 6은 실시예 2보다 리튬 이온의 패스 경로가 짧아져서 전해액 흡습량이 더욱 증가하였다.

[232] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

[233] 본 발명은 각종 포터블 전자 기기의 이차 전지는 물론 하이브리드 전기자동차, 전기 자동차 및 연료전지 자동차 등과 같이 높은 내열성과 열 안정성이 요구되는 리튬이온 이차 전지, 리튬이온 고분자 전지, 슈퍼 커패시터를 포함하는 이차전지 및 이에 사용되는 분리막에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 제1 무기공 고분자 필름층; 및 상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 분리막은 상기 양극이나 음극의 일면 또는 양면에 형성되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 음극을 커버하도록 형성되는 제2 무기공 고분자 필름층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1 무기공 고분자 필름층은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 고분자는 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 무기물 입자의 함량은 상기 혼합물 전체에 대해 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 7] 제6항에 있어서, 상기 무기물 입자의 크기는 15 내지 25nm 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1 무기공 고분자 필름층의 두께는 5 내지 14 μ m 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 혼합물이 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자로 이루어지며, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 전극 조립체는 분리막에 의해 실링 상태로 둘러싸인 다수의

- 양극과 상기 다수의 양극 사이에 삽입된 다수의 음극이 적층된 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 11] 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극;
상기 양극 활물질층을 커버하도록 형성되는 제1 무기공 고분자 필름층;
상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며, 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층; 및
상기 양극과 대향하여 배치되며 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 제1 무기공 고분자 필름층은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 13] 양극, 음극, 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막 및 전해액을 포함하며,
상기 분리막은
전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 제1 무기공 고분자 필름층; 및
상기 제1 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 분리막은 상기 양극이나 음극의 일면 또는 양면에 일체로 형성되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 15] 제14항에 있어서,
상기 분리막은 상기 양극과 음극 중 어느 하나의 양면을 실링상태로 둘러싸는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 16] 제13항에 있어서,
덴드라이트 형성을 차단하도록 상기 음극에 밀착 형성되며 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 무기공 고분자 필름층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 17] 양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극과 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 각각 준비하는 단계;

상기 양극과 음극 중 어느 하나를 커버하도록 다공성 고분자 웹 층과 제1 무기공 고분자 필름층으로 이루어진 분리막을 형성하는 단계; 및

상기 양극과 음극을 대향시켜 압착 조립하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 18]

제17항에 있어서,

상기 제1 무기공 고분자 필름층을 형성하는 단계는

전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한

고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하는 단계;

상기 방사용액을 상기 양극 또는 음극 활물질층 위에

전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 고분자 웹을 열처리 또는 캘린더링하여 무기공 필름층으로 변형시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 19]

제17항에 있어서, 상기 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계는 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하는 단계;

상기 방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하는 단계; 및

상기 다공성 고분자 웹을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 20]

제19항에 있어서,

상기 방사용액에 대한 혼합 고분자의 함량은 10 내지 13 중량% 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 21]

제19항에 있어서,

상기 무기물 입자의 함량은 상기 혼합물 전체에 대하여 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 22]

제19항에 있어서,

상기 혼합물이 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자로 이루어지는 경우, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 23]

제17항에 있어서,

상기 제1 무기공 고분자 필름층의 두께는 각각 5 내지 14 μ m 범위로

설정되고,

상기 다공성 고분자 웹 층의 두께는 5 내지 50um 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 24]

제17항에 있어서, 상기 분리막을 형성하는 단계는

내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 제1 방사용액을 준비하는 단계;

전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 제2 방사용액을 준비하는 단계;

상기 제1 방사용액과 제2 방사용액을 상기 양극 활물질층 또는 음극 활물질층 위에 전기방사하여 각각 초극세 섬유상으로 이루어지며 2층으로 적층된 제1 및 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계;

상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및

상기 적층된 제1 다공성 고분자 웹 층과 상기 제1 무기공 고분자 필름층을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

[청구항 25]

양극 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층을 구비하는 양극과 음극 집전체의 적어도 일면에 형성된 음극 활물질층을 구비하는 음극을 각각 준비하는 단계;

상기 양극 활물질층을 커버하도록 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계;

상기 제1 다공성 고분자 웹 층 위에 팽윤성 고분자를 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성한 후, 상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및

상기 양극과 음극을 대향시켜 압착 조립한 후 케이스에 넣고 전해액을 함침하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지의 제조방법.

[청구항 26]

제25항에 있어서,

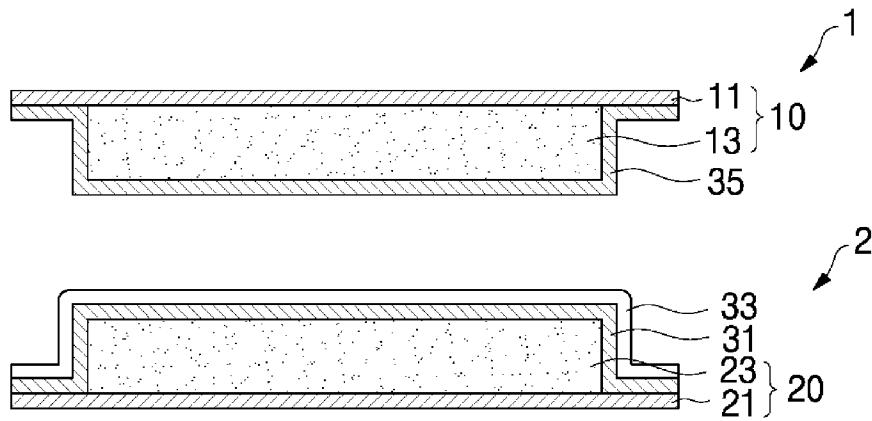
상기 제1 무기공 고분자 필름층은

폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)으로 이루어지고, 상기 다공성 고분자 웹 층은 폴리아크릴로니트릴(PAN)과

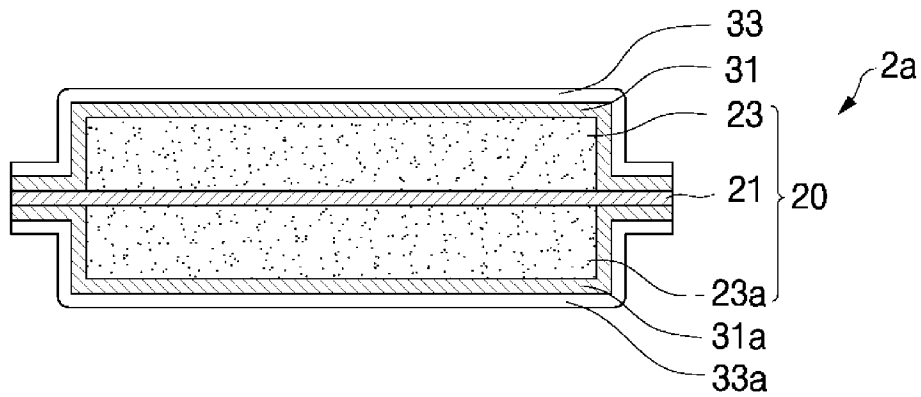
폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지의 제조방법.

- [청구항 27] 제25항에 있어서,
상기 전기방사는 에어 전기방사인 것을 특징으로 하는 이차 전지의 제조방법.
- [청구항 28] 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어진 무기공 고분자 필름층; 및
상기 무기공 고분자 필름층 위에 형성되며 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성 분리막.
- [청구항 29] 내열성 고분자 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자, 및 무기물 입자가 혼합된 혼합물을 용매에 용해시켜 제1 방사용액을 준비하는 단계;
전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자를 용매에 용해시켜 제2 방사용액을 준비하는 단계;
상기 제1 방사용액과 제2 방사용액을 전기방사하여 각각 초극세 섬유상으로 이루어지며 2층으로 적층된 제1 및 제2 다공성 고분자 웹 층을 형성하는 단계;
상기 제2 다공성 고분자 웹 층을 열처리하여 무기공 고분자 필름층으로 변형시키는 단계; 및
상기 적층된 제1 다공성 고분자 웹 층과 상기 무기공 고분자 필름층을 캘린더링하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 분리막의 제조방법.

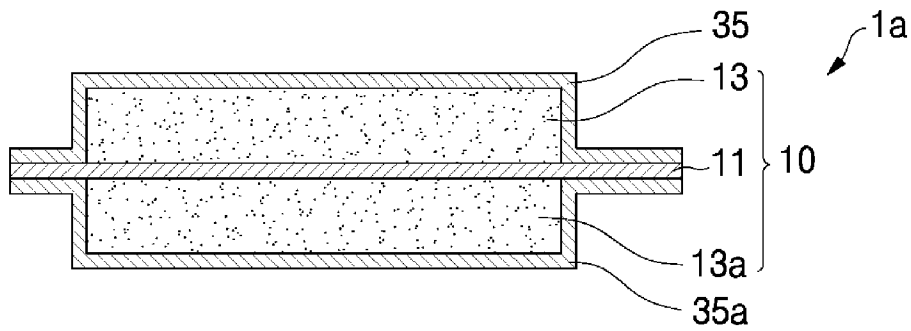
[Fig. 1]



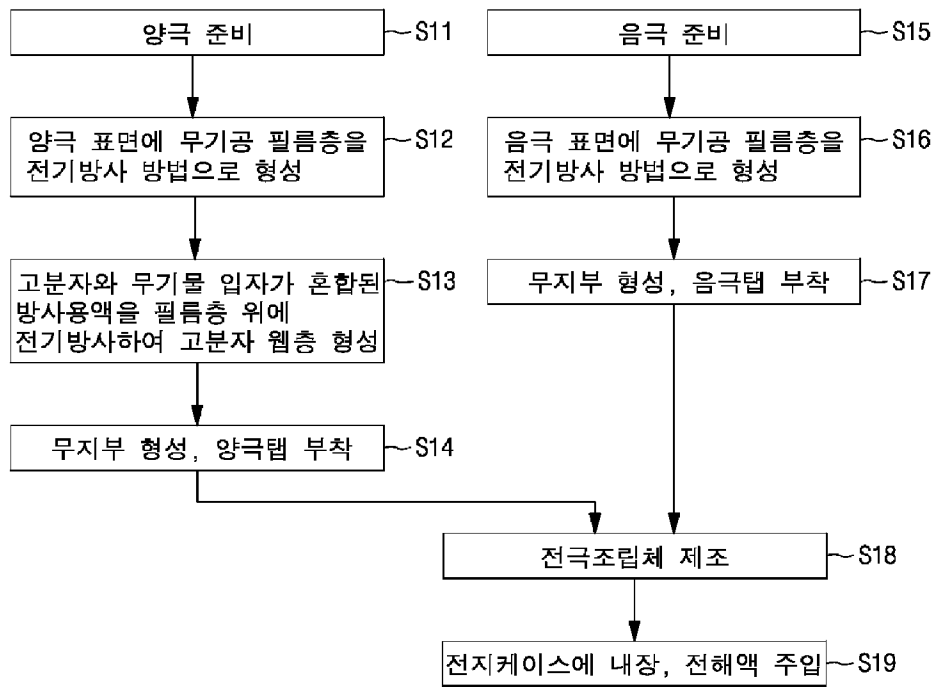
[Fig. 2]



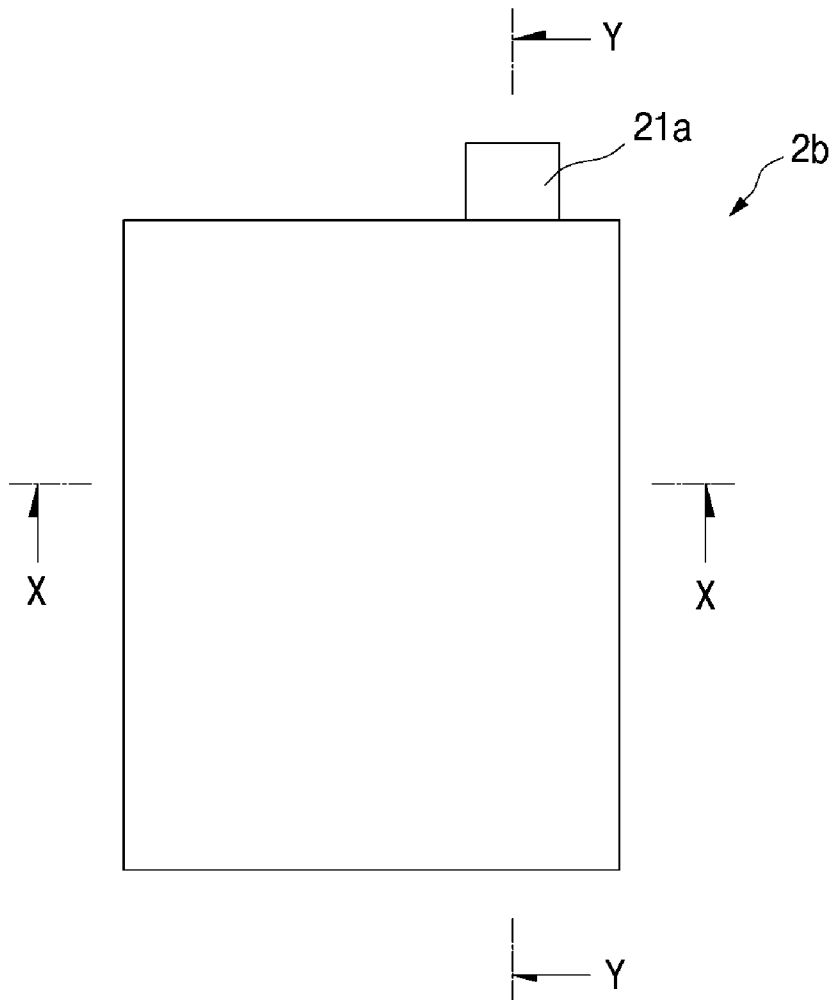
[Fig. 3]



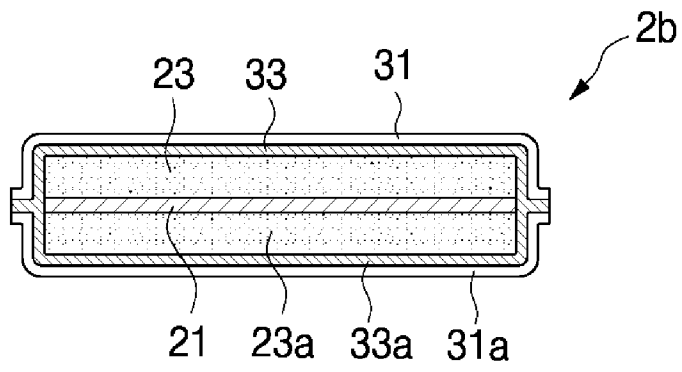
[Fig. 4]



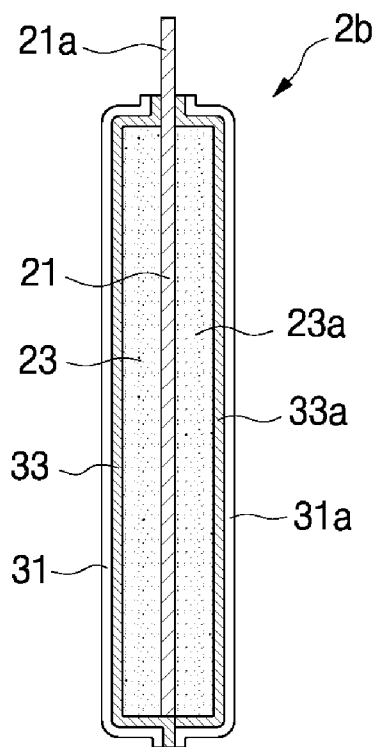
[Fig. 5]



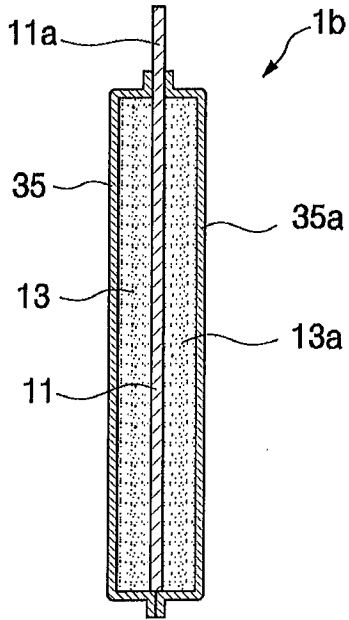
[Fig. 6]



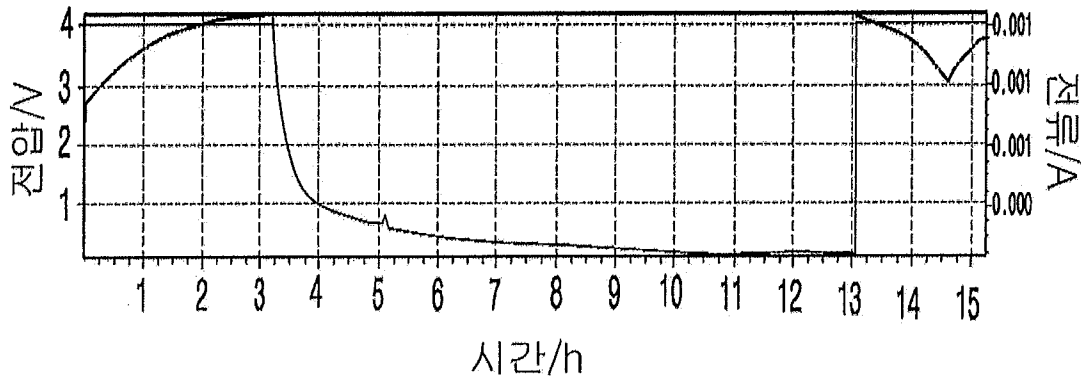
[Fig. 7]



【Fig. 8】

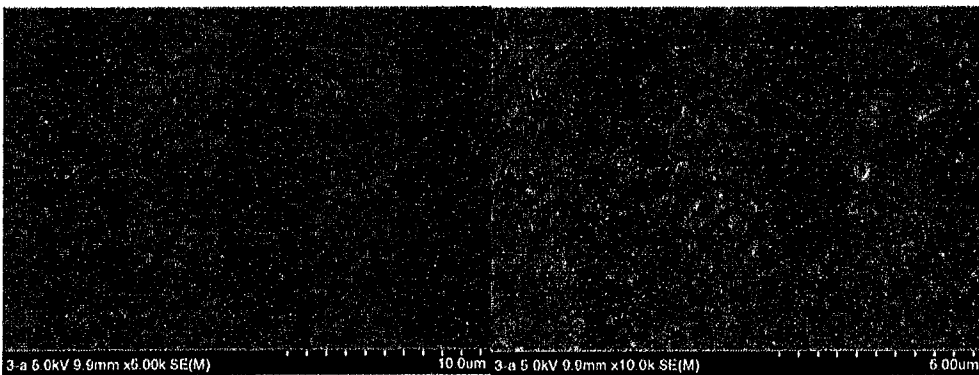


【Fig. 9】



10 um 코팅

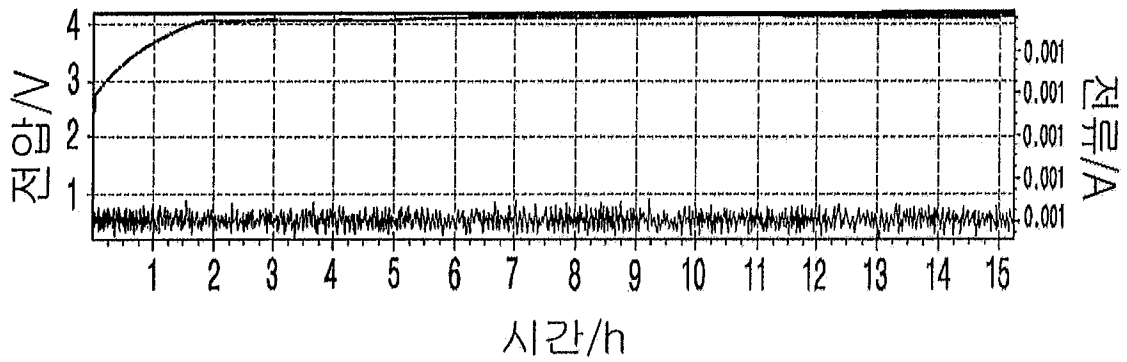
【Fig. 10】



10 um 코팅

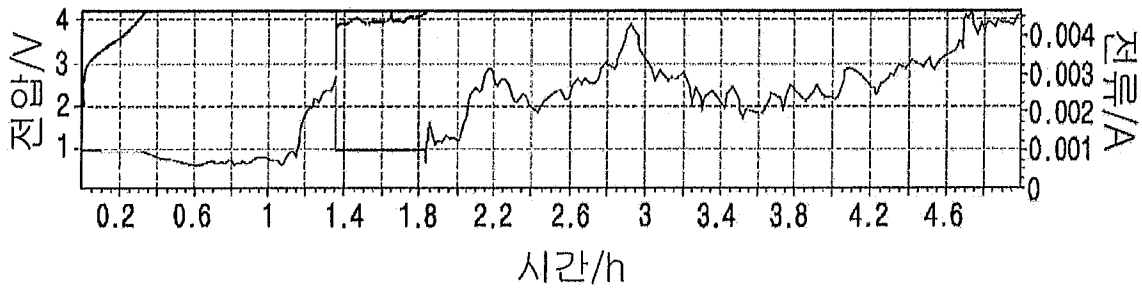
대체용지 (규칙 제26조)

【Fig. 11】



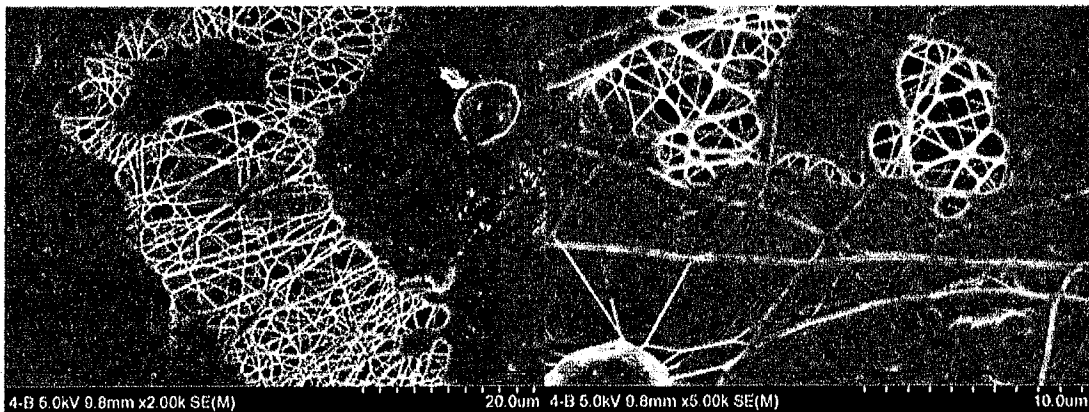
15 um 코팅

【Fig. 12】



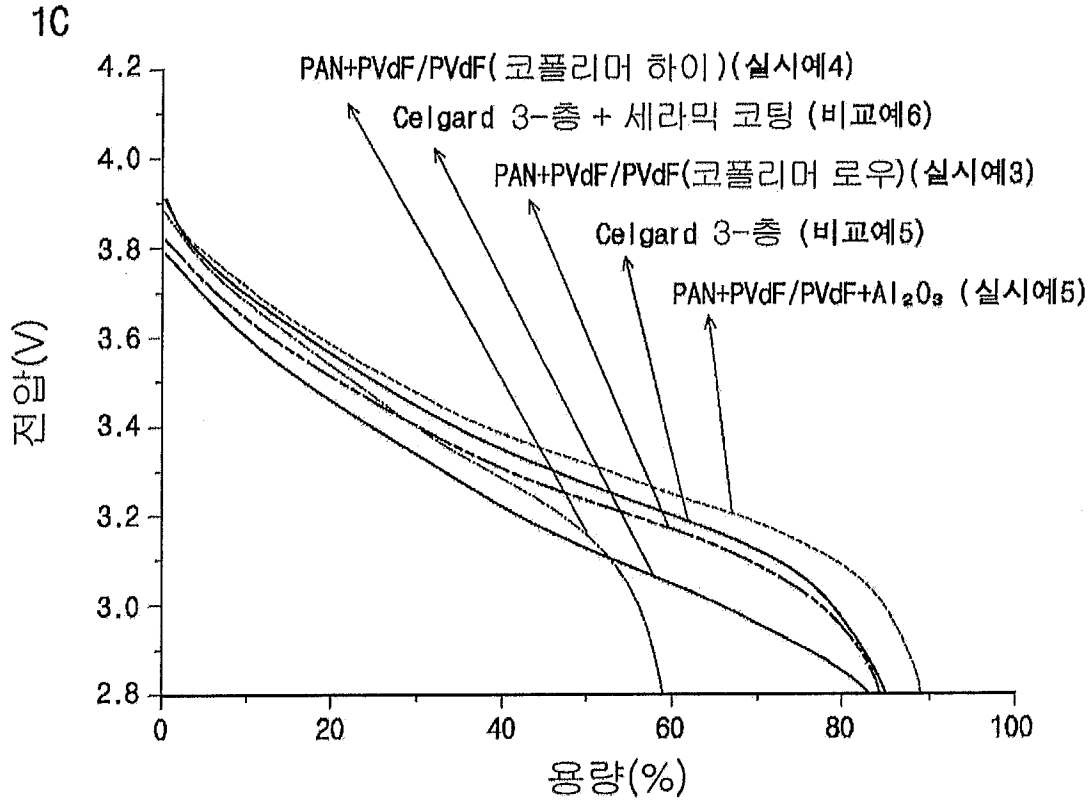
25 um 코팅

【Fig. 13】

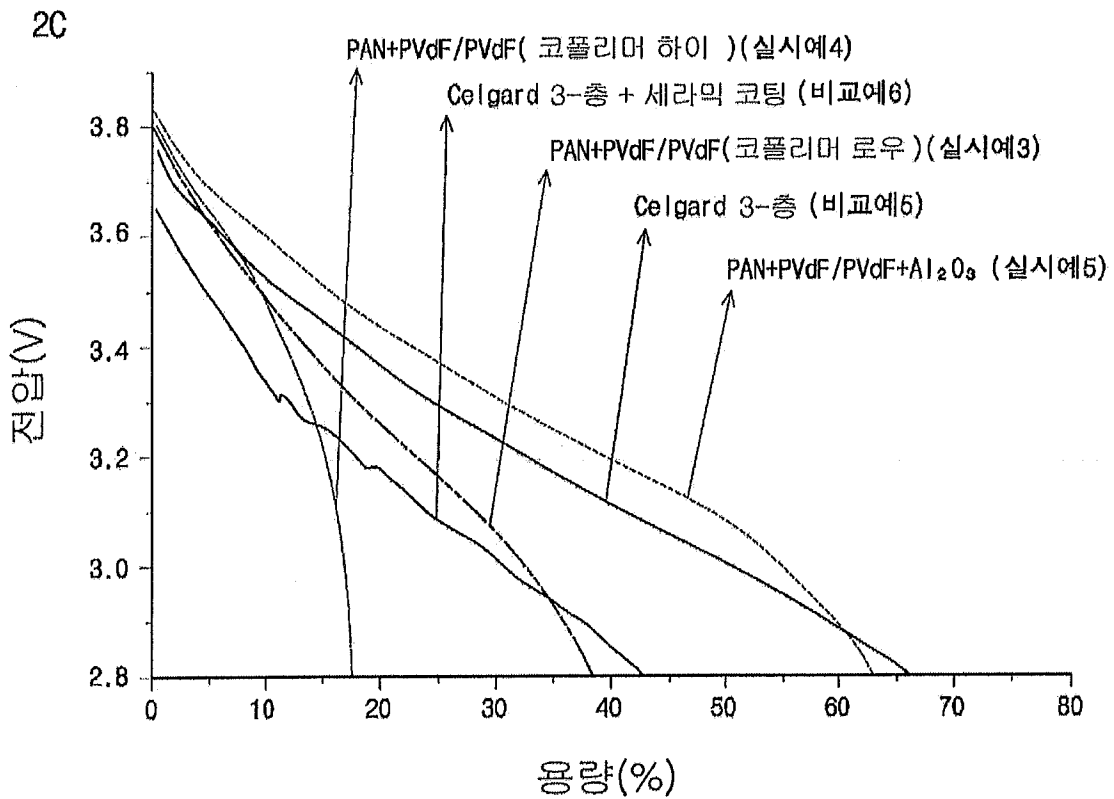


4 um 코팅

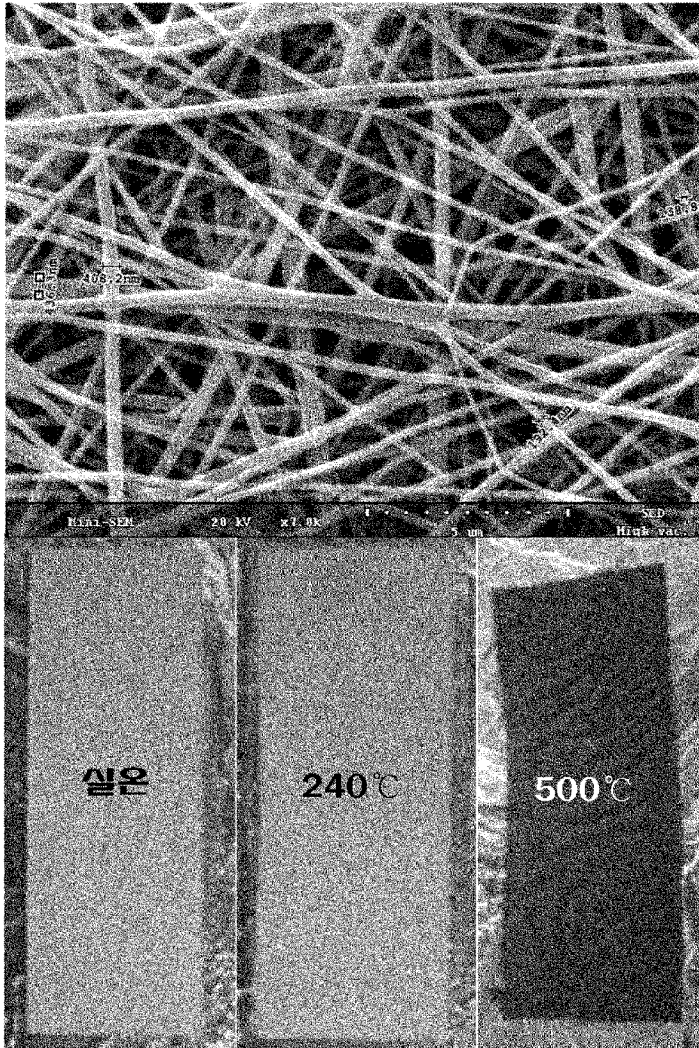
【Fig. 14】



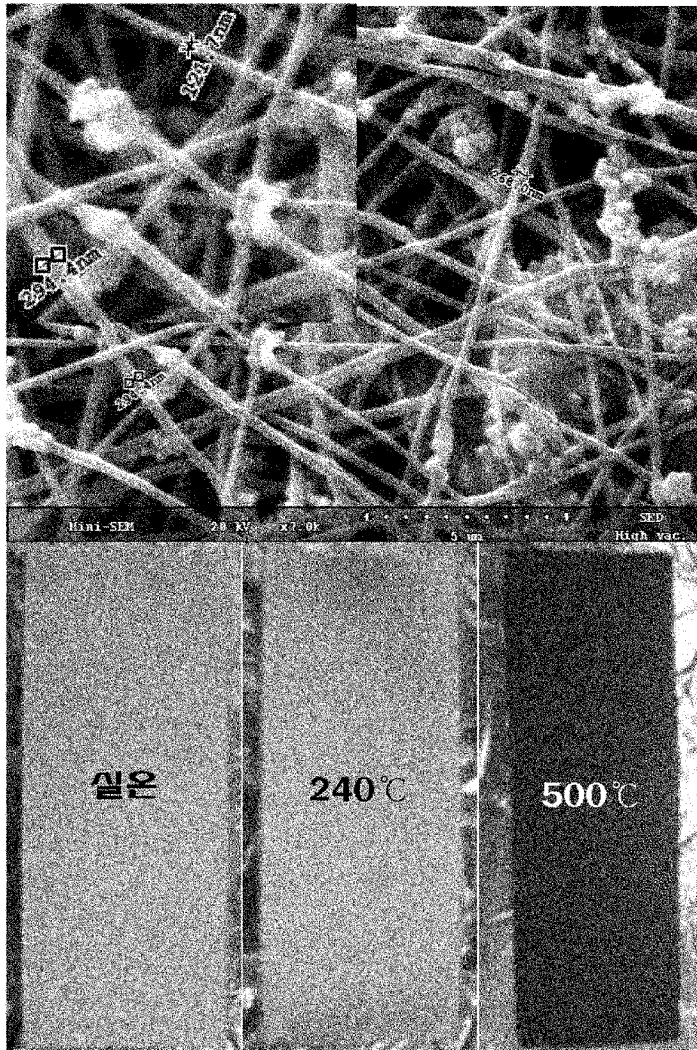
【Fig. 15】



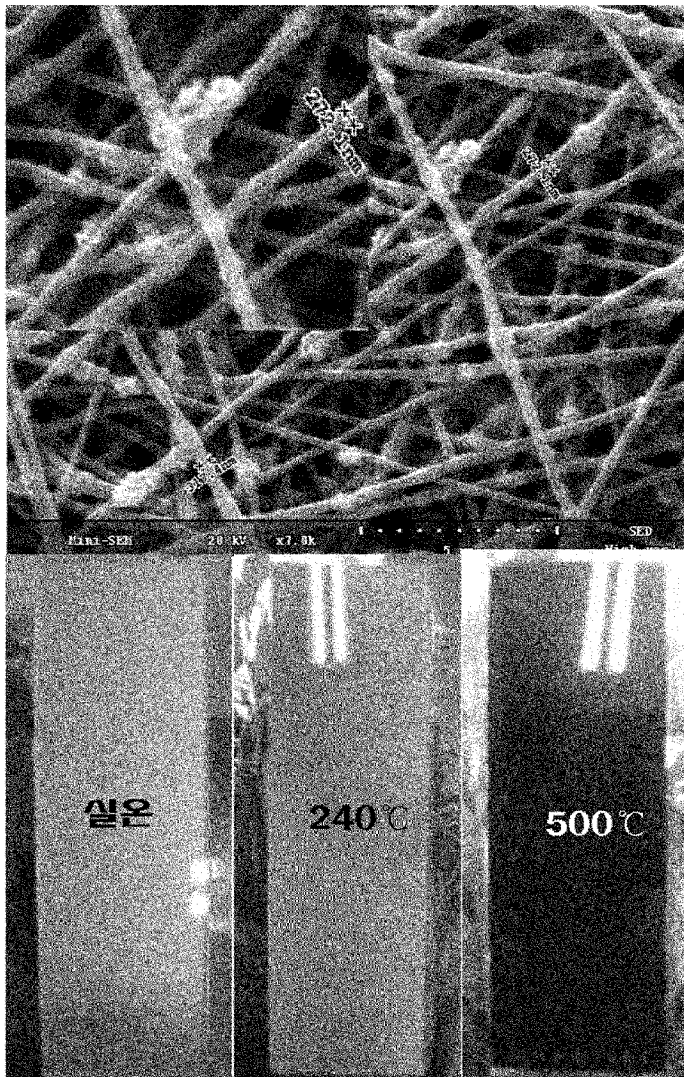
[Fig. 16]

 Al_2O_3 0 %

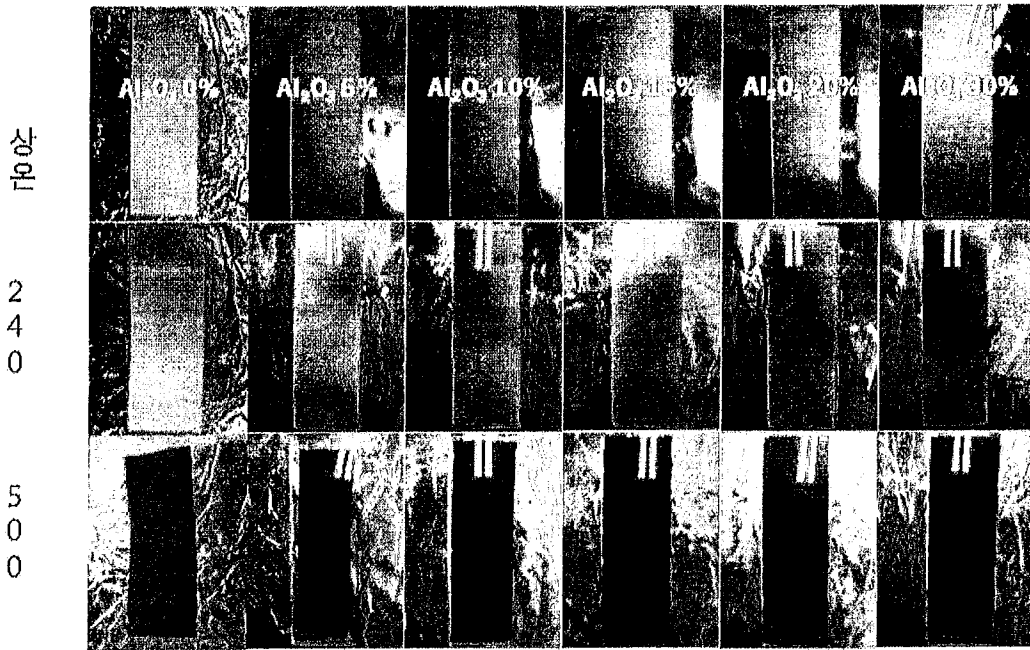
[Fig. 17]

300~400 nm Al_2O_3 50 %

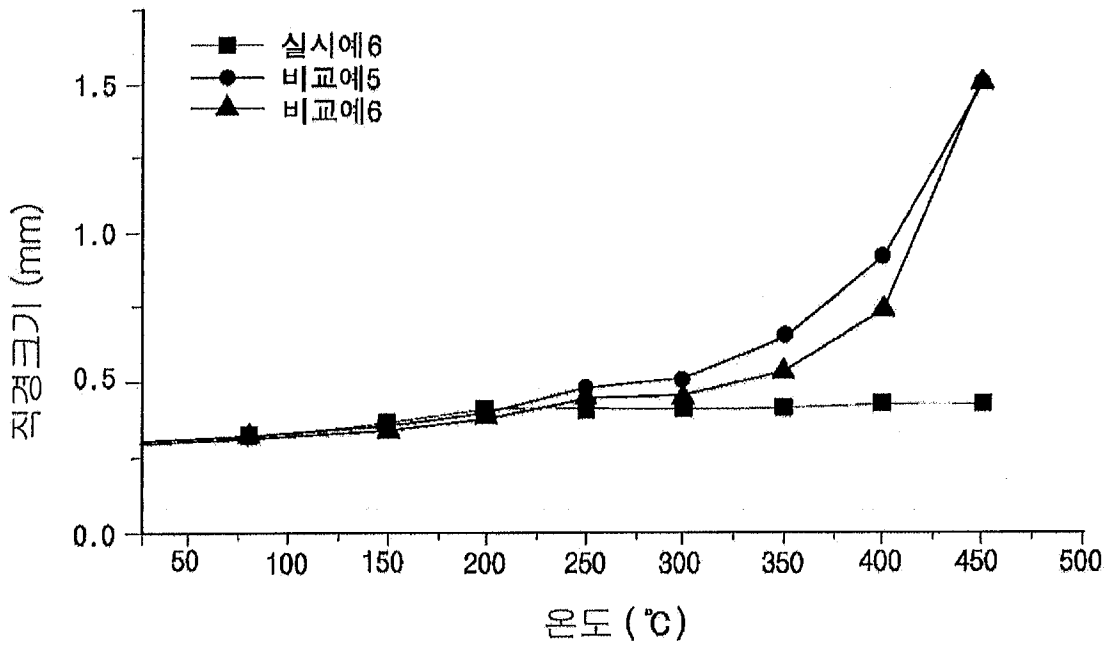
[Fig. 18]

15~25 nm Al_2O_3 20 %

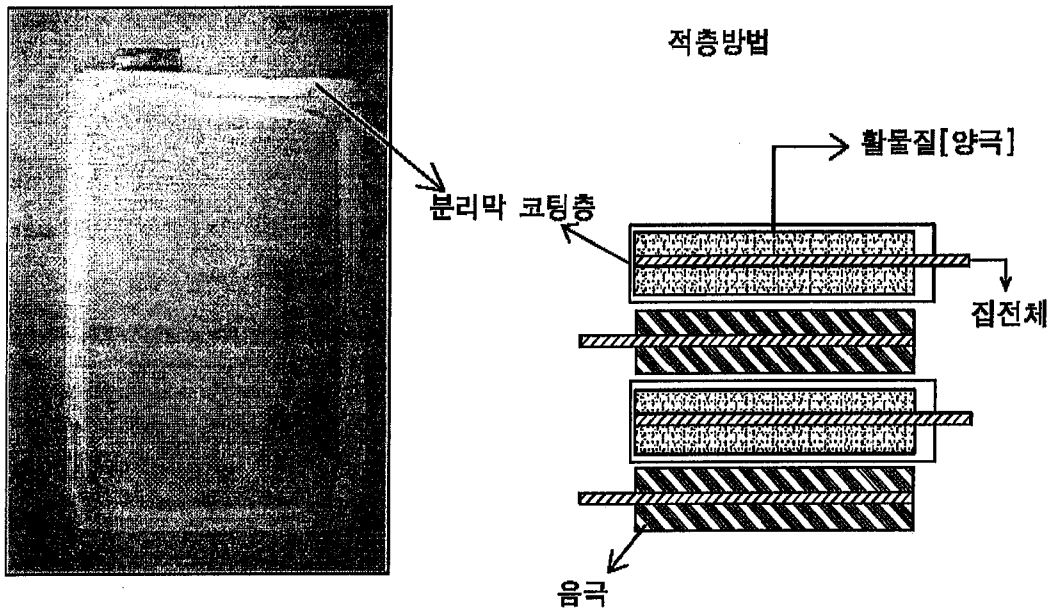
【Fig. 19】



【Fig. 20】



【Fig. 21】



【Fig. 22】

