



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0108212  
(43) 공개일자 2012년10월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 10/04 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)  
H01M 10/05 (2010.01) B01D 1/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2011-0025851  
(22) 출원일자 2011년03월23일  
심사청구일자 2012년03월23일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
이주성  
대전광역시 유성구 전민로 71, 112동 1505호 (전민동, 삼성푸른아파트)  
김중훈  
대전광역시 서구 청사로 281, 샘머리아파트 218동 1002호 (둔산동)  
유보경  
대전광역시 유성구 대덕대로603번길 19, LG 사원아파트 3-323 (도룡동)  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

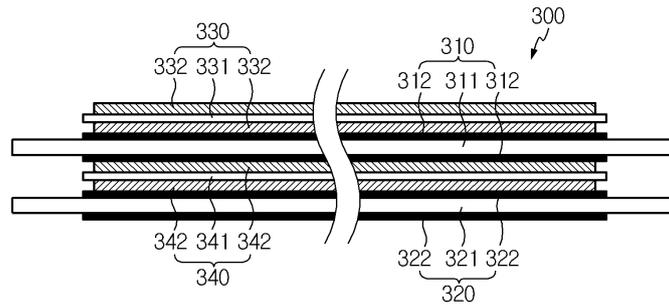
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 전극조립체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 음극과 양극 및 이들 음극과 양극 사이에 개재되는 너비 대비 긴 길이의 세퍼레이터를 함께 권취한 젤리-롤형 전극조립체로서, 상기 세퍼레이터는 그 길이가 상기 음극 및 상기 양극의 길이보다 길며, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 표면에 형성되며 무기물입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 다공성 코팅층은 상기 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체에 관한 것으로, 본 발명의 세퍼레이터는 내열성이 우수하므로 전지성능의 저하를 방지할 수 있고, 전지 조립공정에서 다공성 코팅층의 탈리 방지가 가능하다.

대표도 - 도3



**특허청구의 범위**

**청구항 1**

음극과 양극 및 이들 음극과 양극 사이에 개재되는 너비 대비 긴 길이의 세퍼레이터를 함께 권취한 젤리-롤형 전극조립체로서,

상기 세퍼레이터는 그 길이가 상기 음극 및 상기 양극의 길이보다 길며, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 표면에 형성되며 무기물입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고,

상기 다공성 코팅층은 상기 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 기재를 포함하는 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 무기물 입자인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는  $BaTiO_3$ ,  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$  (PZT,  $0 < x < 1$ ),  $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$  (PLZT,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$  (PMN-PT,  $0 < x < 1$ ), 하프니아( $HfO_2$ ),  $SrTiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiC$  및  $TiO_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트( $Li_3PO_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $Li_xTi_y(PO_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $(LiAlTiP)_xO_y$  계열 glass( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $Li_xLa_yTiO_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $Li_xGe_yP_zS_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $Li_xN_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $SiS_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) 계열 glass 및  $P_2S_5$  ( $Li_xP_yS_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 계열 glass로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리비닐알콜 (polyvinyl alcohol), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 및 분자량 10,000 g/mol 이하의 저분자 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 바인더 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자 대 바인더 고분자의 조성비는 50:50 내지 99:1 중량비인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체.

**청구항 9**

상기 제1항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 젤리-롤형 전극조립체; 및 전해질과 함께 상기 전극조립체를 밀봉 수납하는 케이스를 구비하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

**청구항 10**

다공성 기재의 표면에 무기물입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 슬러리를 간헐코팅하여 다공성 코팅층을 구비하는 세퍼레이터를 제조하는 단계;

상기 제조된 세퍼레이터를 음극과 양극의 사이에 개재하여 적층하고 권취하는 단계를 포함하는 상기 제1항 내지 제8항 중에서 선택된 어느 한 항의 젤리-롤형 전극조립체의 제조방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 다공성 기재의 표면에 상기 슬러리를 간헐코팅하는 방법은 나이프를 상기 다공성 기재의 표면에 주기적으로 닿게 하는 나이프코팅 방법인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 다공성 기재의 표면에 상기 슬러리를 간헐코팅하는 방법은 상기 슬러리를 불연속적으로 공급하는 슬롯다이 코팅 방법인 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 이차전지용 전극조립체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더 자세하게는 다공성 코팅층을 구비하는 세퍼레이터를 사용한 내열성이 향상된 이차전지용 전극조립체에 대한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충전전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

- [0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해질을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.
- [0004] 일반적으로, 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 단위 셀이 적층 또는 권취된 구조로 금속 캔 또는 라미네이트 시트의 케이스에 내장되고, 그 내부에 전해질이 주입 또는 함침됨으로써 구성된다.
- [0005] 이차전지를 구성하는 양극/분리막/음극 구조의 전극 조립체는 그것의 구조에 따라 크게 젤리-롤형(권취형)과 스택형(적층형)으로 구분된다. 활물질이 도포된 긴 시트형의 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 권취한 폴딩형 전극조립체(젤리-롤)과, 소정 크기의 다수의 양극과 음극을 분리막이 개재된 상태에서 순차적으로 적층한 스택형 전극조립체로 분류된다. 그 중, 젤리-롤 전극조립체는 제조가 용이하고 중량당 에너지 밀도가 높은 장점을 가지고 있다.
- [0006] 이러한 젤리-롤형 전극조립체의 분리막으로 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보이게 된다. 이에, 분리막에 유기-무기 다공성 코팅층을 도입하여 내열성을 향상시키는 방안이 제시되었지만, 전기화학소자의 조립과정에서 권취 후에 권심을 분리하거나 분리막의 절단시에 유기-무기 다공성 코팅층의 무기물 입자가 탈리되거나 유기-무기 다공성 코팅층 자체가 탈리되는 불량을 야기할 수 있는 문제점이 있다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0007] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전기화학소자의 조립과정에서 유기-무기 다공성 코팅층의 탈리의 방지가 가능한 내열성이 향상된 전극조립체 및 이의 제조방법의 제공을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0008] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 음극과 양극 및 이들 음극과 양극 사이에 개재되는 너비 대비 긴 길이의 세퍼레이터를 함께 권취한 젤리-롤형 전극조립체로서, 상기 세퍼레이터는 그 길이가 상기 음극 및 상기 양극의 길이보다 길며, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 표면에 형성되며 무기물입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 다공성 코팅층은 상기 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 젤리-롤형 전극조립체를 제공한다.
- [0009] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 기재인 것을 사용할 수 있으며, 이러한 폴리올레핀계 다공성 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리헥센 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0010] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등을 사용할 수 있다.
- [0011] 이러한 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 0<x<1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT, 0<x<1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 및 TiO<sub>2</sub> 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0012] 또한, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 glass(0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마늄티오포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), SiS<sub>2</sub> (Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 계열 glass 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 계열 glass 등을 사용하는 것이 바람직하다.

[0013] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 및 분자량 10,000 g/mol 이하의 저분자 화합물 등을 사용할 수 있다.

[0014] 상기 무기물 입자 대 바인더 고분자의 조성비는 각각 독립적으로, 50:50 내지 99:1 중량비인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 전극조립체 및 전해질과 함께 상기 전극조립체를 밀봉 수납하는 케이스를 구비하는 이차 전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0016] 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성된 다공성 코팅층을 갖는 세퍼레이터를 구비하는 젤리-롤형 전극조립체인 본 발명은 내열성이 우수한 유기-무기 다공성 코팅층을 갖는 세퍼레이터를 사용하므로 전지의 열정 안정성이 우수하고, 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 다공성 코팅층이 형성되어 있으므로 전기화학소자의 제조공정에서 권취 후의 권심분리 또는 세퍼레이터의 절단시에 발생할 수 있는 다공성 코팅층의 탈리를 방지할 수 있다.

[0017] 그리고, 본 발명은 권취과정에서 다공성 코팅층과 권심 간의 접촉을 방지하므로 상이한 표면 마찰 특성에 의한 권취불량을 방지할 수 있으며, 또한 전극 조립체의 최외각의 테이프의 접착부에는 다공성 코팅층이 형성되어 있지 않으므로 다공성 코팅층의 탈리를 방지할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0018] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니된다.

도 1은 일 실시예에 따른 다공성 코팅층을 구비하지 않는 세퍼레이터를 사용한 젤리-롤형 전극조립체의 단면도이다.

도 2는 일 실시예에 따른 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터를 사용한 전극조립체의 단면도이다.

도 3은 일 실시예에 따른 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터를 사용한 전극조립체의 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0019] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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.

[0020] 도 1에는 일 실시예에 따른 다공성 코팅층이 형성되지 아니한 세퍼레이터를 사용한 젤리-롤형 전극조립체의 단면도가 도시되어 있고, 도 2에는 일 실시예에 따른 다공성 코팅층을 양면에 전체에 구비하는 세퍼레이터를 사용한 전극조립체의 단면도가 도시되어 있다. 도 3에는 본 발명에 따른 음극 및 양극에 대응하는 부분에만 형성된 다공성 코팅층을 구비한 세퍼레이터를 사용한 전극조립체의 단면도가 도시되어 있다. 본 발명의 도면에서의 양극과 음극은 서로 치환하여 배치될 수 있다. 하지만, 이하 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 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.

- [0021] 일반적으로 원통형 전지 등에 사용되는 젤리-롤형 전극조립체는 양극과 음극 및 세퍼레이터를 적층하고 권취하여 젤리-롤형 전극조립체를 제조하게 된다. 이러한 전극조립체는 도 1에 나타내었다.
- [0022] 도 1을 참조하면, 양극(130)과 음극(140) 및 이들 전극판 사이에 개재된 세퍼레이터(110, 120)들이 함께 권취된 젤리-롤형 전극조립체(100)는 양극(130)과 세퍼레이터(110)가 돌돌말린 중심부(core)를 구비하고 있다. 이러한 젤리-롤형 전극조립체(100)는 충전 또는 사용과정 중에서 열이 발생하게 되는 경우에는, 일반적으로 연신하여 제조하게 되는 상기 세퍼레이터(110, 120)는 열수축이 일어나게 되며, 양극(130)은 음극(140)과 접촉될 수 있어 단락에 따른 화재 등의 위험이 있다.
- [0023] 도 2를 참조하면, 일실시예에 따른 전극조립체(200)는 양극(230), 제1 세퍼레이터(210), 음극(240) 및 제2 세퍼레이터(220)가 순차로 적층되어 있고, 상기 제1 세퍼레이터(210)와 상기 제2 세퍼레이터(220)는 모두, 다공성 기재(211, 221)와 상기 다공성 기재(211, 221)의 표면에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 된 다공성 코팅층(212, 222)을 구비한다. 이들 제1 세퍼레이터(210)와 제2 세퍼레이터(220)는 다공성 코팅층(212, 222)을 구비하여 내열성이 강화되어 양극(230)은 음극(240)과 접촉될 수 있어 단락을 방지할 수 있다. 이러한 전극조립체(200)를 권심으로 권취하여 젤리-롤형 전극조립체를 제조하게 되는데, 권취 후에 권심을 제거하는 과정에서 세퍼레이터(210, 220)의 다공성 코팅층(212, 222)의 탈리가 발생할 수 있다. 마찬가지로 전극조립체의 제조과정에서 세퍼레이터의 절단하는 과정에서 다공성 코팅층(212, 222)의 탈리가 발생할 수 있으며, 권취 후에 테이핑시에도 다공성 코팅층(212, 222)의 탈리가 발생할 수 있다. 이렇게 탈리된 다공성 코팅층은 전지 조립공정에서 이물 발생의 문제점을 야기하므로 전지 조립 수율을 저하시키는 문제가 있으며, 또한 이러한 탈리 현상을 방지하기 위해서 유기 바인더를 과량 사용하게 되면 세퍼레이터의 저항이 높아져서 전기화학소자의 성능을 저하시키는 문제점이 발생하게 된다.
- [0024] 도 3을 참조하면, 본 발명의 전극조립체(300)는 양극(330), 제1 세퍼레이터(310), 음극(340) 및 제2 세퍼레이터(320)가 순차로 적층되어 있고, 상기 제1 세퍼레이터(310)와 상기 제2 세퍼레이터(320)는 모두, 다공성 기재(311, 321)와 상기 다공성 기재(311, 321)의 표면에 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 된 다공성 코팅층(312, 322)을 구비하며, 상기 다공성 코팅층(312, 322)은 상기 음극(340) 및 상기 양극(330)에 대응하는 부분에만 형성되어 있다. 다만, 대응하는 부분에만 형성된 상기 다공성 코팅층(312, 322)은 상기 음극(340) 및 상기 양극(330) 보다 조금 더 좁거나 넓게 형성될 수 있으며, 조금 더 넓게 형성되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 다공성 코팅층(312, 322)이 형성되지 아니한 세퍼레이터(310, 320)의 무지부의 길이는 특별히 그 범위를 한정하는 것은 아니며, 상황에 따라 적합한 범위의 길이를 갖는다. 이러한 다공성 코팅층(312, 322)은 상기 다공성 기재(311, 321)의 적어도 일면에 형성될 수 있다. 본 발명의 전극조립체(300)는 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 다공성 코팅층이 형성되어 있으므로 전기화학소자의 제조공정에서 권취 후의 권심분리 과정에서 다공성 코팅층(312, 322)의 탈리를 방지할 수 있으며, 권취과정에서 다공성 코팅층과 권심 간의 접촉을 방지하므로 상이한 표면 마찰 특성에 의한 권취불량을 방지할 수 있다. 즉, 본 발명은 양극(330), 제1 세퍼레이터(310), 음극(340) 및 제2 세퍼레이터(320)의 순서로 적층하고 한쪽의 끝부분을 권심(mandrel)에 감아서 권취하여 젤리-롤 전극조립체를 제조하게 되는데, 이때에, 다공성 코팅층과 권심이 접촉하게 되는 경우에는 권심과 다공성 코팅층 간에 접촉이 발생할 수 있어, 다공성 코팅층이 탈리되거나 권취불량의 젤리-롤 전극조립체가 제조될 가능성이 높지만, 본 발명은 권심과 접촉되는 부분의 세퍼레이터에는 다공성 코팅층이 형성되어 있지 않으므로 상기와 같은 다공성 코팅층의 탈리 및 권취불량의 염려가 적다. 또한, 이러한 다공성 코팅층의 탈리의 염려가 적으므로 바인더 고분자의 사용량을 줄일 수 있고, 따라서 세퍼레이터의 저항을 줄일 수 있으므로 전기화학소자의 성능을 향상을 기대할 수 있다.
- [0025] 그리고, 본 발명의 세퍼레이터(310, 320)는 다공성 코팅층(312, 322)이 간헐코팅되어 있어 제조공정 상의 세퍼레이터의 절단부에는 다공성 코팅층이 형성되어 있지 않으므로, 전극조립체의 제조공정에 있어서 세퍼레이터의 절단시에 발생할 수 있는 다공성 코팅층의 탈리를 방지할 수 있다. 또한, 전극조립체의 권취 후에는 고정을 위해서 테이핑 공정이 필요한데, 본 발명의 전극 조립체(300)의 최외각의 테이프의 접착부에는 다공성 코팅층이 형성되어 있지 않으므로 다공성 코팅층의 탈리를 방지할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다공성 코팅층은 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 이루어진 다공성 코팅층으로, 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록, 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 다공성 코팅층은 바인더 고분자에 의해 다공성 기재와 결합된 상태를 유지한다. 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 다공성 코팅층의 기공이 된

다.

- [0027] 권취된 젤리-롤 전극조립체는 최종적으로 전지케이스에 삽입하여 전지를 제조하게 되는데, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 등의 전지케이스를 사용하게 되며, 이때 전지케이스에 삽입시에 전극조립체 표면의 마찰력이 크게 되면 조립이 용이하지 않을 수 있다. 그러나, 본 발명에 있어서, 다공성 코팅층이 형성되지 않은 세퍼레이터가 젤리-롤 전극조립체의 최외면을 감쌀 수 있을 정도의 면적을 갖는 세퍼레이터를 선택적으로 사용할 수 있다. 이때에는 본 발명의 젤리-롤 전극조립체의 최외면은 다공성 코팅층이 형성되지 아니한 면의 세퍼레이터가 배치되므로 마찰력이 크지 않다. 또한, 전지케이스에 삽입시에 마찰 등에 의해서 다공성 코팅층의 탈리가 발생할 수 있지만, 본 발명의 젤리-롤 전극조립체는 최외면에 다공성 코팅층이 노출되지 않으므로 탈리를 방지할 수 있다.
- [0028] 본 발명에 사용되는 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 기재를 포함하여 이루어진 것을 사용할 수 있으며, 이러한 폴리올레핀계 다공성 기재로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리헥센 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 등을 사용할 수 있다.
- [0030] 이러한 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 0<x<1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub>(PMN-PT, 0<x<1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC 및 TiO<sub>2</sub> 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0031] 또한, 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), 리튬티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li<sub>x</sub>Al<sub>y</sub>Ti<sub>z</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), (LiAlTiP)<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 계열 glass(0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li<sub>x</sub>La<sub>y</sub>TiO<sub>3</sub>, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마늄티오포스페이트(Li<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>P<sub>z</sub>S<sub>w</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(Li<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, 0 < x < 4, 0 < y < 2), SiS<sub>2</sub> (Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 계열 glass 및 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub> (Li<sub>x</sub>P<sub>y</sub>S<sub>z</sub>, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 계열 glass 등을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀룰란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀룰란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 및 분자량 10,000 g/mol 이하의 저분자 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0033] 상기 무기물 입자 대 바인더 고분자의 조성비는 각각 독립적으로, 50:50 내지 99:1 중량비인 것이 바람직하다.
- [0034] 또한, 본 발명은 상기 젤리-롤형 전극조립체 및 전해질과 함께 상기 전극조립체를 밀봉 수납하는 케이스를 구비하는 이차전지를 제공한다.
- [0035] 본 발명의 양극과 음극의 양 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극 활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체

의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0036] 본 발명의 전극조립체에서 사용될 수 있는 전해질은  $A^+B^-$ 와 같은 구조의 염으로서,  $A^+$ 는  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $B^-$ 는  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 전해질 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0037] 본 발명의 전극조립체에서 사용될 수 있는 전해질은  $A^+B^-$ 와 같은 구조의 염으로서,  $A^+$ 는  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $B^-$ 는  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 전해질 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0038] 본 발명에서 사용되는 전지 케이스는 당분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0039] 본 발명의 전극조립체는 다음과 같은 과정을 통하여 제조할 수 있다.

[0040] 먼저, 다공성 기체를 준비한다. 이러한 다공성 기체로는 폴리올레핀계 다공성 기체를 사용할 수 있으며, 이러한 폴리올레핀계 다공성 기체는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 균으로부터 선택된 어느 하나의 고분자로 형성된 것을 사용할 수 있다. 상기 준비된 다공성 기체의 표면에 무기물입자와 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 슬러리를 간헐코팅하여 다공성 코팅층을 구비하는 세퍼레이터를 제조한다. 이때의 다공성 기체의 표면에 슬러리를 간헐코팅하는 방법은 특별히 한정하지는 않지만, 나이프코팅 또는 슬롯다이코팅을 사용하는 것이 바람직하다. 나이프코팅 방법을 사용할 때에는 나이프를 상기 다공성 기체의 표면에 주기적으로 닿게 하여 간헐코팅할 수 있다. 또한, 슬롯다이코팅 방법을 사용할 때에는 상기 슬러리를 공급하는 펌프의 공급량을 조절하여 슬러리를 불연속적으로 공급하여 간헐코팅할 수 있다.

[0041] 이후에, 상기 제조된 세퍼레이터를 음극과 양극의 사이에 개재하여 적층하고 권취하여 음극 및 상기 양극에 대응하는 부분에만 형성된 다공성 코팅층을 갖는 세퍼레이터를 구비하는 젤리-롤형 전극조립체인 본 발명의 젤리-롤형 전극조립체를 제조한다.

[0042]

[0043] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

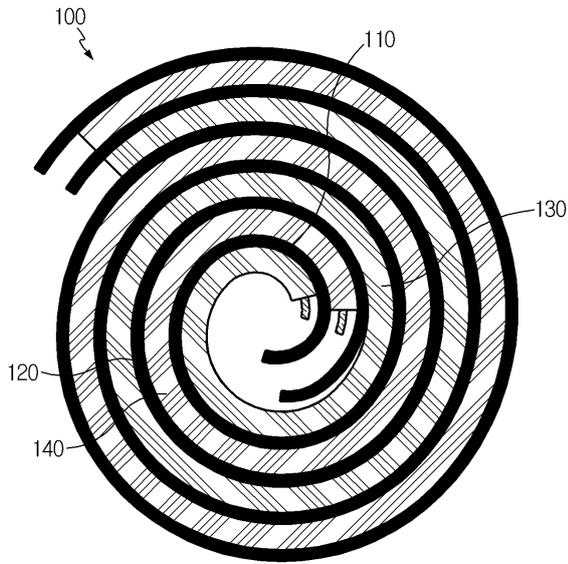
[0044] **실시예**

[0045] **실시예 1. 단면 다공성 코팅층을 구비하는 세퍼레이터**

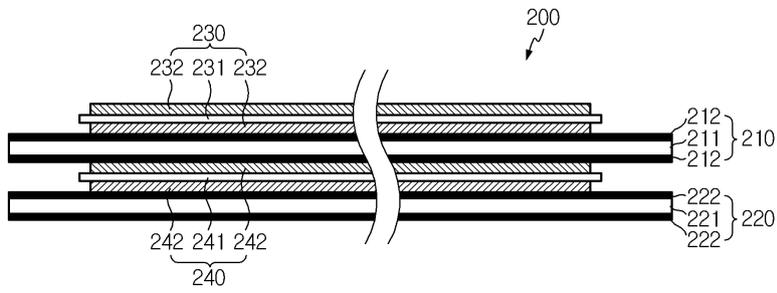


도면

도면1



도면2



도면3

