



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0096106
(43) 공개일자 2020년08월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 2/26 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0172479
- (22) 출원일자 2019년12월20일
심사청구일자 2020년05월06일
- (30) 우선권주장
1020190014018 2019년02월01일 대한민국(KR)
- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
윤현웅
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
윤중건
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- (74) 대리인
유미특허법인

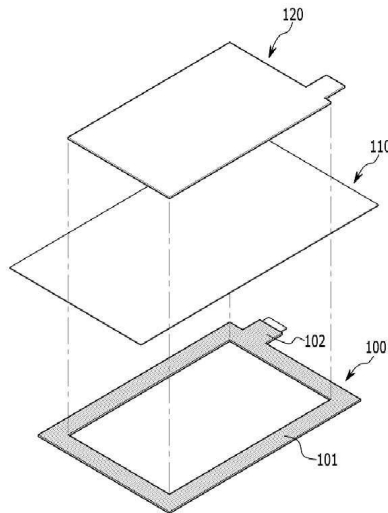
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 절연층이 형성되어 있는 전극을 포함하는 스택형 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 전극, 분리막 및 대향 전극을 적층한 형태의 전극조립체로서,
 상기 전극 및 대향 전극은, 집전체로부터 연장된 탭을 각각 포함하고,
 상기 전극은 대향 전극보다 탭이 연장된 면을 포함하여 4개의 모든 면에서, 그 크기가 커 노출된 부위를 가지며,
 상기 전극의 탭부 및 상기 전극의 테두리부 상에 절연층이 형성되어 있는 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 2/166 (2013.01)

H01M 2/1686 (2013.01)

H01M 2/26 (2013.01)

H01M 2200/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극, 분리막 및 대향 전극을 적층한 형태의 전극조립체로서,
 상기 전극 및 대향 전극은, 집전체로부터 연장된 탭을 각각 포함하고,
 상기 전극은 대향 전극보다 탭이 연장된 면을 포함하여 4개의 모든 면에서, 그 크기가 커 노출된 부위를 가지며,
 상기 전극의 탭부 및 상기 전극의 테두리부 상에 절연층이 형성되어 있는 전극 조립체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 탭부는 탭 전체, 또는 탭 일부인, 전극 조립체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 전극의 테두리부는 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위인, 전극 조립체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 전극의 테두리부는 전극의 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위와, 전극의 대향 전극과 대면하는 부위 일부를 포함하는, 전극 조립체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 절연층은, 절연필름, 바인더 고분자로 이루어진 유기층, 또는 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 유무기 혼합층인, 전극 조립체.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 절연층의 형성 두께는, 0.1 μm 내지 100 μm 인, 전극 조립체.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 전극은 음극이며, 대향 전극은 양극인, 전극 조립체.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 전극은 양극이며, 대향 전극은 음극인, 전극 조립체.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 분리막은 SRS 분리막인, 전극 조립체.

청구항 10

제 1 항에 따른 전극 조립체, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는, 리튬 이온 전지, 리튬 금속 전지, 리튬 프리(free) 전지인, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 출원은 2019년 02월 01일자 한국 특허 출원 제10-2019-0014018호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌들에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[0002] 본 발명은 절연층이 형성되어 있는 전극을 포함하는 스택형 전극조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[0005] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.

[0006] 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서, 높은 충방전 특성과 수명특성을 나타내고 친환경적인 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0007] 전지케이스에 내장되는 전극조립체는 양극/분리막/음극의 적층 구조로 이루어진 충방전이 가능한 발전소자로서, 활물질이 도포된 긴 시트형의 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 권취한 젤리-롤형과, 소정 크기의 다수의 양극과 음극을 분리막이 개재된 상태에서 순차적으로 적층한 스택형, 이들의 조합으로서, 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 바이셀, 또는 폴셀이 긴 시트형의 분리필름으로 권취된 형태의 스택/폴딩형, 및 상기 바이셀 또는 폴셀을 라미네이션한 후 적층하는 라미네이션/스택형으로 분류된다.

[0008] 한편, 일반적으로 리튬 이차전지는 양극과 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극조립체에 비수계 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극은 일반적으로 양극 활물질을 포함하는 양극 합체를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 합체를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.

[0009] 보통 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물이며, 음극 활물질은 카본계 물질을 사용한다. 그러나, 최근 음극 활물질로서, 리튬 금속 자체를 사용하는 리튬 금속 전지가 상용화되고 있으며, 더 나아가 제조시에는 집전체만을 음극으로 하고, 방전에 의해 양극으로부터 리튬을 제공받아, 리튬 금속을 음극 활물질과 같이 하는 리튬 free 전지에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.

[0010] 한편, 이러한 리튬 이차전지는 고온에서 노출되었을 때 양극과 음극이 접촉되어 단락이 발생할 위험성이 있고, 또한, 과충전, 외부단락, 국부적 손상(local crush) 등에 의해 짧은 시간내에 큰 전류가 흐르게 될 경우에도 발열에 의해 전지가 가열되면서 발화/폭발의 위험성이 있다.

[0011] 특히 리튬 금속을 음극 활물질로 하는 리튬 금속 전지의 경우, 충방전이 반복되면서 덴드라이트가 성장하고, 일정 수준 퇴화가 진행되면서 덴드라이트가 떨어져 나와 전해액을 타고 분리막의 접착이 약한 부분으로 흘러나오게 되고, 떨어져 나온 덴드라이트가 양극과 접촉함에 따라 전극 단락이 발생하면서 전기화학 성능을 잃어버리게 되는 문제도 있다.

[0012] 이러한 현상을 해결하기 위해, 전극 탭 상에 절연성 테이프를 부착하여 대면 전극과의 단락을 방지하였으나, 이러한 현상은 탭 부분에서만 이루어지는 것이 아니므로, 전지의 안전성을 확보를 위한 요구를 충족하기에는 여전히 미흡한 실정이다.

[0013] 따라서, 상기의 문제점을 해결하여 효율적으로 전지 안전성을 확보할 수 있는 구조에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적

으로 한다.

- [0016] 구체적으로, 본 발명의 목적은, 그 크기에 차이를 가지는 전극과 대면전극을 포함하는 스택형 전극조립체에서, 전극의 테두리 및/또는 전극 탭에 의한 대면 전극과 단락을 방지할 수 있는 구조의 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0017] 본 발명은 또한, 상기와 같은 단락을 방지함과 동시에, 절연층의 조성을 적절히 선택하여 전지의 용량을 확보할 수 있는 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0018] 본 발명은 더 나아가, 리튬 금속 전지 또는 리튬 프리(free) 전지에서, 리튬 금속의 텐드라이트 현상에 따른 전극의 단락을 더욱 효율적으로 방지할 수 있는 구조의 전극 조립체 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0020] 따라서, 본 발명은,
- [0021] 전극, 분리막 및 대향 전극을 적층한 형태의 전극조립체로서,
- [0022] 상기 전극 및 대향 전극은, 집전체로부터 연장된 탭을 각각 포함하고,
- [0023] 상기 전극은 대향 전극보다 탭이 연장된 면을 포함하여 4개의 모든 면에서, 그 크기가 커 노출된 부위를 가지며,
- [0024] 상기 전극의 탭부 및 상기 전극의 테두리부 상에 절연층이 형성되어 있는 전극 조립체를 제공한다.
- [0025] 여기서, 상기 전극의 탭부 상에 형성되는 절연층은, 탭 전체 또는 탭 일부를 의미한다.
- [0026] 한편, 상기 테두리부는 상기 전극의 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위, 또는 상기 전극의 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위와, 전극의 대향 전극과 대면하는 부위 일부를 포함하는 부위를 의미한다.
- [0027] 여기서, 상기 전극의 대향 전극과 대면하는 부위 일부 역시, 대면하지 않는 노출된 부위와 인접한 소정의 부분을 의미하며, 대향 전극의 가장자리와 겹치는 부위 일부를 포함하는 것이다.
- [0028] 이때, 대향 전극과 대면하는 부위 일부는 대향 전극 전체 면적의 1% 내지 10%일 수 있다.
- [0029] 상기 범위를 벗어나, 1% 미만으로 겹치게 제조하는 것은, 아예 겹치지 않게 제조하는 것이 아니라면 공정상 어려우며, 10%를 초과하여 겹치게 제조하는 것은 재료비가 상승하므로 바람직하지 않다.
- [0030] 이러한 형태를 설명하기 위해, 도 1 및 도 2에는 본 발명에 따른 전극 조립체의 구성요소인 전극과, 분리막 및 대향 전극의 분해 사시도를 도시하였다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 도 1의 전극에 형성되는 절연층은 탭의 일부와, 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위의 테두리부 상에 형성되어 있다.
- [0032] 구체적으로, 전극(100)의 탭부(102) 및 테두리부(101) 상에 절연층(빛금 표시)이 형성되어 있다. 여기서 탭부(102)는 탭의 일부이며, 테두리부(101)는 대향 전극(120)의 4개의 꼭지점과, 전극의 테두리부(101)에 형성된 절연층(빛금 표시)의 내부 4개의 꼭지점이 일치하는 바, 대향 전극(120)과 대면하지 않는 노출된 부위이다.
- [0033] 도 2를 참조하면, 도 2의 전극에 형성되는 절연층은 탭의 전체와, 대향 전극과 대면하지 않는 노출된 부위와, 전극의 대향 전극과 대면하는 부위 일부를 포함하는 부위에 형성되어 있다.
- [0034] 구체적으로, 전극(200) 역시 탭부(202) 및 테두리부(201) 상에 절연층(빛금 표시)이 형성되어 있으나, 도 1과 비교하면, 탭부(202)는 탭 전체이며, 테두리부(201)는 테두리부(201)에 형성된 절연층(빛금 표시)의 내부 4개의 꼭지점이 대향 전극(220)의 4개의 꼭지점 내부에 위치하는 바, 대향 전극(220)과 대면하지 않는 가장자리 부위와 이와 인접한 대향 전극(220)과 대면하는 부위 일부를 포함하는 부위이다.
- [0035] 즉, 리튬 이차전지를 제조할 때, 양극과 음극을 그 크기를 달리하여 제조하면, 하나의 전극은 다른 전극과 대면하지 않는 부위를 가지게 되고, 이에 따라 대면하지 않는 부위의 라미네이션 강도가 보다 약할 뿐 아니라, 리튬 금속의 텐드라이트 성장시 상기 라미네이션 강도가 약한 부분을 통해 텐드라이트가 흘러나와 상대 전극 집전체

와 맞닿아 단락이 발생하기 쉽다.

- [0036] 따라서, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구를 거듭한 끝에 탭 뿐 아니라, 크기가 대향 전극보다 큰 전극의 테두리 부위에 절연층을 형성하여 분리막과의 라미네이션 강도를 높이는 경우, 텐드라이트의 돌출을 억제해 안전성을 더욱 향상시킬 수 있음을 확인하였다.
- [0037] 또한, 이와 같이 대향 전극보다 큰 전극의 탭부 및 테두리부에 절연층을 형성하는 경우, 상기 부위의 보호를 위해 테두리부에만 형성하는 경우에도 전극 전체적으로 형성하는 것과 비슷한 수준의 안전성 확보가 가능할 뿐 아니라, 전체적으로 형성하는 것보다 비용적인 측면에서 우수하다.
- [0038] 한편, 이러한 효과를 나타내기 위해서, 상기 절연층은 대향 전극과 대면하는 방향에서 형성될 수 있고, 따라서, 일면 또는 양면에서 상기 부위에 형성될 수 있다.
- [0039] 다만, 양면에 형성되는 경우, 탭부는 탭 일부를 의미한다.
- [0040] 상기 절연층은, 절연필름, 바인더 고분자로 이루어진 유기층, 또는 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 유무기 혼합층일 수 있다.
- [0041] 상기 절연층이 절연필름인 경우, 열가소성 고분자 필름일 수 있다. 열가소성 고분자라면 한정되지 아니하고, 예를 들어, 폴리이미드(PI), 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP)과 같은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 및 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT)로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 상세하게는 폴리에틸렌테레프탈레이트로 이루어진 고분자 필름일 수 있다.
- [0042] 또한, 상기 절연층이 바인더 고분자로 이루어진 유기층 또는 무기물 입자와 바인더 고분자를 포함하는 유무기 혼합층일 경우, 상기 절연층은 필름 형태가 아니며, 상기 절연층을 형성하기 위한 바인더 고분자 조성물, 또는 유무기 혼합 조성물을 도포 부위에 도포한 후, 건조시켜 제조되는 형태일 수 있다.
- [0043] 여기서, 상기 유기층 또는 유무기 혼합층의 바인더 고분자는, 전해액과의 부반응을 일으키지 않는 것이라면 한정되지 아니하나, 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature, Tg)가 가능한 낮은 것을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 -200 내지 200℃범위이다. 이는 최종 절연층의 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0044] 또한, 상기 바인더 고분자는, 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 이는, 절연층이 전극의 일부를 덮는 경우, 그 부위에서도 활물질의 리튬 이온 이동을 가능하게 하기 때문에 용량적인 측면에서 바람직하다.
- [0045] 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하고, 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 상기 고분자의 유전율 상수는 1이상, 상세하게는, 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 전술한 기능 이외에, 상기 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겹화되어 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 실제로, 상기 바인더 고분자가 전해액 함침율이 우수한 고분자인 경우, 전지 조립 후 주입되는 전해액은 상기 고분자로 스며들게 되고, 흡수된 전해액을 보유하는 고분자는 전해질 이온 전도 능력을 갖게 된다. 따라서, 가능하면 용해도 지수가 15 내지 45 MPa^{1/2}인 고분자가 바람직하며, 15 내지 25 MPa^{1/2} 및 30 내지 45 MPa^{1/2} 범위가 더욱 바람직하다. 용해도 지수가 15 MPa^{1/2} 미만 및 45 MPa^{1/2}를 초과하는 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침(swelling)되기 어렵게 된다.
- [0047] 이러한 바인더 고분자의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 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),

아크리로나이트릴스티렌부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer), 폴리이미드(polyimide) 또는 이들의 혼합체 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 상술한 특성을 포함하는 물질이라면 어느 재료라도 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다

- [0048] 한편, 상기 절연층이 유무기 혼합층인 경우, 상기 유무기 혼합층을 이루는 또 하나의 성분인 무기물 입자는, 무기물 입자들간 빈 공간의 형성을 가능하게 하여 미세 기공을 형성하는 역할과 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 겸하게 된다. 또한, 상기 무기물 입자는 일반적으로 200℃이상의 고온이 되어도 물리적 특성이 변하지 않는 특성을 갖기 때문에, 형성된 유무기 혼합층은 탁월한 내열성을 갖게 된다.
- [0049] 상기 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 한정되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li+ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우, 전기 화학 소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있으므로, 가능한 이온 전도도가 높은 것이 바람직하다. 또한, 상기 무기물 입자가 높은 밀도를 갖는 경우, 코팅시 분산시키는데 어려움이 있을 뿐만 아니라 전지 제조시 무게 증가의 문제점도 있으므로, 가능한 밀도가 작은 것이 바람직하다. 또한, 유전율이 높은 무기물인 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0050] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 1 이상, 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 압전성(piezoelectricity)을 갖는 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체가 바람직하다.
- [0051] 상기 압전성(piezoelectricity) 무기물 입자는 상압에서는 부도체이나, 일정 압력이 인가되었을 경우 내부 구조 변화에 의해 전기가 통하는 물성을 갖는 물질을 의미하는 것으로서, 유전율 상수가 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 한 면은 양으로, 반대편은 음으로 각각 대전됨으로써, 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 기능을 갖는 물질이다.
- [0052] 상기와 같은 특징을 갖는 무기물 입자를 절연층의 성분으로 사용하는 경우, 외부 충격 또는 덴드라이트 성장으로부터 양(兩) 전극이 직접 접촉하는 것을 방해할 뿐만 아니라, 무기물 입자의 압전성으로 인해 외부 충격에 의해서도 입자 내 전위차가 발생하게 되고 이로 인해 양(兩) 전극 간의 전자 이동, 즉 미세한 전류의 흐름이 이루어짐으로써, 완전한 전지의 전압 감소 및 이로 인한 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [0053] 상기 압전성을 갖는 무기물 입자의 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) hafnia (HfO₂) 또는 이들의 혼합체 등이 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 절연층의 코팅에 의한 리튬 이동성의 저하를 방지할 수 있는 바, 전지 용량 감소를 방지할 수 있다.
- [0055] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_xTi_y(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_xAl_yTi_z(PO₄)₃, 0<x<2, 0<y<1, 0<z<3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0<x<4, 0<y<13), 리튬란탄티타네이트(Li_xLa_yTiO₃, 0<x<2, 0<y<3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(Li_xGe_yP_zS_w, 0<x<4, 0<y<1, 0<z<1, 0<w<5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y, 0<x<4, 0<y<2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass (Li_xSi_yS_z, 0<x<3, 0<y<2, 0<z<4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass (Li_xP_yS_z, 0<x<3, 0<y<3, 0<z<7), 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 또한, 유전율 상수 5 이상인 무기물 입자의 예로는 SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합물 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 전술한 고유전율 무기물 입자, 압전성을 갖는 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우, 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- [0057] 상기 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 절연층을 형성하고 무기물 입자간의 적절한 공극률을

위하여 가능한 한 0.001 내지 10 μm 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μm 미만인 경우 분산성이 저하되어 유무기 혼합층의 물성을 조절하기가 어려우며, 10 μm 를 초과하는 경우 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하되며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 충분한 절연층의 역할을 수행하지 못하고 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.

- [0058] 상기 무기물 입자의 함량은 특별한 제한이 없으나, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물 100 중량% 당 1 내지 99 중량% 범위가 바람직하며, 특히 10 내지 95 중량%가 더욱 바람직하다. 1 중량% 미만일 경우, 고분자의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 리튬 이온의 이동성이 저하될 수 있다. 반대로, 99 중량%를 초과할 경우, 고분자 함량이 너무 적기 때문에 무기물 사이의 접착력 약화로 인해 최종 절연층의 기계적 물성이 저하된다.
- [0059] 이와 같이 바인더 고분자와 무기물 입자가 혼용된 유무기 혼합층은, 무기물 입자들간의 빈 공간(interstitial volume)에 의해 형성된 균일한 기공 구조를 갖는다. 이러한 기공을 통해 리튬 이온의 원활한 이동이 이루어지고, 다량의 전해액이 채워져 높은 함침율을 나타낼 수 있으므로, 절연층 형성에 따른 전지 성능 저하 감소를 방지할 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 기공 크기 및 기공도를 무기물 입자 크기 및 함량을 조절함으로써 함께 조절할 수 있다.
- [0061] 또한, 상기 무기물 입자 및 바인더 고분자로 이루어진 유무기 혼합층은 무기물 입자의 내열성으로 인해 고온 열 수축이 발생하지 않는다. 따라서, 고온, 과충전, 외부 충격 등의 내부 또는 외부 요인으로 인한 과도한 조건에서도 절연층이 유지되므로, 단락 방지에 효과적이다.
- [0062] 이러한 절연층의 형성 두께는, 예를 들어, 0.1 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 상세하게는, 10 μm 이상, 또는 20 μm 이상, 또는 30 μm 이상일 수 있고, 그리고, 90 μm 이하, 또는 80 μm 이하, 또는 70 μm 이하일 수 있다.
- [0063] 상기 범위를 벗어나, 절연층의 두께가 너무 얇으면 단락 방지 효과를 얻을 수 없고, 너무 두꺼운 경우에는 전극의 전체적인 부피가 커질 뿐 아니라, 리튬 이온의 이동성이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [0064] 한편, 상기 집전체로부터 연장된 탭은 집전체에 용접으로 결합될 수도 있고, 전극의 타발시 집전체에서 연장된 형태로 타발될 수도 있다.
- [0065] 구체적인 예에서, 상기 전극은 음극일 수 있고, 대향 전극은 양극일 수 있다. 또는, 상기 전극은 양극일 수 있고, 대향 전극은 음극일 수 있다.
- [0066] 다만, 리튬 이차전지를 제조할 때, 음극은 양극으로부터 리튬을 받게 되는데, 이때 음극이 양극으로부터 온 리튬을 다 받을 수 없으면, 음극의 표면에 리튬 덴드라이트가 성장하므로, 안전성을 저하시키는 바, 음극을 양극보다 크게 제조하는 것이 바람직하고, 따라서, 상세하게는, 본 발명에 따른 전극은 음극일 수 있으며, 대향 전극은 양극일 수 있다.
- [0067] 상기 양극은, 일반적으로, 양극 활물질, 바인더, 도전재 등을 포함하는 활물질층이 양극 집전체 상에 형성된다.
- [0068] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 제조되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은으로 표면처리 한 것 중에서 선택되는 하나를 사용할 수 있고, 상세하게는 알루미늄이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0069] 상기 양극 활물질은, 예를 들어, 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_2-x\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디셀파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등으로 구성될 수 있으며, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [0070] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0071] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0072] 상기 음극은, 일반적으로 음극 활물질, 바인더, 도전재 등을 포함하는 활물질층이 음극 집전체 상에 형성된다.
- [0073] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 마이크로미터의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.
- [0075] 또한, 상기 음극은, 집전체 없이 리튬 금속으로만 이루어질 수 있으며, 이때, 상기 리튬 금속이 집전체, 활물질의 역할을 동시에 수행한다.
- [0076] 이와 같이 리튬 금속으로 이루어진 음극, 또는 집전체에 리튬 금속을 활물질로서 포함하는 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 리튬 금속 전지라 칭한다.
- [0077] 또는, 상기 음극은 단순히 상기에서 설명한 바와 같은 집전체로만 이루어질 수도 있다.
- [0078] 이러한 음극은 리튬 이차전지의 방전에 따라 양극으로부터 리튬을 전달 받아 집전체 상에 리튬 금속을 형성하게 된다. 이와 같이 상기 집전체로만 이루어진 형태의 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 리튬 프리(free) 전지라 칭한다.
- [0079] 한편, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0080] 더 나아가, 상기 분리막은 SRS(Safety Reinforced Separator) 분리막일 수 있다. SRS 분리막은, 유/무기 복합 다공성 코팅층이 폴리에틸렌 계열 분리막 기재 상에 코팅된 구조이다.
- [0081] 이러한 SRS 분리막의 유/무기 복합 다공성 코팅층을 이루는 무기물 입자와 바인더 고분자는 상기에서 설명한 것과 유사하며, 본 출원인의 출원 번호 제10-2009-0018123호에 개시된 내용이 참조로서 합체된다.
- [0082] 본 발명은 또한, 상기 전극 조립체, 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0083] 상기 전해질은, 일반적으로 리튬염 함유 비수계 전해액을 사용하며, 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다. 비수 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되

는 것은 아니다.

- [0084] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0085] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0086] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_3NI_2 , $Li_3N-LiI-LiOH$, $LiSiO_4$, $LiSiO_4-LiI-LiOH$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $Li_4SiO_4-LiI-LiOH$, $Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 또한, 비수 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0089] 상기 리튬 이차전지는, 음극 활물질로서 리튬을 제외한 다양한 물질을 포함하는 리튬 이온 전지, 음극 활물질로서 리튬 금속을 포함하는 리튬 금속 전지, 또는 음극 활물질을 별도로 포함하지 않고, 양극으로부터 방전에 따라 리튬 이온을 받아 석출하는 리튬 프리(free) 전지일 있다.
- [0090] 이때, 특히 상기 리튬 금속 전지 및 리튬 프리 전지는, 리튬 덴드라이트의 형성이 잘 일어나므로, 본 발명에 보다 적합하며, 본 발명에 따른 전극을 포함할 때 보다 적합하다.
- [0091] 이러한 리튬 이차전지는, 디바이스의 전원으로 사용될 수 있으며, 상기 디바이스는, 예를 들어, 노트북 컴퓨터, 넷북, 태블릿 PC, 휴대폰, MP3, 웨어러블 전자기기, 파워 툴(power tool), 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV), 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter), 전기 골프 카트(electric golf cart), 또는 전력저장용 시스템일 수 있지만, 이들만으로 한정되지 않음은 물론이다.

발명의 효과

- [0093] 이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 전극 조립체는, 탭부 뿐 아니라, 전극의 테두리부에도 절연층을 포함하는 바, 라미네이션 강도를 높여 외부 충격, 덴드라이트 형성 등에 의한 전극간의 단락을 보다 효과적으로 방지할 수 있어, 안전성을 확보할 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 절연층을 유기 혼합층으로 형성하는 경우에는, 상기 절연층이 전극에서 대향 전극과 대면하는 부위에 형성된다고 하더라도, 리튬 이온의 이동이 가능한 바, 용량 감소를 방지할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0096] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 전극 조립체의 구성 요소인 전극과 분리막, 및 대향 전극의 분해 사시

도이다;

도 2는 본 발명의 또 하나의 실시예에 따른 전극 조립체의 구성 요소인 전극과 분리막, 및 대향 전극의 분해 시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0097] 이하에서는, 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0099] <제조예 1>(절연 필름)
- [0100] 절연성 테이프(Polyimide film, TAIMIDE사, TL-012, 두께: 50 μ m)를 준비하였다.
- [0102] <제조예 2>(유기층)
- [0103] 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50 $^{\circ}$ C의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 조성물을 제조하였다.
- [0105] <제조예 3>(유무기 혼합층)
- [0106] 상기 제조예 2의 고분자 용액에 BaTiO₃ 분말을 BaTiO₃/PVdFCTFE = 90/10 (중량% 비)가 되도록 첨가하여 12 시간 이상 볼밀(ball mill)법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 파쇄 및 분쇄하여 유무기 혼합 조성물을 제조하였다. 상기 BaTiO₃ 입경은 볼밀법에 사용되는 비드의 사이즈(입도) 및 볼밀법의 적용 시간에 따라 제어될 수 있으나 본 제조예에서는 약 400 nm로 분쇄하여 유무기 혼합 조성물을 제조하였다.
- [0108] <제조예 4>(SRS 분리막의 제조)
- [0109] 폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체 (PVdF-CTFE) 고분자를 아세톤에 약 5 중량% 첨가한 후, 50 $^{\circ}$ C의 온도에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다. 이 고분자 용액에 BaTiO₃ 분말을 BaTiO₃/PVdFCTFE = 90/10 (중량% 비)가 되도록 첨가하여 12 시간 이상 볼밀(ball mill)법을 이용하여 BaTiO₃ 분말을 파쇄 및 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리의 BaTiO₃ 입경은 볼밀법에 사용되는 비드의 사이즈(입도) 및 볼밀법의 적용 시간에 따라 제어될 수 있으나 본 실시예 1에서는 약 400 nm로 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법을 이용하여 두께 18 μ m 정도의 폴리에틸렌 분리막(기공도 45%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 3.5 μ m 정도로 조절하였다. 이를 60 $^{\circ}$ C에서 건조하여 활성층을 형성하였고, 기공률 측정 장치(porosimeter)로 측정한 결과, 폴리에틸렌 분리막에 코팅된 활성층 내의 기공 크기 및 기공도는 각각 0.5 μ m 및 58% 이었다.
- [0111] <실시예 1>
- [0112] 양극 활물질(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂) 95 중량%, Super-P(도전재) 2.5 중량%, 및 PVDF(결착제) 2.5 중량% 조성의 양극 합제를 용제인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조한 후, 알루미늄 집전체 상에 코팅(100 μ m)하고, 집전체의 무지부 상에 알루미늄 탭을 하나 용접하여 양극을 제조하였다.
- [0113] 구리 탭이 용접된 구리 호일(구리 집전체)를 음극으로 하였다.
- [0114] 상기 양극은 탭을 제외한 부위가 3.0 x 4.5 cm의 크기가 되도록 제조하고, 음극은 탭을 제외한 부위가 3.2 x 4.7cm의 크기가 되도록 제조하였으며, 상기 음극의 탭부 및 테두리부에 상기 제조예 1의 절연 테이프를 하기 도 1의 전극(100)과 같이 탭의 일부 및 도 2의 전극(200)과 같이 테두리부에 부착하였다.
- [0115] 상기 양극과 음극 사이에 제조예 4에서 얻은 SRS 분리막을 개재하여 전극조립체를 제조하고, 상기 전극조립체를

파우치형 케이스에 넣고 전극리드를 연결한 후, 1 M의 LiPF₆이 녹아있는 부피비 1:1의 에틸렌카보네이트(EC)와 디메틸카보네이트(DMC) 용액을 전해질로 주입한 다음, 밀봉하여 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.

- [0117] <실시예 2>
- [0118] 상기 제조예 2의 유기층을 하기 도 1의 전극(100)과 같이 음극의 탭부 및 테두리부에 도포(두께: 50 μ m)하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조하여, 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0120] <실시예 3>
- [0121] 상기 제조예 3의 유기층을 하기 도 1의 전극(100)과 같이 음극의 탭부 및 테두리부에 도포(두께: 50 μ m)하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조하여, 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0123] <실시예 4>
- [0124] 상기 제조예 1의 절연 테이프를 하기 도 2의 전극(100)과 같이 음극의 탭 전부 및 테두리부에 부착한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0126] <실시예 5>
- [0127] 상기 제조예 2의 유기층을 하기 도 2의 전극(100)과 같이 음극의 탭 전부 및 테두리부에 도포(두께: 50 μ m)하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조하여, 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0129] <실시예 6>
- [0130] 상기 제조예 3의 유기층을 하기 도 2의 전극(100)과 같이 음극의 탭 전부 및 테두리부에 도포(두께: 50 μ m)하고, 60 $^{\circ}$ C에서 건조하여, 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0132] <비교예 1>
- [0133] 음극에 절연층을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0135] <비교예 2>
- [0136] 음극의 탭부에만 제조예 1의 절연 테이프를 부착한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 리튬 프리(free) 전지를 조립하였다.
- [0138] <실험예 1>
- [0139] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 리튬 프리(free) 전지의 안전성을 확인하기 위해, 수명평가를 진행하면서 단락 발생시 나타나는 전압 강하 현상을 확인하였다.
- [0140] 수명평가는, 2.5 V ~ 4.35 V 구간에서 1.8 C로 500 사이클까지 수행하였다.
- [0141] 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	단락 발생 여부	단락시 사이클수
[0142] 실시예 1	무	-

실시예 2	무	-
실시예 3	무	-
실시예 4	무	-
실시예 5	무	-
실시예 6	무	-
비교예 1	유	50
비교예 2	유	65

[0143] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따르는 경우, 단락 발생이 이뤄지지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는, 보다 안전성이 향상된 것을 의미한다.

[0145] <실험예 2>

[0146] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 리튬 프리(free) 전지의 용량 저하 여부를 확인하기 위해, 제조된 전지들을 25℃에서 0.1C로 상한 전압을 4.3V로 각각 충전하고 다시 0.1C으로 하한 전압 2.5V까지 방전하여 용량을 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

표 2

[0147]

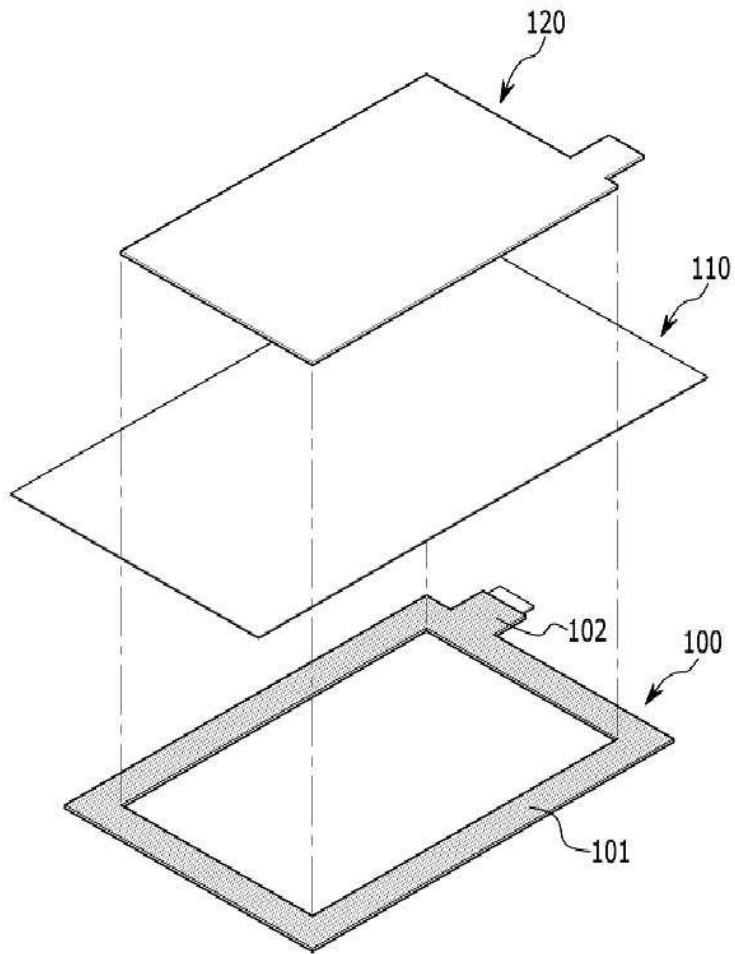
	방전용량(mAh)
실시예 1	65
실시예 2	64
실시예 3	65
실시예 4	64
실시예 5	64
실시예 6	65
비교예 1	65
비교예 2	64

[0148] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 절연층을 형성하더라도, 용량의 감소 크지 않은 것을 확인할 수 있다. 특히, 실시예 3의 유무기 혼합층을 사용하는 경우, 대향 전극과 겹치는 부위에 절연층을 형성하더라도, 절연층을 형성하지 않는 경우와 비교하여 용량이 비슷하다. 한편, 실시예 4 내지 6을 검토하면, 탭부 전체에 형성되는 경우, 용량적인 측면을 고려할 때, 유무기 혼합층으로 형성되는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0150] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면, 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

