



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0139722
(43) 공개일자 2022년10월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 50/446 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0046056

(22) 출원일자 2021년04월08일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

에스케이온 주식회사

서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)

(72) 발명자

신재식

대전광역시 유성구 엑스포로 325, SK이노베이션 (원촌동)

(74) 대리인

특허법인리채

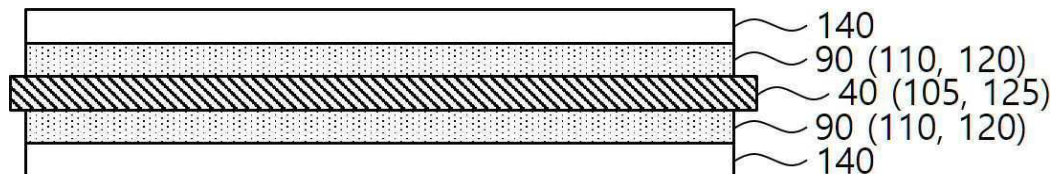
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 전극은 전극 집전체; 상기 전극 집전체 상에 형성된 전극 활물질층; 및 상기 전극 활물질층 상에 형성되며, 막대형(rod type)의 무기 입자 및 폴리이미드계 수지 입자를 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5 일 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2022.05)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 50/446 (2021.01)

H01M 50/46 (2021.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 집전체;

상기 전극 집전체 상에 형성된 전극 활물질층; 및

상기 전극 활물질층 상에 형성되며, 막대형(rod type)의 무기 입자 및 폴리이미드계 수지 입자를 포함하는 코팅층을 포함하고,

상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5인, 이차 전지용 전극.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 상기 전극 활물질층과 직접 접촉하는, 이차 전지용 전극.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 무기 입자의 종횡비(aspect ratio)는 6 내지 8인, 이차 전지용 전극.

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 무기 입자의 장축 길이는 0.3 내지 10 μm 인, 이차 전지용 전극.

청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 무기 입자는 보헤마이트(bohemite) 입자를 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경은 0.1 내지 2 μm 인, 이차 전지용 전극.

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자는 폴리아미드-이미드계 수지 입자를 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 8

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층 중 상기 폴리이미드계 수지 입자의 중량에 대한 상기 무기 입자의 중량의 비는 0.7 내지 8.5인, 이차 전지용 전극.

청구항 9

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층은 바인더를 더 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 10

청구항 9에 있어서, 상기 바인더는 고무계 바인더 및 불소계 바인더 중 적어도 하나를 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 11

청구항 9에 있어서, 상기 바인더는 구형의 바인더 입자를 포함하고,

상기 구형의 바인더 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5인, 이차 전지용 전극.

청구항 12

청구항 9에 있어서, 상기 코팅층은,
상기 폴리이미드계 수지 입자 10 내지 55중량%,
상기 무기 입자 40 내지 85중량% 및
상기 바인더 1 내지 10중량%를 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 13

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층의 걸리 방식(Gurley method)으로 측정한 통기도는 50 내지 175 sec/100cc인, 이차 전지용 전극.

청구항 14

청구항 1에 있어서, 상기 코팅층의 유리 전이 온도는 270℃ 이상인, 이차 전지용 전극.

청구항 15

청구항 1에 있어서, 상기 전극 집전체는 양극 집전체이며, 상기 전극 활물질층은 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질층이며,
상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상으로 니켈을 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 16

청구항 15에 있어서, 상기 코팅층은 고무계 바인더를 더 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 17

청구항 1에 있어서, 상기 전극 집전체는 음극 집전체이며, 상기 전극 활물질층은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 중 적어도 하나를 포함하는 음극 활물질층이며,
상기 코팅층은 불소계 바인더를 더 포함하는, 이차 전지용 전극.

청구항 18

양극, 및 상기 양극과 대향하는 음극을 포함하고,
상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나는 청구항 1에 따른 이차 전지용 전극인, 리튬 이차 전지.

청구항 19

청구항 18에 있어서,
상기 이차 전지용 전극은 상기 음극으로서 제공되며,
상기 양극은 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 상기 음극에 포함된 상기 코팅층과 직접 접촉하는, 리튬 이차 전지.

청구항 20

청구항 18에 있어서,
상기 이차 전지용 전극은 상기 양극으로서 제공되며,
상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 상기 양극에 포함된 상기 코팅층과 직접 접촉하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 절연성 층을 포함하는 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자 기기의 동력원으로 널리 적용되고 있다.

[0003] 예를 들면, 이차 전지는 리튬 이차 전지, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 수소 전지 등이 있다. 이중 리튬 이차 전지는 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높고, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발하게 연구 및 개발되고 있다.

[0004] 예를 들면, 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 및 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재한 전극 조립체를 포함할 수 있다. 또한, 리튬 이차 전지는 전극 조립체 및 전극 조립체를 함침시키는 전해액을 포함하는 케이스(예를 들면, 원통형, 각형, 파우치형)를 포함할 수 있다.

[0005] 예를 들면, 분리막은 양극 및 음극을 전기적으로 절연시키면서도 전해액은 원활하게 통과할 수 있는 절연성 및 이온 투과성을 가져야 한다. 또한, 최근 고에너지 리튬 이차 전지의 개발에 따라 고온 안정성이 향상된 분리막에 대한 요구가 증가되고 있다.

[0006] 그러나, 분리막의 기재로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 미세 다공막은 고온에서 용해되는 등 내열성이 열위한 문제가 있다.

[0007] 상술한 문제를 해결하기 위해, 예를 들면, 대한민국 등록특허 제10-1447565호는 폴리올레핀계 기재에 무기 입자들을 코팅한 분리막을 개시하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1447565호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 과제는 이온 투과성 및 고온 안정성이 우수한 분리막을 포함하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 일 과제는 에너지 밀도가 우수한 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 전극은, 전극 집전체; 상기 전극 집전체 상에 형성된 전극 활물질층; 및 상기 전극 활물질층 상에 형성되며, 막대형(rod type)의 무기 입자 및 폴리이미드계 수지 입자를 포함하는 코팅층을 포함하고, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 전극 활물질층과 직접 접촉할 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자의 종횡비(aspect ratio)는 6 내지 8일 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자의 장축 길이는 0.3 내지 10 μm 일 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자는 보헤마이트(bohemite) 입자를 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경은 0.1 내지 2 μm 일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자는 폴리이미드-이미드계 수지 입자를 포함할 수 있다.

- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층 중 상기 폴리이미드계 수지 입자의 중량에 대한 상기 무기 입자의 중량의 비는 0.7 내지 8.5일 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층은 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 일부 실시예들에서, 상기 바인더는 고무계 바인더 및 불소계 바인더 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0021] 일부 실시예들에서, 상기 바인더는 구형의 바인더 입자를 포함하고, 상기 구형의 바인더 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5일 수 있다.
- [0022] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층은 상기 폴리이미드계 수지 입자 10 내지 55중량%, 상기 무기 입자 40 내지 85중량% 및 상기 바인더 1 내지 10중량%를 포함할 수 있다.
- [0023] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 걸리 방식(Gurley method)으로 측정된 통기도는 50 내지 175 sec/100cc일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 유리 전이 온도는 270℃ 이상일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 코팅층(140)의 두께는 0.1 내지 15 μm , 종계는 0.1 내지 10 μm 일 수 있다. 이 경우, 전지의 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 전극 집전체는 양극 집전체이며, 상기 전극 활물질층은 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극 활물질층이며, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상으로 니켈을 포함할 수 있다.
- [0027] 일부 실시예들에서, 상기 코팅층은 고무계 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0028] 일 실시예에 있어서, 상기 전극 집전체는 음극 집전체이며, 상기 전극 활물질층은 탄소계 음극 활물질 및 실리콘계 음극 활물질 중 적어도 하나를 포함하는 음극 활물질층이며, 상기 코팅층은 불소계 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는, 양극, 및 상기 양극과 대향하는 음극을 포함하고, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나는 상기 이차 전지용 전극일 수 있다.
- [0030] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극은 상기 음극으로서 제공되며, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 상기 음극에 포함된 상기 코팅층과 직접 접촉할 수 있다.
- [0031] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극은 상기 양극으로서 제공되며, 상기 음극은 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 상기 양극에 포함된 상기 코팅층과 직접 접촉할 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지는, 기재로서 폴리에틸렌계 막을 포함하는 별도의 분리막을 포함하지 않을 수 있다. 이에 따라, 이차 전지의 에너지 밀도가 보다 향상될 수 있다.
- [0033] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지는, 전극 상에 종래 분리막을 대체할 수 있는 코팅층이 형성되어 있을 수 있다. 이에 따라, 이차 전지의 에너지 밀도가 보다 향상될 수 있다.
- [0034] 일부 실시예들에 있어서, 상기 코팅층은 폴리이미드계 수지 입자 및 무기 입자를 포함함으로써, 내열성이 우수할 수 있다. 이에 따라, 우수한 고온 안정성을 갖는 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0035] 일부 실시예들에 있어서, 상기 폴리이미드계 입자의 직경의 길이 및 상기 무기 입자의 장축의 길이의 비는 특정 범위를 만족할 수 있다. 이에 따라, 상기 코팅층은 우수한 통기도를 가져, 보다 향상된 작동 안정성을 갖는 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 예시적인 실시예에 따른 음극을 나타낸 개략적인 단면도이다.
- 도 2 및 도 3은 각각, 예시적인 실시예에 따른 리튬 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도 및 평면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 명세서에서, '폴리~계 화합물'은 '~'에 해당하는 작용기(또는 모이어티)를 주 골격 또는 측기(pendant group)에 포함하는 화합물을 의미할 수 있다. 또한, 상기 작용기(또는 모이어티)가 치환기로서 결합되어 있는 경우도 해당될 수 있다.
- [0038] 이하에서, 본 발명에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0039] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 전극은, 전극 집전체; 상기 전극 집전체 상에 형성된 전극 활물질층; 및 상기 전극 활물질층 상에 형성되며, 막대형(rod type)의 무기 입자 및 폴리아미드(polyimide)계 수지 입자를 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0040] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지는 상기 전극을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅층은 폴리올레핀계 막을 포함하는 분리막을 대체할 수 있다. 이에 따라, 전지의 두께를 보다 감소시킬 수 있고, 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 예를 들면, 상기 코팅층은 폴리아미드계 입자 및 무기 입자를 포함함으로써, 내열성이 우수할 수 있다. 이에 따라, 우수한 고온 안정성을 갖는 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0042] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리아미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5일 수 있다. 이 경우, 상기 코팅층은 우수한 통기도를 가질 수 있고, 보다 향상된 작동 안정성을 갖는 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0043] 이하, 도면을 참조하여, 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 전극 및 이차 전지에 대해 보다 상세히 설명한다.
- [0044] 도 1은 예시적인 실시예에 따른 음극을 나타낸 개략적인 단면도이다.
- [0045] 도 2 및 도 3은 각각, 예시적인 실시예에 따른 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도 및 평면도이다.
- [0046] 도 1과 같이, 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 전극은 전극 집전체(40); 전극 집전체(40) 상에 형성된 전극 활물질층(90); 및 전극 활물질층(90) 상에 형성된 코팅층(140)을 포함할 수 있다.
- [0047] 전극 활물질층(90)은 전극 집전체(40)의 일면 상에 형성되어 있을 수 있고, 양면(예를 들어, 상면 및 저면) 상에 형성되어 있을 수 있다.
- [0048] 예를 들면, 코팅층(140)은 전극 활물질층(90)과 직접 접촉하도록 형성될 수 있다. 이 경우, 이차 전지의 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0049] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극은 음극에 적용될 수 있다. 예를 들면, 전극 집전체(40)은 음극 집전체(125)일 수 있고, 전극 활물질층(90)은 음극 활물질층(120)일 수 있다.
- [0050] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극은 양극에 적용될 수 있다. 예를 들면, 전극 집전체(40)은 양극 집전체(105)일 수 있고, 전극 활물질층(90)은 양극 활물질층(110)일 수 있다.
- [0051] 일 실시예에 있어서, 코팅층(140)은 막대형(rod type)의 무기 입자 및 폴리아미드계 수지 입자를 포함할 수 있다.
- [0052] 막대형(rod type) 입자는 종횡비(aspect ratio, 장축 길이/굵기)가 1이 아닌 형상을 갖는 입자를 의미할 수 있고, 섬유상도 포함할 수 있다.
- [0053] 막대형 입자의 단면(예를 들면, 장축 길이의 방향과 수직인 단면)의 형상은 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들면, 막대형 입자의 단면은 원, 타원, 다각형 등일 수 있고, 막대형 입자는 원기둥 형상, 다각형 기둥 형상 등일 수 있다.
- [0054] 예를 들면, 막대형의 '굵기'는 장축 길이 방향과 수직인 단면의 직경 길이(단면이 다각형인 경우 외접원의 직경 길이이며, 단면이 타원인 경우 가장 긴 직경과 가장 짧은 직경의 평균 길이)를 의미할 수 있고, 막대형의 '장축'은 기둥의 높이 길이를 의미할 수 있다.
- [0055] 예를 들면, 폴리아미드계 수지는 반복 단위에 이미드기를 포함하는 수지를 의미할 수 있다. 예를 들면, 폴리아미드계 수지는 주 사슬 및/또는 측기(pendant group)에 이미드기를 포함할 수 있다.
- [0056] 예를 들면, 상기 폴리아미드계 수지 입자는 구형일 수 있다. 상기 폴리아미드계 수지 입자의 구형도는, 예를 들

면, 0.1 내지 1.0, 0.3 내지 1.0, 또는 0.5 내지 1.0일 수 있다.

- [0057] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)은 우수한 통기도를 가질 수 있고, 보다 향상된 작동 안정성 및 고온 안정성을 갖는 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0058] 예를 들면, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이 및 상기 무기 입자의 장축 길이는 코팅층(140)의 SEM(주사 전자 현미경, Scanning Electron Microscope) 이미지를 기준으로 측정된 길이를 의미할 수 있다.
- [0059] 예를 들면, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이는, 상기 수지 입자의 SEM 이미지(2차원)가 원인 경우 상기 원의 직경 길이, 타원인 경우 상기 타원의 가장 긴 직경 및 가장 짧은 직경의 평균 길이, 다각형인 경우 외접원의 직경 길이를 의미할 수 있다.
- [0060] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자의 종횡비는 1 초과 50 이하, 1 초과 25 이하, 1.5 내지 15, 2 내지 10, 또는 6 내지 8일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)의 통기도가 보다 향상될 수 있다.
- [0061] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자의 장축 길이는 0.1 내지 15 μm , 0.3 내지 10 μm , 0.5 내지 7.5 μm , 또는 1 내지 6 μm 일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)의 통기도가 보다 향상될 수 있다.
- [0062] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자의 직경은 0.1 내지 2 μm , 0.25 내지 1.5 μm , 또는 0.5 내지 1.25 μm 일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)은 우수한 통기도를 나타낼 수 있다.
- [0063] 일 실시예에 있어서, 상기 무기 입자는 보헤마이트(bohemite), MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, BaSO_3 , 실리카(SiO_2), 알루미늄(Al_2O_3) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0064] 일부 실시예들에서, 상기 무기 입자는 보헤마이트 입자를 포함할 수 있다. 이 경우, 상술한 폴리이미드계 수지 입자의 직경 길이에 대한 장축 길이의 비를 만족하기 쉬우며, 코팅층(140)은 우수한 통기도 및 내열성을 나타낼 수 있다.
- [0065] 일 실시예에 있어서, 상기 폴리이미드계 수지 입자는 폴리아미드-이미드계 수지 입자를 포함할 수 있다. 예를 들면, 폴리아미드-이미드계 수지는 주 사슬 및/또는 측기(pendant group)에 아미드기 및 이미드기를 포함할 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)은 보다 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.
- [0066] 일 실시예에 있어서 코팅층(140) 중 상기 폴리이미드계 수지 입자의 중량에 대한 상기 무기 입자의 중량의 비는 0.5 내지 12, 총계는 0.7 내지 8.5, 보다 총계는 1 내지 5.5일 수 있다.
- [0067] 일 실시예에 있어서, 코팅층(140)은 바인더를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)과 전극 활물질층(90) 사이의 접착력이 증가될 수 있다. 또한, 코팅층(140) 중의 상기 폴리이미드계 수지 입자 및 상기 무기 입자 사이의 접착력이 증가될 수 있다. 이에 따라, 전지의 작동 안정성이 보다 향상될 수 있다.
- [0068] 일부 실시예들에서, 상기 바인더는 고무계 바인더 및 불소계 바인더 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버(SBR)를 포함할 수 있고, 상기 불소계 바인더는 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP) 등을 포함할 수 있다.
- [0069] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극이 음극(130)에 적용되는 경우, 코팅층(140)은 상기 불소계 바인더를 포함할 수 있다. 또한, 음극 활물질층(120)은 상기 고무계 바인더를 포함할 수 있다.
- [0070] 일 실시예에 있어서, 상기 이차 전지용 전극이 양극(110)에 적용되는 경우, 코팅층(140)은 상기 고무계 바인더를 포함할 수 있다. 또한, 양극 활물질층(110)은 상기 불소계 바인더를 포함할 수 있다.
- [0071] 상술한 바와 같이, 전극 활물질층과 코팅층이 서로 상이한 바인더를 포함하는 경우, 전극 제조시, 전극 활물질층 슬러리 및 코팅층 슬러리의 분산매가 서로 상이할 수 있다. 이에 따라, 코팅층 슬러리의 분산매에 의해 전극 활물질층이 열화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0072] 일부 실시예들에서, 상기 바인더는 구형의 바인더 입자(예를 들면, SBR 입자)를 포함할 수 있다.
- [0073] 일부 실시예들에서, 상기 구형의 바인더 입자의 직경 길이에 대한 상기 무기 입자의 장축 길이의 비는 3 내지 5일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)의 통기도 및 상술한 접착력이 보다 향상될 수 있다.
- [0074] 일부 실시예들에서, 코팅층(140)은 상기 폴리이미드계 수지 입자를 10 내지 55중량%, 상기 무기 입자를 40 내지 85중량%, 및 상기 바인더를 1 내지 10중량%를 포함할 수 있다. 또는, 코팅층(140)은 상기 폴리이미드계 수지 입

자를 15 내지 45중량%, 상기 무기 입자를 50 내지 88중량%, 및 상기 바인더를 1 내지 10중량%를 포함할 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)은 보다 우수한 통기도, 내열성 및 접착력을 나타낼 수 있다.

- [0075] 일 실시예에 있어서, 코팅층(140)의 걸리(Gurley) 방식으로 측정된 통기도는 50 내지 175 sec/100cc 일 수 있다. 이 경우, 고온 안정성 및 출력 안정성이 우수한 이차 전지를 구현할 수 있다. 예를 들면, 코팅층(140)의 통기도가 낮아질수록 코팅층(140)의 열적 안정성은 열위해될 수 있다. 또한, 코팅층(140)의 통기도가 높아질수록, 이차 전지의 출력 특성이 열위해될 수 있다. 따라서, 상술한 범위의 통기도를 갖는 것이 우수한 작동 안정성을 갖는 이차 전지를 구현하는 데 유리할 수 있다.
- [0076] 일 실시예에 있어서, 상기 코팅층의 유리 전이 온도는 200℃, 종계는 250℃, 보다 종계는 270℃ 이상일 수 있다. 이 경우, 코팅층(140)은 우수한 내열성을 가질 수 있고, 이차 전지는 보다 향상된 고온 안정성을 가질 수 있다.
- [0077] 상술한 예시적인 실시예들에 따른 전극은 리튬 이차 전지의 양극 및 음극 중 적어도 하나에 적용될 수 있다.
- [0078] 일 실시예에 있어서, 전지의 두께 및 에너지 밀도의 향상을 위해, 상술한 전극은 양극 및 음극 중 어느 하나에만 적용될 수도 있다.
- [0079] 이하, 도 2 및 도 3을 참조하여 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지를 보다 상세히 설명한다. 설명의 편의를 위해, 상술한 전극을 음극에 적용한 경우를 예시로 하여 설명한다. 다만, 상술하였듯이, 상술한 전극은 양극에 적용될 수도 있고, 음극 및 양극 모두에 적용될 수도 있다.
- [0080] 도 2를 참조하면, 리튬 이차 전지는 양극(100) 및 양극(100)과 대향하는 음극(130)을 포함할 수 있다.
- [0081] 예를 들면, 양극(100)은 양극 집전체(105) 및 양극 집전체(105) 상의 양극 활물질층(110)을 포함할 수 있다.
- [0082] 양극 활물질층(110)은 양극 집전체(105)의 일면 또는 양면(즉, 상면 및 저면) 상에 형성될 수 있다.
- [0083] 양극 활물질층(110)은 양극 활물질, 필요에 따라, 양극 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0084] 양극(100)은, 예를 들면, 양극 활물질, 양극 바인더, 도전재, 분산매 등을 혼합 및 교반하여 양극 슬러리를 제조한 후, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체(105) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0085] 양극 집전체(105)는, 예를 들면, 스테인레스 강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 보다 종계는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질일 수 있다. 상기 양극 활물질은, 예를 들면, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄 등의 금속 원소를 포함하는 리튬 금속 산화물일 수 있다.
- [0087] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬 및 산소를 제외한 전체 원소 중 80몰% 이상, 종계는 85몰% 이상, 보다 종계는 90몰% 이상으로 니켈을 포함할 수 있다.
- [0088] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0089] [화학식 1]
- [0090] $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_y$
- [0091] 화학식 1 중, M은 Al, Zr, Ti, B, Mg, Mn, Ba, Si, Y, W 및 Sr 중 적어도 하나이고, $0.9 \leq x \leq 1.1$, $1.9 \leq y \leq 2.1$, $0.8 \leq a \leq 1$, $0 \leq c/(a+b) \leq 0.13$, $0 \leq c \leq 0.11$ 일 수 있다.
- [0092] 일부 실시예들에서, $0.85 \leq a \leq 1$, 보다 종계는 $0.9 \leq a \leq 1$ 일 수 있다.
- [0093] 일부 실시예들에서, Mc는 Mn 또는 Al일 수 있다.
- [0094] 일부 실시예들에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 코팅 원소 또는 도핑 원소를 더 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 코팅 원소 또는 도핑 원소는 Al, Ti, Ba, Zr, Si, B, Mg, P, Sr, W, La, 이들의 합금 또는 이들의 산화물을 포함할 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 양극 바인더는, 예를 들면, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF; polyvinylidene fluoride, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더; 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더;를 포함할 수

있다. 또한, 상기 양극 바인더는, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수도 있다.

- [0096] 상기 도전재는, 예를 들면, 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등의 탄소계열 도전재; 주석, 산화주석, 산화티타늄, LaSrCoO₃, LaSrMnO₃ 등의 페로브스카이트(perovskite) 물질 등의 금속 계열 도전재;를 포함할 수 있다.
- [0097] 음극(130)은 음극 집전체(125), 음극 집전체(125) 상의 음극 활물질층(120) 및 음극 활물질층(120) 상의 코팅층(140)을 포함할 수 있다.
- [0098] 음극 활물질층(120)은 음극 집전체(125)의 일면 또는 양면(즉, 상면 및 저면) 상에 형성될 수 있다.
- [0099] 음극 활물질층(120)은 음극 활물질, 필요에 따라, 음극 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0100] 음극(130)은, 예를 들면, 음극 활물질, 음극 바인더, 도전재, 용매 등을 혼합 및 교반하여 음극 슬러리를 제조한 후, 상기 음극 슬러리를 음극 집전체(125) 상에 도포, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0101] 음극 집전체(125)는, 예를 들면, 금, 스테인레스 강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 보다 좋게는, 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.
- [0102] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 흡장 및 탈리할 수 있는 물질일 수 있다. 상기 음극 활물질은, 예를 들면, 탄소계 음극 활물질; 실리콘계 음극 활물질; 리튬 합금; 등을 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 탄소계 음극 활물질은, 예를 들면, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 탄소 복합체, 탄소 섬유 등을 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 비정질 탄소는, 예를 들면, 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 메조카본 마이크로비드(MCMB; mesocarbon microbead), 메조페이스 피치계 탄소섬유(MPCF; mesophase pitch-based carbon fiber) 등일 수 있다. 상기 결정질 탄소는, 예를 들면, 천연흑연, 흑연화 코크스, 흑연화 MCMB, 흑연화 MPCF 등일 수 있다.
- [0105] 상기 실리콘계 물질은, 예를 들면, Si, SiO_x(0<x<2), Si/C, SiO/C, Si-Metal 등을 포함할 수 있다.
- [0106] 상기 리튬 합금은, 예를 들면, 알루미늄, 아연, 비스무스, 카드뮴, 안티몬, 실리콘, 납, 주석, 갈륨, 인듐 등의 금속 원소를 포함할 수 있다.
- [0107] 상기 음극 바인더 및 도전재는, 상술한 양극 바인더 및 도전재와 실질적으로 동일하거나 유사한 물질일 수 있다. 상기 음극 바인더는, 예를 들면, 탄소계 활물질과의 정합성을 위해 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더일 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0108] 양극(100) 및 음극(130) 사이에 분리막(미도시)이 개재될 수도 있다.
- [0109] 분리막은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은, 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다.
- [0110] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 양극(100) 및 음극(130) 사이에 별도의 분리막을 포함하지 않을 수 있다.
- [0111] 일 실시예에 있어서, 상기 리튬 이차 전지는 양극(100) 및 음극(130) 사이에 폴리올레핀계 막을 포함하지 않을 수 있다.
- [0112] 예를 들면, 상술한 이차 전지용 전극은 음극(130)으로서 제공되며, 코팅층(140) 및 양극 활물질층(110)은 직접 접촉할 수 있다.
- [0113] 예를 들면, 상술한 이차 전지용 전극은 양극(100)으로서 제공되며, 코팅층(140) 및 음극 활물질층(120)은 직접 접촉할 수 있다.
- [0114] 예시적인 실시예들에 따른 리튬 이차 전지는, 코팅층(140)이 분리막 역할을 수행할 수 있다. 이에 따라, 별도의 분리막을 포함하지 않을 수 있어, 이차 전지의 두께 및 에너지 밀도를 보다 향상시킬 수 있다.
- [0115] 양극(100) 및 음극(130) 포함하여 전극 셀이 형성될 수 있다. 또한, 복수의 전극 셀들이 적층되어 전극 조립체(150)를 형성할 수 있다.
- [0116] 도 3을 참조하면, 리튬 이차 전지는 양극(100)과 연결되며, 케이스(160)의 외부로 돌출되는 양극 리드(107); 및

음극(130)과 연결되며, 케이스(160)의 외부로 돌출되는 음극 리드(127);를 포함할 수 있다.

- [0117] 예를 들면, 양극(100)과 양극 리드(107)는 전기적으로 연결되어 있을 수 있다. 마찬가지로, 음극(130)과 음극 리드(127)은 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0118] 예를 들면, 양극 리드(107)는 양극 집전체(105)와 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 음극 리드(130)는 음극 집전체(125)와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0119] 예를 들면, 양극 집전체(105)는 일측에 돌출부(양극 탭, 미도시)를 포함할 수 있다. 상기 양극 탭 상에는 양극 활물질층(110)이 형성되어 있지 않을 수 있다. 상기 양극 탭은 양극 집전체(105)와 일체이거나, 용접 등에 의해 연결되어 있을 수 있다. 상기 양극 탭을 통해 양극 집전체(105) 및 양극 리드(107)가 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0120] 마찬가지로, 음극 집전체(125)는 일측에 돌출부(음극 탭, 미도시)를 포함할 수 있다. 상기 음극 탭 상에는 음극 활물질층(120)이 형성되어 있지 않을 수 있다. 상기 음극 탭은 음극 집전체(125)와 일체이거나, 용접 등에 의해 연결되어 있을 수 있다. 상기 음극 탭을 통해 음극 집전체(125) 및 음극 리드(127)가 전기적으로 연결되어 있을 수 있다.
- [0121] 일 실시예에 있어서, 전극 조립체(150)는 복수의 양극들 및 복수의 음극들을 포함할 수 있다. 예를 들면, 복수의 양극들 및 음극들은 서로 교대로 배치될 수 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지는 상기 복수의 양극들 및 복수의 음극들 각각으로부터 돌출된 복수의 양극 탭들 및 복수의 음극 탭들을 포함할 수 있다.
- [0122] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 탭들(또는, 음극 탭들)은 적층, 압착 및 용접되어 양극 탭 적층체(또는, 음극 탭 적층체)를 형성할 수 있다. 상기 양극 탭 적층체는 양극 리드(107)와 전기적으로 연결될 수 있다. 또한, 상기 음극 탭 적층체는 음극 리드(127)와 전기적으로 연결될 수 있다.
- [0123] 전극 조립체(150)이 케이스(160) 내에 전해질과 함께 수용되어 리튬 이차 전지를 형성할 수 있다.
- [0124] 상기 전해질은, 예를 들면, 리튬염을 포함할 수 있고, 상기 리튬염은 유기 용매와 함께 비수 전해액 상태로 케이스 내에 수용될 수 있다.
- [0125] 상기 리튬염은, 예를 들면, Li^+X^- 로 표현될 수 있다.
- [0126] 상기 리튬염의 음이온(X^-)은, 예를 들면, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등에서 선택되는 어느 하나 일 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 리튬염은 LiBF_4 및 LiPF_6 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0127] 상기 유기 용매는, 예를 들면, 에틸렌 카보네이트(EC; ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트(PC; propylene carbonate), 디메틸카보네이트(DMC; dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(DEC; diethyl carbonate), 에틸메틸카보네이트(EMC; ethyl methyl carbonate), 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설펜란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로퓨란 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0128] 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 원통형, 각형, 파우치형 또는 코인형 등으로 제조될 수 있다.
- [0129] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0130] **[실시예 1]**
- [0131] **1. 코팅층 형성용 슬러리의 준비**
- [0132] 폴리이미드 수지 입자(이하, PI) 및 보헤마이트 입자(이하, BM)을 준비한 후, 직경 및 장축에 따라 분류하였다.
- [0133] PI 입자(직경 약 $0.5\ \mu\text{m}$), BM 입자(장축 약 $1.9\ \mu\text{m}$, 종횡비 약 7), 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 입자 및 카복시 메틸 셀룰로오스(CMC)를 35:60:3.5:1.5 중량비로 증류수에 분산시켜 양극 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0134] **2. 양극 및 음극의 제조**

[0135] **(1) 코팅층이 형성된 양극의 제조**

[0136] $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ 양극 활물질, 카본 블랙 및 PVDF를 92:5:3의 중량비로 혼합하여 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0137] 상기 양극 활물질층 형성용 슬러리를 일측에 돌출부를 갖는 알루미늄 박(두께: 15 μm)의 상기 돌출부를 제외한 영역 상에 균일하게 도포, 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다.

[0138] 상기 양극 코팅층 형성용 슬러리를 상기 양극 상에 도포 및 건조하여, 코팅층(두께: 5 μm)이 형성된, 실시예 1의 양극을 제조하였다.

[0139] **(2) 음극의 제조**

[0140] 인조흑연 및 천연흑연을 7:3의 중량비로 혼합한 음극 활물질, SBR 및 CMC를 97:1:2의 중량비로 혼합하여 음극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0141] 상기 음극 활물질층 형성용 슬러리를 일측에 돌출부를 갖는 구리 박(두께: 15 μm)의 상기 돌출부를 제외한 영역 상에 균일하게 도포, 건조한 후, 압연하여 실시예 1의 음극을 제조하였다.

[0142] **3. 리튬 이차 전지 샘플의 제조**

[0143] 상기 양극 및 상기 음극을 적층하여 전극 조립체를 형성하였다. 다음으로, 상기 양극의 돌출부(양극 탭) 및 상기 음극의 돌출부(음극 탭)에 각각 양극 리드 및 음극 리드를 용접하여 연결하였다.

[0144] 상기 양극 리드 및 상기 음극 리드의 일부 영역이 외부로 노출되도록, 상기 전극 조립체를 파우치(케이스) 내부에 수납하고, 전해질 주액부 면을 제외한 3면을 실링하였다.

[0145] 전해액을 주액하고 상기 전해질 주액부 면도 실링한 후, 12시간 함침시켜 리튬 이차 전지 샘플을 제조하였다.

[0146] 상기 전해액으로서, 1 M의 LiPF_6 용액(25:30:45 부피비의 EC/EMC/DEC 혼합 용매)을 제조한 후, 전해액 총 중량을 기준으로 FEC(Fluoroethylene carbonate) 1wt%, VC(Vinylethylene carbonate) 0.3wt%, LiPO_2F_2 (Lithium difluorophosphate) 1.0wt%, PS(1,3-Propane sultone) 0.5wt% 및 PRS(Prop-1-ene-1,3-sultone) 0.5wt%를 첨가, 혼합한 것을 사용하였다.

[0147] **[실시예 2]**

[0148] 하기 표 1과 같이, PI 입자의 직경 및 BM 입자의 장축의 길이 비를 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0149] 양극 코팅층 형성용 슬러리의 도포량은 동일하게 유지되었기 때문에, 상기 길이 비의 변화에 따라, 건조 후 코팅층의 두께 또한 변화되었다.

[0150] **[실시예 3 내지 6]**

[0151] 하기 표 1과 같이, 양극 코팅층 형성용 슬러리 중의 PI 입자 및 BM 입자의 함량(분산매 제외, 고형분 기준)을 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0152] 양극 코팅층 형성용 슬러리의 도포량은 동일하게 유지되었기 때문에, 상기 함량 비의 변화에 따라, 건조 후 코팅층의 두께 또한 변화되었다.

[0153] **[실시예 7]**

[0154] PI 입자, BM 입자 및 폴리비닐리덴 플루라이드(PVDF)를 35:60:5의 중량비로 NMP에 분산시켜 음극 코팅층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[0155] 상기 음극 코팅층 형성용 슬러리를 상기 음극 상에 도포 및 건조하여, 코팅층(두께: 5 μm)이 형성된, 실시예 7의 음극을 제조하였다.

[0156] 상기 실시예 8의 음극을 실시예 1의 음극 대신 사용하였으며, 양극은 코팅층없이 사용하였다.

[0157] 이외에는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

- [0158] **[비교예 1]**
- [0159] 실시예 1의 양극 대신, 코팅층을 형성하지 않은 양극을 사용하였다. 상기 양극 및 상기 음극 사이에 PE 분리막(두께: 18 μm)을 개재하여 전극 조립체를 형성하였다.
- [0160] 이외에는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0161] **[비교예 2]**
- [0162] 실시예 1의 양극 대신, 코팅층을 형성하지 않은 양극을 사용하였다.
- [0163] 실시예 1의 양극 코팅층 형성용 슬러리를 PE 분리막(두께: 13 μm) 상에 도포 및 건조하여, 코팅층(두께 5 μm)을 형성하였다.
- [0164] 상기 양극 및 상기 음극 사이에 상기 코팅층이 형성된 PE 분리막을 개재하여 전극 조립체를 형성하였다.
- [0165] 이외에는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0166] **[비교예 3 및 4]**
- [0167] 하기 표 1과 같이, PI 입자의 직경 및 BM 입자의 장축의 길이 비를 달리한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.
- [0168] 양극 코팅층 형성용 슬러리의 도포량은 동일하게 유지되었기 때문에, 상기 길이 비의 변화에 따라, 건조 후 코팅층의 두께 또한 변화되었다.
- [0169] **실험예 1: PI 입자 직경 길이에 대한 BM 입자 장축 길이의 비 측정**
- [0170] 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)을 이용하여, 실시예들 및 비교예 2 내지 4의 코팅층 표면을 관찰하였다.
- [0171] 코팅층 표면의 상이한 위치 세 영역을 촬영한 후, 촬영된 영역에서 관찰되는 PI 입자들의 직경 길이의 평균 A, 및 BM 입자의 장축 길이의 평균 B를 측정하였다.
- [0172] 측정된 A 및 B 값을 이용하여 PI 입자의 직경 길이에 대한 BM 입자의 장축 길이의 비(B/A) 값을 산출하였다.
- [0173] **실험예 2: 통기도 평가**
- [0174] 유리 판에 실시예들 및 비교예 3 내지 4에 따른 상기 양극(또는 음극) 코팅층 형성용 슬러리를 도포 및 건조하여, 동일한 두께를 갖는 코팅층을 형성하였다.
- [0175] 상기 코팅층을 유리 판으로부터 박리하여, 코팅층 샘플을 제조하였다. 상기 코팅층 샘플들 및 비교예 1 및 2의 분리막(코팅층 두께 동일)에 대해, 통기도(걸리 법)를 측정하였다.
- [0176] 통기도는 ASTM D726에 따라 걸리 텐소미터(densometer)를 이용하여 측정하였다. 보다 상세하게, 12.2 inH₂O의 압력 하, 100 cc의 공기가 상기 코팅층 샘플 단면을 통과하는 데 걸리는 시간을 측정하였다.
- [0177] **실험예 3: 작동 안정성 평가**
- [0178] 실시예들 및 비교예들의 리튬 이차 전지 샘플에 대해 상온에서 CC/CV 충전(0.5C 4.3V 0.05C CUT-OFF) 및 CC 방전(1.0C 3.0V CUT-OFF)을 300회 반복하여 실시하였다.
- [0179] 리튬 이차 전지 샘플에 대하여, 300회 반복 충방전을 진행하는 동안, 단락 등의 문제로 작동이 중단되는지 여부를 확인하여, 하기 평가 기준에 기재하였다.
- [0180] 작동 중단이 발생한 경우: ×
- [0181] 특별한 문제없이 300회 충방전이 진행된 경우: ○
- [0182] **실험예 4: 대형 셀 예상 에너지 밀도 평가**
- [0183] 실시예들 및 비교예들에 있어, 각각의 전극 조립체를 단위 셀로 하여 77회 적층한 경우의 예상 에너지 밀도 값을 산출하였다.
- [0184] 비교예 1의 예상 에너지 밀도 값을 기준으로 하여, 실시예들 및 비교예들의 에너지 밀도 증가 값을 산출하였다.

에너지 밀도 증가 값은 하기 식과 같이 계산되었다. 하기 식은 실시예 1을 예시로 한다.

[0185] 에너지 밀도 증가 값(%) = (실시예 1의 예상 에너지 밀도 - 비교예 1의 예상 에너지 밀도)/비교예 1의 예상 에너지 밀도 × 100(%)

표 1

[0186]

	PI 입자 함량 (wt%)	BM 입자 함량 (wt%)	PI 입자 대비 BM 입자 중 량비	B/A 값 (길이비)	통기도 (sec/100cc)	에너지 밀도 증가값 (%)	작동 안정성
실시예1	35	60	1.71	3.8	102	8	○
실시예2	35	60	1.71	4.3	104	8	○
실시예3	15	80	5.34	3.8	148	2	○
실시예4	50	45	0.90	3.8	57	4	○
실시예5	7.5	87.5	11.67	3.8	180	0.5	○
실시예6	60	35	0.58	3.8	48	3	○
실시예7	35	60	1.71	3.8	113	8	○
비교예1	-	-	-	-	110	-	○
비교예2	35	60	1.71	3.8	148	-6	○
비교예3	35	60	1.71	2.9	Over 200	-2	○
비교예4	35	60	1.71	5.2	35	-	×

[0187] 상기 표 1을 참조하면, 실시예들의 이차 전지의 경우, 작동 안정성 및 에너지 밀도 증가 값이 우수하였다.

[0188] 비교예 2의 이차 전지의 경우, 별도의 PE 기재를 채용하고 상기 PE 기재 상에 코팅층을 형성하여, 에너지 밀도가 오히려 감소되었다.

[0189] 비교예 4의 이차 전지의 경우, 작동 안정성에서 문제가 관찰되었다. 이는 B/A 값의 차이로 인해 코팅층의 두께가 다른 실시예들 및 비교예들에 비해 얇아진 것에 따른 것으로 보인다(코팅층 중 PI 입자 및 BM 입자의 총 중량은 동일하여 B/A 값 또는 함량 비에 따라 두께가 상이해질 수 있음). 따라서, 비교예 4의 경우, 작동 안정성을 확보하기 위해선 코팅층의 두께를 증가시켜야 하는데, 이 경우에는 에너지 밀도가 감소되는 문제가 있다.

[0190] 비교예 3의 이차 전지의 경우, B/A 값의 차이로 인해 코팅층의 두께가 두꺼워져 에너지 밀도에서 열위한 값을 나타냈다.

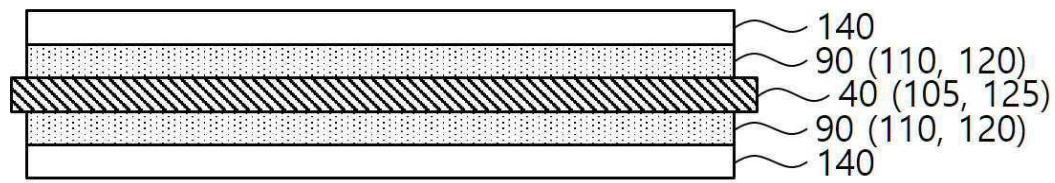
부호의 설명

[0191]

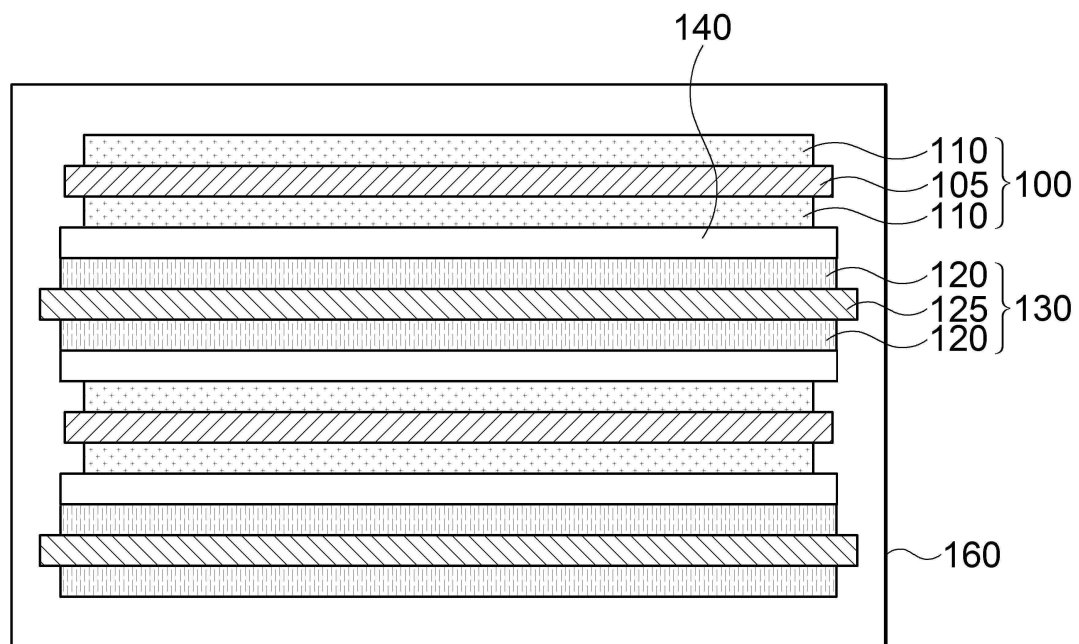
40: 전극 집전체 90: 전극 활물질층
 100: 양극 105: 양극 집전체
 107: 양극 리드 110: 양극 활물질층
 120: 음극 활물질층 125: 음극 집전체
 127: 음극 리드 130: 음극
 140: 코팅층 150: 전극 조립체
 160: 케이스

도면

도면1



도면2



도면3

