



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0015768  
(43) 공개일자 2016년02월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 2/16 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0098455  
(22) 출원일자 2014년07월31일  
심사청구일자 2015년08월17일

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김영덕  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기  
술연구원)  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 15 항

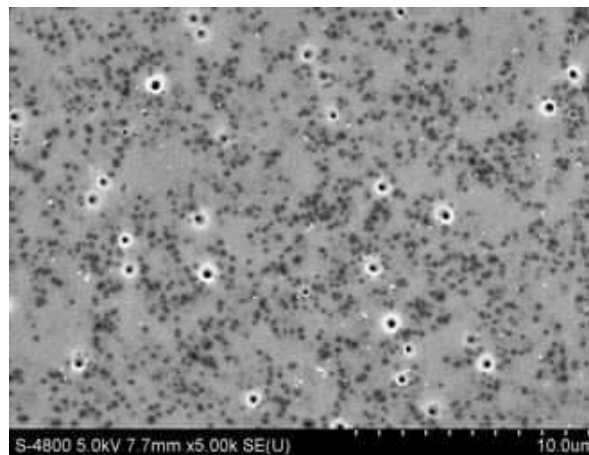
(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본 발명은 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 (S1) 다공성 고분자 기재를 마련하는 단계; (S2) 엔지니어링 플라스틱, 무기물 입자 및 상기 엔지니어링 플라스틱을 용해시키면서, 상기 무기물 입자를 분산시키는 극성용매를 포함하는 혼

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



합 용액을 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅한 후, 상기 극성용매를 건조시켜 코팅층을 형성하는 단계; 및 (S3) 불산(hydrofluoric acid)을 이용하여, 상기 코팅층에 포함된 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하여 다공성의 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

본 발명의 제조방법을 통해 제조된 세퍼레이터는 기존의 일반적인 다공성 고분자 기재와 비교하여 통기성은 크게 상승되지 않고, 엔지니어링 플라스틱으로 형성된 다공성의 코팅층을 포함함으로써 내열성이 향상된다.

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

(S1) 다공성 고분자 기재를 마련하는 단계;

(S2) 엔지니어링 플라스틱, 무기물 입자 및 상기 엔지니어링 플라스틱을 용해시키면서, 상기 무기물 입자를 분산시키는 극성용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅한 후, 상기 극성용매를 건조시켜 코팅층을 형성하는 단계; 및

(S3) 불산(hydrofluoric acid)을 이용하여, 상기 코팅층에 포함된 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하여 다공성의 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성의 코팅층에 형성된 기공은, 상기 코팅층 중 상기 무기물 입자가 이루고 있던 공간으로, 상기 무기물 입자가 추출되면서 형성되는 기공인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 (S3) 단계는, 상기 불산을 포함하는 수용액에, 상기 코팅층이 형성된 다공성 고분자 기재를 침지시켜, 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 침지는, 4 내지 8 시간 동안 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 5

제3항에 있어서,

상기 불산을 포함하는 수용액 중, 불산의 농도는 5 내지 20 중량%인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성된 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 혼합 용액은, 상기 엔지니어링 플라스틱 1 내지 50 중량%, 상기 무기물 입자 1 내지 50 중량% 및 상기 극성용매 49 내지 98 중량%로 이루어진 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

상기 엔지니어링 플라스틱은, 녹는점이 200 ℃ 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

#### 청구항 9

제1항에 있어서,

상기 엔지니어링 플라스틱은, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리카보네이트(PC), 변성 폴리페닐렌옥사이드(MPPO) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자는, SiO<sub>2</sub>인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 무기물 입자의 평균 입경은, 0.01 μm 내지 10 μm인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 극성용매는, N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(MC), 클로로포름(CF) 및 N,N-디메틸포름아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법.

#### 청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된 전기화학소자용 세퍼레이터.

#### 청구항 14

캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 제13항의 전기화학소자용 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

#### 청구항 15

제14항에 있어서,

상기 전기화학소자는, 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

### 명세서

#### 기술분야

[0001]

본 발명은 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성의 엔지니어링 플라스틱층을 포함하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

#### 배경기술

[0002]

최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기

자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 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 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0004] 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동 시 사용자에게 상해를 입혀서는 아니 된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 세퍼레이터가 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다.

[0005] 특히, 리튬 이차전지의 세퍼레이터로서 일반적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 고분자 기재는 재료적 특성과, 연신을 포함하는 제조공정상의 특성으로 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열수축 현상을 보이기 때문에 캐소드와 애노드의 전기적인 절연상태를 유지시키지 못하는 문제가 있어 왔다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 기존의 다공성 고분자 기재와 비교하여 통기성은 크게 상승시키지 않으면서, 내열성이 향상된 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법, 그로부터 제조된 세퍼레이터 및 그를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, (S1) 다공성 고분자 기재를 마련하는 단계; (S2) 엔지니어링 플라스틱, 무기물 입자 및 상기 엔지니어링 플라스틱을 용해시키면서, 상기 무기물 입자를 분산시키는 혼합 용액을 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅한 후, 상기 극성용매를 건조시켜 코팅층을 형성하는 단계; 및 (S3) 불산(hydrofluoric acid)을 이용하여, 상기 코팅층에 포함된 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하여 다공성의 코팅층을 형성하는 단계;를 포함하는 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법이 제공된다.

[0008] 이때, 상기 다공성의 코팅층에 형성된 기공은, 상기 코팅층 중 상기 무기물 입자가 이루고 있던 공간으로, 상기 무기물 입자가 추출되면서 형성되는 기공일 수 있다.

[0009] 그리고, 상기 (S3) 단계는, 상기 불산을 포함하는 수용액에, 상기 코팅층이 형성된 다공성 고분자 기재를 침지시켜, 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하는 것일 수 있다.

[0010] 이때, 상기 침지는, 4 내지 8 시간 동안 이루어질 수 있다.

[0011] 그리고, 상기 불산을 포함하는 수용액 중, 불산의 농도는 5 내지 20 중량%일 수 있다.

[0012] 한편, 상기 다공성 고분자 기재는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.

[0013] 그리고, 상기 혼합 용액은, 상기 엔지니어링 플라스틱 1 내지 50 중량%, 상기 무기물 입자 1 내지 50 중량% 및 상기 극성용매 49 내지 98 중량%로 이루어질 수 있다.

[0014] 그리고, 상기 엔지니어링 플라스틱은, 녹는점이 200℃ 이상일 수 있다.

[0015] 그리고, 상기 엔지니어링 플라스틱은, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리카보네이트(PC), 변성 폴리페닐렌옥사이드(MPP0) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [0016] 한편, 상기 무기물 입자는,  $\text{SiO}_2$ 일 수 있다.
- [0017] 그리고, 상기 무기물 입자의 평균 입경은,  $0.01\ \mu\text{m}$  내지  $10\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0018] 그리고, 상기 극성용매는, N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(MC), 클로로포름(CF) 및 N,N-디메틸포름아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0019] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 전술한 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 전기화학소자용 세퍼레이터가 제공된다.
- [0020] 그리고, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터는, 전술한 본 발명의 전기화학소자용 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.
- [0021] 이때, 상기 전기화학소자는, 리튬 이차전지일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 불산(hydrofluoric acid)을 이용하여 다공성의 고분자 코팅층을 형성하는 신규한 방법의 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법을 제공한다.
- [0023] 나아가, 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 세퍼레이터는 기존의 일반적인 다공성 고분자 기재와 비교하여 통기성은 크게 상승되지 않고, 엔지니어링 플라스틱으로 형성된 다공성의 코팅층을 포함함으로써 내열성이 향상된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0024] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 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 아니 된다.
- 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 코팅층의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 2는 도 1의 코팅층에 포함된 무기물 입자를 선택적으로 추출하여 제조된 다공성의 코팅층의 단면을 나타낸 SEM 사진이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 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.
- [0026] 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 기재된 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.
- [0027] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자용 세퍼레이터의 제조방법은 다음과 같다.
- [0028] 우선, 다공성 고분자 기재를 마련한다(S1 단계).
- [0029] 이때, 사용되는 상기 다공성 고분자 기재는, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드 및 폴리에틸렌나프탈렌으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니고, 일반적으로 전기화학소자용 세퍼레이터로 사용될 수 있는 다공성 고분자 기재가 사용될 수 있다.

- [0030] 이어서, 엔지니어링 플라스틱, 무기물 입자 및 상기 엔지니어링 플라스틱을 용해시키면서, 상기 무기물 입자를 분산시키는 극성용매를 포함하는 혼합 용액을 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 코팅한 후, 상기 극성용매를 건조시켜 코팅층을 형성한다(S2 단계).
- [0031] 여기서, 상기 엔지니어링 플라스틱은, 고내열성의 성질을 갖는 것으로서, 녹는점이 200 ℃ 이상일 수 있다.
- [0032] 그리고, 상기 엔지니어링 플라스틱은, 상기 극성용매에 용해되는 것이지만 하면 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드이미드(PAI), 폴리아미드(PA), 폴리아세탈(POM), 폴리카보네이트(PC), 변성 폴리페닐렌옥사이드(MPPO) 및 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 것이 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 폴리에테르이미드(PEI), 폴리아미드이미드(PAI) 등이 사용될 수 있다.
- [0033] 한편, 상기 무기물 입자는, 상기 극성용매에 의해 잘 분산되고, 추후 불산(hydrofluoric acid)에 의해 선택적으로 추출될 수 있는 것이라면 한정되지 않지만, 바람직하게는 SiO<sub>2</sub> 등이 사용될 수 있다.
- [0034] 그리고, 상기 무기물 입자의 평균 입경은, 0.01 μm 내지 10 μm일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 수치범위를 만족하게 되면, 추후 다공성의 코팅층에 형성되는 기공의 크기를 적절한 범위가 되도록 형성할 수 있고, 전기화학소자용 세퍼레이터로서의 적절한 통기성을 가질 수 있다.
- [0035] 그리고, 상기 극성용매는, 상기 엔지니어링 플라스틱을 용해시키면서, 동시에 상기 무기물 입자를 잘 분산시킬 수 있으며, 추후 쉽게 건조되어 증발할 수 있는 것이라면 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 메틸렌클로라이드(MC), 클로로포름(CF) 및 N,N-디메틸포름아마이드로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [0036] 이때, 상기 극성용매는 코팅층을 형성하는 도중에 건조되어 증발하는데, 이때의 건조 조건은 제한되는 것은 아니지만, 60 내지 80 ℃ 정도에서 건조될 수 있다.
- [0037] 한편, 상기 혼합 용액은, 상기 엔지니어링 플라스틱 1 내지 50 중량%, 상기 무기물 입자 1 내지 50 중량% 및 상기 극성용매 49 내지 98 중량%로 이루어질 수 있다. 이러한 함량 범위를 만족함으로써, 적절한 점도의 혼합 용액이 제조되며, 그로 인해 안정적으로 상기 코팅층을 형성할 수 있다.
- [0038] 이어서, 불산(hydrofluoric acid)을 이용하여, 상기 코팅층에 포함된 상기 무기물 입자를 선택적으로 추출하여 다공성의 코팅층을 형성한다(S3 단계).
- [0039] 여기서, 상기 (S3) 단계는, 상기 불산을 포함하는 수용액에, 상기 코팅층이 형성된 다공성 고분자 기재를 침지시켜, 상기 무기물 입자만을 선택적으로 추출함으로써 다공성의 코팅층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0040] 이때, 침지시간은 4 내지 8 시간, 바람직하게는 6 시간 정도일 수 있고, 상기 불산을 포함하는 수용액 중, 불산의 농도는 5 내지 20 중량%일 수 있다. 이러한 조건을 만족함으로써, 상기 코팅층에 분산되어 있는 무기물 입자를 적절히 추출하여 제거할 수 있다.
- [0041] 한편, 상기 다공성의 코팅층에 형성된 기공은, 상기 코팅층 중 상기 무기물 입자가 이루고 있던 공간으로, 상기 무기물 입자가 추출되면서 형성되는 기공일 수 있는데, 상기 기공의 크기는 무기물 입자의 사이즈에 따라 적절히 조절할 수 있으며, 상기 기공의 분포 또한 무기물 입자의 분포에 의존되어 형성될 수 있다. 즉, 상기 다공성의 코팅층은, 무기물 입자가 불산에 의해 제거됨으로써 엔지니어링 플라스틱만으로 형성될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 제조방법을 통해 제조된 세퍼레이터는, 기존의 일반적인 다공성 고분자 기재와 비교하여 통기성은 크게 상승되지 않고, 엔지니어링 플라스틱으로 형성된 다공성의 코팅층을 포함함으로써 세퍼레이터의 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 한편, 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 것으로서, 상기 세퍼레이터는, 전술한 본 발명의 세퍼레이터인 것을 특징으로 한다.
- [0044] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 커패시터 소자와 같은 커패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

- [0045] 그리고, 상기 캐소드는 캐소드 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 캐소드층이 집전체의 일면 또는 양면에 담지된 구조를 갖는다.
- [0046] 상기 캐소드 활물질로는 리튬 함유 산화물을 포함할 수 있으며, 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있다. 예를 들면  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ),  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 1$ ,  $0 < b < 1$ ,  $0 < c < 1$ ,  $a+b+c=1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < y < 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 \leq y < 1$ ),  $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < a < 2$ ,  $0 < b < 2$ ,  $0 < c < 2$ ,  $a+b+c=2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ,  $0 < z < 2$ ),  $\text{Li}_x\text{CoPO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ ) 및  $\text{Li}_x\text{FePO}_4$  ( $0.5 < x < 1.3$ )로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으며, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [0047] 상기 도전재로서는 전기화학소자에서 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 물질이면 특별한 제한이 없다. 일반적으로 카본블랙(carbon black), 흑연, 탄소섬유, 카본 나노튜브, 금속분말, 도전성 금속산화물, 유기 도전재 등을 사용할 수 있고, 현재 도전재로 시판되고 있는 상품으로는 아세틸렌 블랙계열 (셰브론 케미컬 컴퍼니 (Chevron Chemical Company) 또는 걸프 오일 컴퍼니 (Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙 (Ketjen Black) EC 계열(아르막 컴퍼니 (Armac Company) 제품), 볼칸 (Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼 P (엠엠엠(MMM)사 제품) 등이 있다. 예를 들면 아세틸렌블랙, 카본블랙, 흑연 등을 들 수 있다.
- [0048] 상기 애노드는 애노드 활물질 및 바인더를 포함하는 애노드층이 집전체의 일면 또는 양면에 담지된 구조를 갖는다.
- [0049] 상기 애노드 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0050] 구체적으로는 상기 탄소재로는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [0051] 상기 금속 화합물로는 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, Ba 등의 금속 원소를 1종 이상 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 단체, 합금, 산화물( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  등), 질화물, 황화물, 붕화물, 리튬과의 합금 등, 어떤 형태로도 사용할 수 있지만, 단체, 합금, 산화물, 리튬과의 합금은 고용량화될 수 있다. 그 중에서도, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유할 수 있고, Si 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 전지를 더 고용량화할 수 있다.
- [0052] 상기 캐소드 및 상기 애노드에 사용되는 바인더는 캐소드 활물질 및 애노드 활물질을 집전체에 유지시키고, 또 활물질들 사이를 이어주는 기능을 갖는 것으로서, 통상적으로 사용되는 바인더가 제한 없이 사용될 수 있다.
- [0053] 예를 들면, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리메틸 메타크릴레이트 (polymethyl methacrylate), 스티렌-부타디엔 고무 (SBR, styrene butadiene rubber), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (CMC, carboxyl methyl cellulose) 등의 다양한 종류의 바인더가 사용될 수 있다.
- [0054] 상기 캐소드 및 상기 애노드에 사용되는 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 구체적으로 캐소드용 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드용 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다. 또한, 상기 집전체는 상기 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있다.
- [0055] 상기 캐소드 및 애노드는, 활물질, 도전재, 바인더, 고비점 용제를 이용해 혼련하여 전극 합제로 한 후, 이 합제를 집전체의 동박 등에 도포하여, 건조, 가압 성형한 후, 50 °C 내지 250 °C 정도의 온도로 2시간 정도 진공하에서 가열 처리함으로써 각각 제조될 수 있다.

- [0056] 또한, 상기 캐소드의 전극층의 두께(집전체 한 면당)는 30 내지 120  $\mu\text{m}$ , 또는 50 내지 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 애노드의 전극층의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 또는 3 내지 70  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 캐소드 및 상기 애노드가 이러한 두께 범위를 만족하는 경우, 전극 재료층에서의 활물질량이 충분히 확보되어, 전지 용량이 작아지는 것을 방지할 수 있고, 사이클 특성이나 레이트 특성이 개선될 수 있다.
- [0057] 한편, 상기 비수 전해액은 전해질 염과 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0058] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0059] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0062] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 유기용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 그리고 상기 유기용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0065] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.
- [0066] 그리고, 전기화학소자의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0067] 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.

[0068]

## 실시예

[0069]

엔지니어링 플라스틱으로서 폴리아미드이미드(PAI) 10 중량%, 무기물 입자로서  $\text{SiO}_2$  5 중량%, 상기 폴리아미드이미드를 용해시키면서, 상기 무기물 입자를 분산시키는 극성용매로서 N,N-디메틸아세트아마이드(DMAc) 85 중량%로 구성된 혼합 용액을 제조하였다.

[0070]

이어서, 상기 혼합 용액을 폴리에틸렌의 다공성 고분자 기재의 일면에 코팅한 후, 이를 80 °C의 온도에서 건조시켜 상기 극성용매를 제거함으로써 코팅층을 형성하였다.

[0071]

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 형성된 코팅층의 단면을 보여준다. 도 1을 참조하면, 코팅층의 표면에 기공이 형성되어 있지 않음을 알 수 있다.

[0072]

이어서, 불산의 농도가 10 중량% 정도인 불산 수용액에 상기 코팅층이 형성된 폴리에틸렌의 다공성 고분자 기재를 약 6 시간 정도 침지시켜 상기 코팅층에 포함되어 있던 무기물 입자들만 선택적으로 제거함으로써 다공성의 코팅층이 형성된 다공성 고분자 기재를 수득하였다.

[0073]

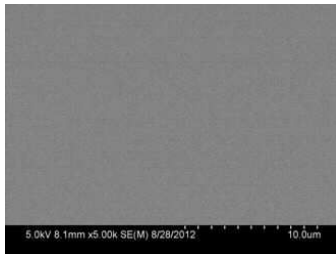
도 2는 상기 침지가 실시된 후의 코팅층의 단면을 보여준다. 도 2를 참조하면,  $\text{SiO}_2$  입자들이 선택적으로 추출되어 제거됨으로써, 그 제거된 자리에 기공이 형성되었음을 알 수 있다.

[0074]

이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

## 도면

### 도면1



### 도면2

