



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0107463  
(43) 공개일자 2022년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 50/30 (2021.01) H01M 50/105 (2021.01)  
H01M 50/392 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 50/394 (2021.01)  
H01M 50/105 (2021.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0010123  
(22) 출원일자 2021년01월25일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
에스케이온 주식회사  
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)  
(72) 발명자  
문기현  
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션  
이종혁  
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션  
(74) 대리인  
특허법인 플러스

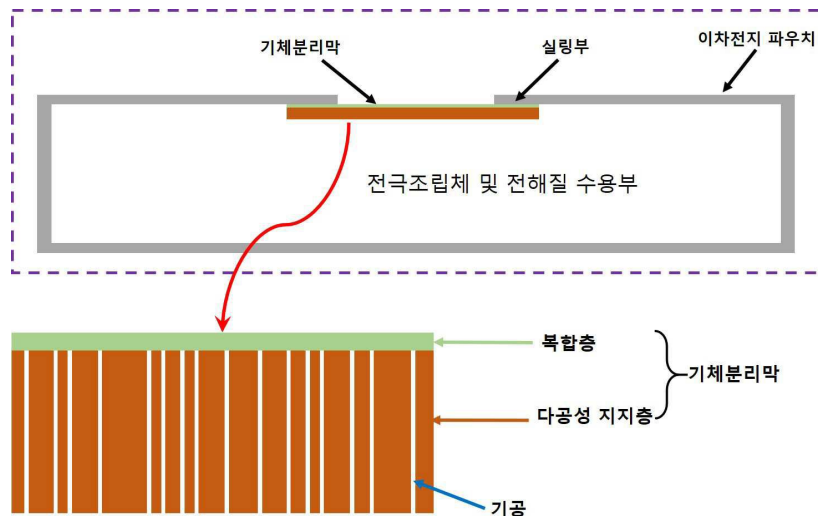
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 파우치형 이차전지, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 파우치형 이차전지

(57) 요약

본 발명은 파우치형 이차전지, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 파우치형 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 전극 조립체가 내장된 파우치형 이차전지로서, 상기 파우치는 개구부를 가지고, 상기 개구부의 일면 또는 양면을 다공성 기재와 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에, 은 입자 또는 은 염이 분산된 고분자를 포함하는 복합층이 적층된 기체분리막으로 실링된 것인 파우치형 이차전지, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 파우치형 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 50/392** (2021.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

파우치 내부에 전극 조립체가 수납된 파우치형 이차전지로서,  
상기 파우치는 하나 또는 둘 이상의 개구부를 가지고,  
상기 개구부의 일측면 또는 양측면은 기체분리막으로 실링되어 있고,  
상기 기체분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 것인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 복합층은 폴리이미드계, 폴리비닐리덴플로라이드계, 폴리비닐알콜계, 폴리스티렌계, 폴리아미드계, 폴리비닐피롤리돈계, 폴리에틸렌옥사이드계, 폴리옥사졸렌계에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 공중합체 또는 고분자 전해액인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 복합층은 두께가 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 다공성 기재는 두께가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 복합층은 다공성 기재의 표면에 형성된 것인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 6

제1항에 있어서  
상기 복합층은 다공성 기재의 표면 및 다공성 기재의 기공 내부에 함침되어 형성된 것인 파우치형 이차전지.

#### 청구항 7

파우치형 이차전지의 제조방법으로서,  
파우치의 표면에 하나 또는 둘 이상의 개구부를 형성하는 단계;  
상기 개구부의 일측면 또는 양측면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 기체분리막으로 실링하는 단계; 및  
상기 파우치 내부에 전극 조립체를 수용하는 단계;  
를 포함하는 파우치형 이차전지의 제조방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서  
상기 개구부를 형성하는 단계 이전에 전극 조립체를 수용하는 수용부를 형성하는 단계를 더 포함하는 것인 파우

치형 이차전지의 제조방법.

## 청구항 9

제7항에 있어서

상기 복합층이 형성된 기체분리막은, 다공성 기재의 일면 또는 양면의 표면 상에 은계 입자가 분산된 복합조성물을 코팅 및 건조하여 복합층을 형성하는 것인 파우치형 이차전지의 제조방법.

## 청구항 10

상기 제9항에 있어서,

상기 코팅 및 건조하기 전에 다공성 지지체를 복합조성물에 침지하는 단계를 더 포함하는 것인 파우치형 이차전지 제조방법.

## 청구항 11

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 파우치형 이차전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 파우치형 이차전지, 이의 제조방법 및 이로부터 제조된 파우치형 이차전지에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근 광범위하게 사용되는 이차전지는 형상에 따라 원통형, 각형, 파우치형 등으로 구분할 수 있다. 그 중에서도 높은 집적도로 적층될 수 있고 중량당 에너지 밀도가 높으며 저렴하고 변형이 용이한 파우치형이 많은 관심을 모으고 있다.

[0003] 파우치형 전지셀은 전지케이스가 라미네이트 시트로 이루어진 전지셀을 의미하며, 상기 전지케이스 내부에 전극조립체가 내장되는 구조이다.

[0004] 일반적으로 외피가 유연한 파우치형 전지의 주요 연구 과제 중의 하나는 안전성을 향상시키는 것이다. 리튬 이차전지는 제조공정 중에서도 화성공정(FORMATION)의 정해진 온도와 습도에서 일정 시간 보관하는 에이징(aging)공정과 충전 및 방전을 반복하는 과정 등에서 발생하는 가스나, 전지의 사용 과정에서 발생한 다량의 가스에 의해 전지의 내압이 일정 수준 이상 증가함에 따라 실링부위가 탈리되거나, 내부 압력 상승 시에 파우치가 부풀다가 실링부에서 뎀팅(venting)뎀팅되거나, 파우치의 변형 등에 의하여, 전지셀의 기능상실이나 전지의 폭발이 초래될 수 있는 문제가 있다.

[0005] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 종래에는 전지의 외포장재(파우치)에 가스 배출기능이 있는 밸브를 설치하는 기술이 개시되었으나, 단위 부피당 무게가 증가하여, 고중량화가 되고, 에너지 밀도를 감소시키는 단점이 있다. 또한, 전지의 제조공정 중, 화성 공정에서 발생하는 다량의 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 올레핀 가스를 선택적으로 배출시킬 수 없고, 전해액이 누출되거나, 전해액에 대하여 안정성이 떨어지는 문제점이 있다.

[0006] 따라서 리튬 이차전지의 초기 화성 공정에서의 발생하는 다량의 에틸렌이나 프로필렌과 같은 올레핀 가스를 선택적으로 제거할 수 있으며, 외부의 수분, 산소 등과 같은 가스를 투과시키지 않으며, 전해액을 누출하지 않으면서도 전해액에 대한 안정성이 뛰어난 새로운 파우치형 이차전지의 개발이 요구되는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2013-0012665호(2013.02.05.)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 일 과제는 초기 화성 공정 및 전지의 사용에서 발생하는 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 올레핀 가스를 선택적으로 배출하여, 이차전지 파우치의 실링부의 이격이나 뱅팅(venting) 및, 변형 등의 문제를 해결하고, 전지셀의 기능을 유지하며 사용자의 안전을 확보하는 것이다.
- [0009] 보다 구체적으로 전지 내부에서 발생하는 에틸렌, 프로필렌 등과 올레핀 가스를 지속적으로 외부로 배출하고, 외부의 산소, 수분 외 가스 등이 전지 파우치 내부로 투과되는 것을 차단할 수 있는 파우치형 이차전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다. 더욱이 파우치 내부의 전해액의 누출을 억제하고, 전해액에 대하여 안정성이 높은 파우치를 포함하는 이차전지를 제공하여, 종래의 파우치형 이차전지에 비하여, 더욱 경량화되고, 팩킹(packing) 밀도를 높일 수 있어, 고출력 대용량화가 용이한 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 일 과제는 이차전지 파우치의 일부분을 제거한 개구부의 일면 또는 양면 상에, 기체분리막이 실링된 이차전지 파우치를 제공하는 것으로, 상기 기체분리막은 다공성 지지층의 일면 또는 양면에, 은 입자 또는 은 염이 분산된 고분자를 포함하는 복합층이 적층된 것으로, 올레핀 기체를 선택적/지속적으로 배출 및 외부의 수분과 산소를 차단하고, 전해액에도 안정하여, 이러한 이차전지 파우치를 적용함으로써 수명 및 작동 안정성이 향상된 파우치형 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상술한 과제를 해결하기 위한 본 발명의 파우치형 이차전지는, 파우치 내부에 전극 조립체가 수납된 파우치형 이차전지로서, 상기 파우치는 하나 또는 둘 이상의 개구부를 가지고, 상기 개구부의 일측면 또는 양측면은 기체 분리막으로 실링되어 있고, 상기 기체분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 것을 특징으로 한다.
- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 있어, 상기 복합층은 폴리이미드계, 폴리비닐리덴플로라이드계, 폴리비닐알콜계, 폴리스티렌계, 폴리아미드계, 폴리비닐피롤리돈계, 폴리에틸렌옥사이드계, 폴리옥사졸론계 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 공중합체 또는 고분자 전해액인 것일 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 있어, 상기 복합층은 두께가 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 있어, 상기 다공성 기재는 두께가 10 내지 200  $\mu\text{m}$ 인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 있어, 상기 복합층은 다공성 기재의 표면에 형성된 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 있어, 상기 복합층은 다공성 기재의 표면 및 다공성 기재의 기공 내부에 함침되어 형성된 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명은 상술한 파우치형 이차전지의 제조방법을 포함한다.
- [0018] 본 발명에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법은, 파우치의 표면에 하나 또는 둘 이상의 개구부를 형성하는 단계; 상기 개구부의 일측면 또는 양측면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 기체분리막으로 실링하는 단계; 및 상기 파우치 내부에 전극 조립체를 수용하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법에 있어, 상기 개구부를 형성하는 단계 이전에 전극 조립체를 수용하는 수용부를 형성하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법에 있어, 상기 복합층이 형성된 기체분리막은, 다공성 기재의 일면 또는 양면의 표면 상에 은계 입자가 분산된 복합조성물을 코팅 및 건조하여 복합층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법에 있어, 상기 코팅 및 건조하기 전에 다공성 지지체를 복합조성물에 침지하는 단계를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 본 발명은 상술한 파우치형 이차전지의 제조방법으로 제조된 파우치형 이차전지를 포함한다.

## 발명의 효과

- [0023] 본 발명의 파우치형 이차전지는, 이차전지 파우치의 일부분을 제거한 개구부를 가지며, 상기 개구부의 일측면 또는 양측면 상에 기체분리막이 실링된 이차전지 파우치 내부에 전극조립체가 수용된 것으로, 상기 기체분리막은 다공성 지지층의 일면 또는 양면에 은 입자 또는 은 염이 분산된 고분자를 포함하는 복합층이 형성되어 적층 구조를 가지는 것이다.
- [0024] 상기 본 발명의 복합층이 형성된 기체분리막을 파우치의 개구부의 일측면 또는 양측면에 형성하여 파우치의 내부가 외부와 차단되도록 실링함으로써, 종래에 비하여 향상된 외부 수분과 산소의 차단 효과를 가질 뿐만 아니라, 특히, 전지의 화성 공정 및 전지의 작동 중 발생하는 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 올레핀 가스를 선택적으로 외부로 배출함으로써, 이차전지 파우치의 변형 및 실링부의 기체분리막이 이탈하거나 또는 내부 압력 상승 시에 파우치가 부풀다가 실링부에서 뎀팅(venting) 되면서 파우치 내부의 가스를 방출하게되는 문제를 억제하고, 이차전지의 수명, 작동 및 사용 안정성이 향상되는 효과를 가진다.
- [0025] 더욱이, 전지의 변형에 따라, 내부의 전지셀의 기능이 저하되거나, 안정성이 떨어져, 폭발과 같은 위험을 차단함으로써, 사용자의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0026] 또한, 본 발명의 파우치형 이차전지의 개구부의 일측면 또는 양측면 상에 직접적으로 실링되어 위치하는 기체분리막은 전해액에 용해되지 않는 것으로서, 전해액 차단 효과가 뛰어나, 전해액의 누출(누수)을 방지하고, 기계적 강도가 우수하여, 전지의 내구성을 더욱 향상시킬 수 있는 효과를 가진다.
- [0027] 더욱이, 본 발명에 따른 파우치형 이차전지는 얇은 막의 기체분리막을 파우치의 개구부의 표면에 실링한 것이므로, 이차전지 파우치의 전체적인 두께, 크기, 중량의 증가가 되지 않아, 동일 부피 대비 우수한 패킹밀도를 구현할 수 있어 고용량을 가짐에도 경량화가 가능한 전지를 구현할 수 있는 효과를 가진다.

## 도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 개략적인 모식도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 이차전지 파우치의 에틸렌/에탄 혼합가스에 대한 선택적 투과도(Separator factor)를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 이차전지 파우치의 기체 배출 성능을 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에서 사용한 Gas permeation cell의 모식도를 나타낸 것이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명에서 사용되는 용어들은 달리 정의되지 않는 한, 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 또한 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0030] 본 발명의 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.
- [0031] 본 발명을 기술하는 명세서 전반에 걸쳐, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0033] 본 발명의 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 많은 연구를 한 결과, 다공성 지지층 상에 은 입자 또는 은 염에서 선택되는 어느 하나 이상의 은계 물질 및 고분자 중합체를 포함하여 형성되는 복합층이 적층된 구조를 가지는 기체분리막으로, 개구부가 형성된 파우치의 개구부의 일측면 또는 양측면을 실링하고, 내부에 전극조립체를 수용함으로써, 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 올레핀 가스에 대한 선택적이고 지속적인 배출이 가능하고, 외부의 산소 및 수분의 차단 성능이 뛰어나며, 전해액에 대한 안정성이 뛰어나, 우수한 전지 수명 및 작동 안정성을 구현할 수 있는 파우치형 이차전지를 발견하여 본 발명을 완성하였다.
- [0034] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지는 얇은 두께 구현에 적합하고, 경량화가 가능하여, 동일 부피 대비 고용량화를 가지는 전지를 용이하게 구현할 수 있다. 또한, 전지의 화성 공정 및 작동 중 발생하는 올레핀

가스의 지속적이 배출이 가능하여, 실링부의 밴딩 등과 같은 파우치 외면의 변형이 억제되어 전지의 안정성 및 장기 내구성이 향상되는 우수한 효과를 나타낸다.

[0035] 더욱이, 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지는 기계적 내구성이 우수하고, 전해액에 대한 안정성이 뛰어나, 전지의 안정성이 더욱 향상됨으로써, 폭발 등과 같은 사고로부터 사용자의 안전을 확보할 수 있는 놀라운 효과를 가진다.

[0036] 이하는 본 발명의 각 구성에 대하여 도면을 참고하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지는, 파우치의 일부분을 제거한 개구부의 일측면 또는 양측면을 기체분리막으로 실링한 것으로서, 기체 분리막은 다공성 지지층 및 상기 다공성 지지층의 일면 또는 양면에 은 입자 또는 은 염이 분산되어 포함된 고분자중합체로 형성되는 복합층이 적층된 것이다. 이 때, 상기 기체분리막은, 개구부를 덮는 형태로, 실링되는 것일 수 있다.

[0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 파우치는 에틸렌, 프로필렌 등과 같은 올레핀 가스에 대하여 선택적으로 투과성이 우수하고, 또한 이들 올레핀 가스의 축적없이 지속적으로 파우치 내부에서 외부로 배출이 가능하고, 외부의 산소, 이산화탄소, 질소 및 수분 등의 침투 차단 성능이 뛰어나며, 전해액에 대한 안정성이 뛰어나, 우수한 전지 수명, 작동 안정성 및 사용 안전성을 구현할 수 있는 효과를 가진다.

[0040] 또한, 우수한 내구성 및 경량화로 이차전지 동일 부피 대비 파우치형 배터리셀의 적층체인 셀 모듈의 패키징밀도가 증가하고, 고용량화 및 경량화가 가능한 이차전지를 제조할 수 있고, 대용량을 요구하는 전자기기 또는 전기차 등의 적용에 더욱 바람직할 수 있다.

[0042] 이하에서, 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지는, 파우치 내부에 전극 조립체가 수납된 파우치형 이차전지로서, 상기 파우치는 하나 또는 둘 이상의 개구부를 가지고, 상기 개구부의 일측면 또는 양측면은 기체분리막으로 실링되어 있고, 상기 기체분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 것일 수 있다.

[0043] 상기 파우치는 파우치의 일부분이 제거된 개구부를 가지며, 상기 개구부는 이차전지 파우치의 내부와 외부가 연통되는 구조를 가지는 것이면 그 형상은 제한되지 않으나, 일 예로, 구형, 사각형, 삼각형, 다각형 및 이들이 여러 개 나열된 형태를 가지는 것일 수 있다.

[0044] 상기 파우치의 재질은 공지된 전지의 외포장재로 사용되는 것이면 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 구체적인 일 예로는 금속(또는 금속 포일), 금속층(또는 금속 포일)과 이를 덮는 합성 수지층의 다층막 등에서 선택되는 것으로 형성된 것일 수 있고, 내부에 전극 조립체 및 전해액을 수용할 수 있는 수용부를 가지는 형태로 성형된 것일 수 있다.

[0045] 상기 파우치는, 내부에 전극조립체를 수용할 수 있는 수용부를 구비할 수 있으며, 수용되는 전극조립체는 공지된 전극조립체면 제한되지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로는 긴 시트형 양극 및 음극 사이에 분리막이 개재된 후에 감기는 구조를 가지는 젤리 롤형 전극조립체, 직사각형 양극 및 음극이 분리막을 개재한 상태에서 적층되는 구조의 단위 셀로 이루어진 스택형 전극조립체, 상기 단위 셀이 긴 분리 필름에 의해 감기는 스택-폴딩형 전극조립체, 또는 상기 단위 셀이 분리막을 개재한 상태에서 적층되어 상호 사이에 부착되는 래미네이션-스택형 전극조립체 등으로 이루어지는 군에서 선택되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 기체분리막은 이차전지 파우치 내부에서 발생하는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀 가스는 외부로 지속적으로 배출하고, 외부의 산소, 질소, 이산화탄소, 수분 등의 가스는 이차전지 파우치 내부로 유입을 차단하는 역할을 하며, 이차전지 파우치 내부의 전해액에 불용성이며, 전해액이 외부로 누출되지 않는 기능을 가진다.

[0046] 보다 구체적으로, 기체분리막은 이차전지 파우치의 개구부의 일측면 또는 양측면 상에 실링되는 것일 수 있는데, 이때, 기체분리막은 파우치의 외부 쪽 개구부 면에 위치하여 실링되는 것일 수 있고, 전극조립체가 위치하는 파우치의 내부 면에 위치하여 실링되는 것일 수 있으며, 파우치의 내외부 개구부 양면에 위치하는 것일 수도 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이때, 기체분리막은 개구부를 덮어, 파우치형 이차전지의 내부와 외

부가 차단되는 형태로 실링되는 것을 의미한다.

- [0047] 상기 기체분리막은 다공성 기재 일면 또는 양면의 표면상에 은계 입자를 포함하는 복합층이 적층된 형태일 수 있고, 상기 은계 입자는 은 입자 또는 은 염에서 선택되는 어느 하나 이상의 것일 수 있다..
- [0048] 상기 다공성 기재는 통기성을 가지는 내부에 기공을 가지는 필름, 시트 등의 형태로서, 기공의 크기는 제한되지는 않으나, 예를 들면 1 nm 내지 500 nm일 수 있지만 본 발명이 목적으로 하는 에틸렌이나 프로필렌 등의 올레핀 가스를 선택적으로 투과하여 배출할 수 있는 기능을 가지는 것이라면 그 기공의 크기를 한정하는 것은 아니다.
- [0049] 상기 다공성 기재의 두께는 1 내지 300  $\mu\text{m}$ , 구체적으로는 10  $\mu\text{m}$  내지 200  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로는 10  $\mu\text{m}$  내지 100  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0050] 상기 다공성 기재를 형성하는 재료로는 기계적 특성이 우수하고, 전해액에 불용성을 가지는 소재이면 제한되는 것은 아니나, 일 예들을 들어본다면 비제한적으로 폴리설펜, 폴리에테르설펜, 폴리카보네이트, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리메틸클로라이드 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물로 형성된 것일 수 있다. 바람직하게는 폴리설펜으로 형성된 다공성 기재를 사용할 수 있는데, 제조되는 파우치의 기계적 내구성 및 전해액에 대한 안정성이 더욱 향상되어 바람직할 수 있다.
- [0051] 상기 은 입자 또는 은 염이 분산된 고분자를 포함하는 복합층은, 상기 다공성 기재의 표면에 형성되는 제1 양태, 상기 다공성 기재의 표면 및 다공성 기재의 기공 내부에 함침되어 형성되는 제2 양태를 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 상기 제1 양태의 경우, 복합층의 두께는 100 nm 내지 50  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로는 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있지만 본 발명의 목적을 달성하는 의미에서는 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0053] 상기 제2 양태의 경우, 다공성 기재의 기공 내부에 함침된 복합층은, 다공성 기재의 기공의 표면에만 코팅되어 형성될 수도 있고, 기공의 내부를 모두 침지되어 기공 내부가 복합층으로 폐쇄된 형태일 수도 있다. 이 때, 다공성 기재의 표면에 형성된 복합층의 두께는 100 nm 내지 50  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로는 0.1  $\mu\text{m}$  내지 20  $\mu\text{m}$ , 보다 구체적으로는 1  $\mu\text{m}$  내지 10  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0054] 상기 제2 양태의 경우, 형성된 복합층의 표면적이 증가하여, 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀 가스의 투과도가 더욱 향상될 수 있어 더욱 바람직하다.
- [0055] 상기 은 입자 또는 은 염에서 선택되는 어느 하나 이상의 은 물질이 분산된 고분자를 포함하는 복합층을 형성하는 고분자로는 폴리이미드계, 폴리비닐리덴플루오라이드계, 폴리비닐알콜계, 폴리스티렌계, 폴리아미드계, 폴리비닐피롤리돈계, 폴리에틸렌옥사이드계, 폴리옥사졸린계에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 공중합체 또는 고분자 전해질일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 은 입자는 구체적으로는 은 나노입자일 수 있고, 입자의 크기는 제한되는 것은 아니나, 구체적으로 0.1 내지 100 nm일 수 있다
- [0056] 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지의 제조방법은, 파우치의 표면에 하나 또는 둘 이상의 개구부를 형성하는 단계; 상기 개구부의 일측면 또는 양측면에 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 기체분리막으로 실링하는 단계; 및 상기 파우치 내부에 전극 조립체를 수용하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0058] 상기 파우치의 표면에 하나 또는 둘 이상의 개구부를 형성하는 단계에서, 상기 파우치는 상술한 것과 동일한 것을 사용할 수 있고, 상기 개구부는 이차전지 파우치의 일부분이 제거되어, 파우치의 내부와 외부가 연통된 구조를 가지는 것을 의미한다. 이 때, 파우치의 내부라함은, 전극조립체 및 전해액이 수용되는 부분을 의미하는 것이고, 파우치의 외부라함은 파우치의 외표면이 위치하는 부분을 의미한다.
- [0059] 상기 개구부를 형성하는 방법으로는 제한되지 않으나, 일 예로 펀칭기 등의 천공장치를 이용하여, 구멍을 뚫는 방법, 레이저, 커터 등과 같은 절단장치를 이용하여, 절단하는 방법 등이 있을 수 있고, 절단의 모양으로는 제한되지 않으나, 다각형, 선형, 격자형 등이 있을 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0060] 상술한 개구부를 형성하는 단계 이전에, 전극조립체를 수용하는 수용부를 형성하는 단계를 더 포함할 수 있고, 상기 수용부를 형성하는 방법으로는 공지된 방법이면 제한되지 않고 사용할 수 있다.

- [0061] 상기 개구부를 기체분리막으로 실링하는 단계에서, 상기 기체분리막은 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 것일 수 있고, 바람직한 일 실시예로서, 다공성 기재의 일면 또는 양면의 표면 상에 은계 입자가 분산된 복합조성물을 코팅 및 건조하여, 복합층을 형성함으로써 제조되는 것일 수 있다.
- [0062] 상기 복합조성물은 은 염 또는 은 입자, 고분자 및 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0063] 상기 은 염은 은 이온( $\text{Ag}^+$ )를 포함하는 염(silver salt)의 형태를 가지는 것이면 제한되지 않고 사용될 수 있으나, 구체적으로  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgBF}_4$ ,  $\text{AgCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{AgClO}_4$ ,  $\text{AgPF}_6$  및  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘일 수 있다.
- [0064] 상기 고분자는 앞서 상술한 고분자와 동일한 것을 사용할 수 있으며, 용매로는 상기 은 염 및 고분자를 용해시킬 수 있는 용매이면 제한되지 않고 사용할 수 있으나, 비제한적인 예로서, 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올, 메틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이들은 단독으로 또는 2종 이상 혼합되어 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 복합조성물에서 은 염과 고분자의 함량은 고분자의 반복단위(repeating unit)에 대하여, 은 염이 1 : 0.2 내지 1 : 1.2 몰비로 포함되는 것일 수 있고, 바람직하게는 1 : 0.9 내지 1 : 1.1 몰비로 포함되는 것일 수 있다. 상기 복합조성물은 상온 내지 60 °C의 온도에서 12 내지 36 시간 동안 혼합하여, 은 이온의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0066] 상기 복합조성물은 은 나노입자를 포함하는 복합층을 형성하고자 하는 경우, 분산 용매로는 특별히 한정하는 것은 아니며, 에스테르계, 에테르계, 알콜계, 케톤계, 탄화수소계 등 다양한 분산매를 사용할 수 있으며, 바람직하게는 은 염을 환원시킬 수 있는 에탄올을 사용할 수 있고, 전자수용체를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 전자수용체는 구체적으로 Tetracyanoquinodimethane (TCNQ), p-benzoquinone (p-BQ), Dinitrobenzene (DNB), Dinitrotoluene(DNT) 등에서 선택되는 어느 하나 이상인 것일 수 있고, 상기 전자수용체를 더 포함함으로써, 은 염이 효과적으로 환원되어 형성된 은 나노입자나 상기 은나노입자의 표면에 전자수용체가 위치하게 되면서, 올레핀 가스의 선택적 투과도가 더욱 상승되어 바람직하다. 상기 전자수용체를 더 포함하는 경우, 혼합을 충분히 하는 것이 좋다. 혼합단계에서는 예를 들면, 60 °C 이상의 온도에서 1시간 이상, 종계는 5시간 이상, 예를 들면 5시간 내지 48 시간 동안 혼합하는 과정을 더 포함할 수 있다.
- [0068] 상기 복합층이 형성된 기체분리막은 상기 복합조성물을 다공성 기재의 일면 또는 양면 상에 코팅 및 건조하여 형성하는 것일 수 있고, 상기 다공성 기재는 상술한 다공성 기재와 동일한 물질을 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 다공성 기재 상에 복합조성물을 코팅하는 방법으로는, 제한되지 않으나, 바(bar) 코팅, 블레이드(blade) 코팅, 딥(dip)코팅, 다이(die)코팅, 그라비아 (gravure)코팅, 콤마(comma) 코팅, 슬릿 slit 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [0070] 이때, 상술한 복합층의 제2 양태를 구현하기 위해서는 복합조성물을 표면에 코팅하기 이전, 상기 복합조성물을 5 내지 100 배 희석한 희석 조성물을 제조한 뒤, 먼저 침지한 후, 건조하여, 다공성 기재의 표면에 복합조성물을 코팅하여 구현할 수 있다. 상기 다공성 기재의 내부 기공의 표면에만 복합층을 형성하거나 또는 내부 기공 전체를 복합층으로 형성하는 것은 침지 시간 및 희석 조성물의 농도를 조절함으로써 적절히 구현할 수 있다.
- [0071] 상기 다공성 기재의 표면 상에 복합조성물을 코팅한 이후, 건조함으로써, 기체분리막을 제조할 수 있다.
- [0072] 상기 건조는 상온 및 상압에서 1 내지 24 시간 건조 후, 상온 및 진공에서 1 내지 24 시간 더 건조하는 단계를 더 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이후, 제조된 기체분리막은 이차전지 파우치의 개구부의 일면 또는 양면에 결합하는 단계를 포함함으로써, 이차전지 파우치를 제조할 수 있다.
- [0073] 상술한 기체분리막은 상기 개구부를 덮는 형태로, 개구부의 일측면 또는 양측면에 결합될 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 결합은 개구부의 전극 조립체가 수용되는 이차전지 파우치 내부쪽의 개구부 외주변 또는 이차전지 파우치의 외부쪽 개구부의 외주변 또는 이차전지 파우치의 내부 및 외부쪽의 개구부 외주변 모두의 이차전지 파우치 부분과 접합하여 실링되는 것일 수 있다. 상기 결합은 제한되는 것은 아니나, 초음파 웰딩(welding), 열 접착 또는 접착제 등에서 선택되는 방법을 사용하여 결합되는 것일 수 있다.
- [0074] 이후, 개구부의 일측면 또는 양측면에 상술한 기체분리막이 실링된 파우치의 내부에 상술한 전극조립체를 수용부 내에 삽입 후, 파우치를 완전히 실링함으로써, 본 발명의 일 실시예에 따른 파우치형 이차전지를 제조하는 것일 수 있다. 이 때, 전해액을 함께 주입할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0075] 이 때, 상기 전극조립체를 삽입 후, 파우치를 완전히 실링하는 방법으로는, 공지된 기술이면 제한되지 않고 사용할 수 있음은 당연하다.

[0077] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0078] 이하 물성은 다음과 같이 측정하였다.

[0079] 1) 기체의 투과도, 선택도 및 배출 지속성

[0080] 도 4 와 같은 Gas permeation cell 에 제조한 기체분리막을 결착 시킨 후 상온에서 에틸렌과 에탄을 부피비로 50 : 50으로 혼합한 에틸렌/에탄 혼합 기체를 Feed 부로 흘려주었다. Gas permeation cell 로 들어가는 기체의 분율을 일정하게 유지시키기 위해 Feed 부에 압력 레귤레이터를 연결하고 retentate 부에 Mass flow controller(MFC) 를 연결해 상대압력 0.5 atm 에 유량 50 cc/min 으로 일정하게 컨트롤 하며, Permeate 부에 Mass flow meter (MFM) 을 설치해 실시간으로 투과되는 혼합기체의 유량을 측정하여, 기체 투과도를 단위 GPU (Gas Permeation Unit) [ $1 \text{ GPU} = 1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 (\text{STP}) / \text{cm}^2 \cdot \text{cmHg} \cdot \text{sec}$ ] 로 나타내었다.

[0081] 또한, Mass flow meter (MFM) 을 지난 혼합기체의 일부를 채취해 가스 크로마토그래피로 혼합기체의 부피 분율을 측정하였다. 측정 한 부피 분율을 이용해 기체 선택도를 아래 식으로 표시되는 Separation factor로 계산하였다.

$$\frac{\frac{v_{\text{에틸렌,out}}}{v_{\text{에탄,out}}}}{\frac{v_{\text{에틸렌,in}}}{v_{\text{에탄,in}}}}, \quad v = \text{해당 기체의 부피 분율}$$

[0082] Separation factor =

[0084] 2) 전해액에 대한 안정성

[0085] 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 이차전지 파우치에 EC/EMC/DMC = 1/1/1 (w/w/w) 용매에 LiPF<sub>6</sub> 염을 1M 농도가 되게끔 섞어 만들어 준 전해액을 주액한다. 그 후 sealing 하여 기체 분리막의 일면에 전해액이 닿은 상태에서 30 ℃에서 100 시간 방치 후 기체 분리막 부분을 떼어내 변화된 단위 면적당 무게를 측정한다. 그 후 떼어낸 기체 분리막의 혼합기체 투과도 측정을 통해 전해액이 닿기 전/후 의 기체 투과도 변화를 측정한다.

[0087] [제조예 1] 고분자 용액

[0088] 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.5 g, 물 20 g을 상온에서 24 시간 동안 교반하여 복합층 형성용 조성물(A)를 제조하였다.

[0089] [제조예 2] 은 염/고분자 용액

[0090] 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.5 g, AgBF<sub>4</sub> (Silver tetrafluoroborate) 0.9 g, 물 20 g을 상온에서 24 시간 동안 교반하여 복합층 형성용 조성물(B)를 제조하였다.

[0091] [제조예 3] 은 나노입자/고분자 용액

[0092] 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone, PVP) 0.5 g, AgBF<sub>4</sub> (Silver tetrafluoroborate) 0.9 g, 에탄올 20 g을 60 ℃에서 24 시간 동안 교반하여 은 나노입자를 형성시킨 후, Tetracyanoquinodimethane (TCNQ) 0.01 g을 첨가하여, 60 ℃에서 12 시간 동안 혼합하여 복합층 형성용 조성물(C)를 제조하였다.

[0094] [실시예 1]

[0095] 평균기공의 크기가 20 nm, 두께가 100  $\mu\text{m}$ 인 UF급 수처리용 폴리설폰(Polysulfone) 분리막 의 일면에 상기 제2예에서 제조한 복합층 형성 조성물(B)를 3  $\mu\text{m}$  두께로 바 코팅하고, 상온 및 상압에서, 6 시간 동안 건조하고, 상온 및 진공하에서 12 시간 더 건조하여, 기체분리막을 제조하였다.

[0096] 이후, 이차전지 파우치의 표면을 직경 16 mm의 펀칭기를 이용하여 천공하여, 개구부를 형성하고, 제조한 기체분리막을 전극 조립체가 수용되는 파우치의 내부쪽 개구부에 위치시키고, 기체분리막과 이차전지파우치가 중첩되는 외주면을 열접착하여, 파우치를 제조하였다.

[0097] [실시예 2]

[0098] 상기 실시예 1에서 제2예3에서 제조한 복합층 형성 조성물(C)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 파우치를 제조하였다.

[0099] [비교예 1]

[0100] 상기 실시예 1에서 제2예1에서 제조한 복합층 형성 조성물(A)를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 수행하여 파우치를 제조하였다.

[0102] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조한 이차전지용 파우치의 올레핀 가스 선택성 투과도, 배출 지속성 및 전해액에 대한 안정도를 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다. 또한, 실시예 2에서 제조한 파우치와 비교예 1에서 제조한 파우치의 에틸렌/에텐 혼합가스에 대한 Separation factor를 시간에 따라 측정한 값을 도 2에 나타내었고, 시간에 따른 배출 성능을 도 3에 나타내었다.

표 1

| [0103] | 기체투과도 (GPU) | 기체 선택도 | 배출 지속성                |                  | 전해액에 대한 안정도          |                   |
|--------|-------------|--------|-----------------------|------------------|----------------------|-------------------|
|        |             |        | 1,000시간 후 기체 투과도(GPU) | 1,000시간 후 기체 선택도 | 100시간 후 단위 면적당 무게 변화 | 100시간 후 기체 투과도 변화 |
| 실시예1   | 3           | 140    | 2                     | 5                | 변화없음                 | 변화없음              |
| 실시예2   | 13          | 330    | 14                    | 310              | 변화없음                 | 변화없음              |
| 비교예1   | 0.1         | 1      | 0.1                   | 1                | 변화없음                 | 변화없음              |

[0104] 상기 표 1에서와 같이, 실시예 1 및 2에서 제조한 파우치의 경우, 기체 투과도가 우수하고, 기체 선택도가 우수하며, 1,000 시간 이후에도 배출 지속성이 우수한 점을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 2의 경우, 기체투과도 및 기체 선택도가 비교예 1에 비하여 각각 130 배, 330 배로 현저히 향상된 것을 확인할 수 있었고, 1,000 시간 이후의 기체투과도 및 기체 선택도에서 변화량이 극히 적은 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1, 2 모두 전해액에 대하여 장시간 안정성을 가지는 점도 확인할 수 있었다.

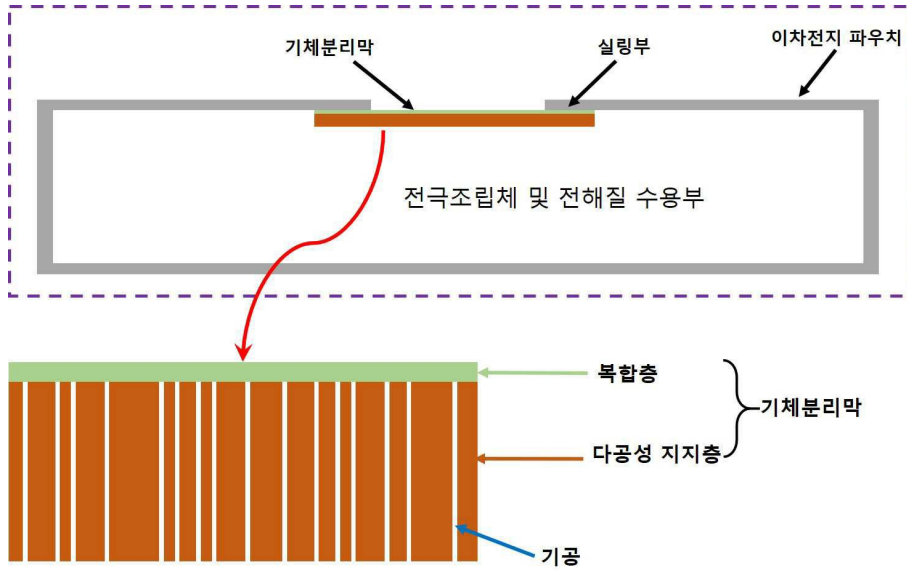
[0105] 도 2 및 3에서와 같이, 실시예 2의 경우, 비교예 1에 비하여 시간에 따른 기체 선택도가 향상되며, 높은 수준을 유지하는 것을 확인할 수 있었고, 기체 투과도의 경우, 거의 투과하지 않는 비교예 1에 비하여 시간에 따른 투과율이 약 15 GPU로 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0106] 즉, 본 발명에 따른 파우치형 이차전지는 개구부의 일측면 또는 양측면의 표면 상에, 은계 입자가 분산된 복합층이 형성된 기체분리막을 실링하여 제조된 파우치 내에 전극조립체를 수용함으로써 산소, 수분 등의 외부의 가스가 파우치 내부로 유입되는 것을 방지하고, 이차전지 내부에서 발생하는 에틸렌 등과 같은 올레핀 가스를 선택적으로 장시간 동안 지속적으로 균일하게 외부로 배출할 수 있으며, 전해액에 대한 안정성 역시 우수하여, 장기간 구동시에도 이차전지의 성능 저하를 억제할 뿐만 아니라 장기가 작동안정성을 확보할 수 있는 이차전지를 구현할 수 있는 효과를 가진다.

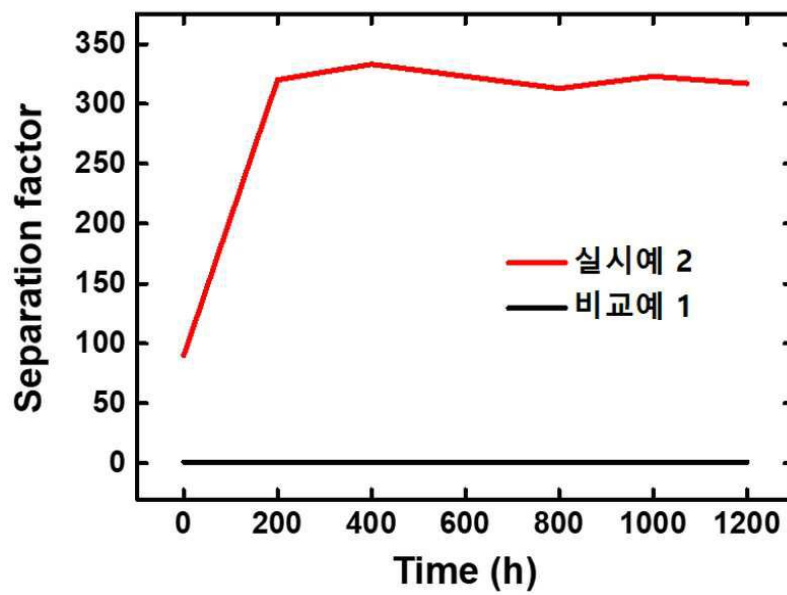
[0107] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

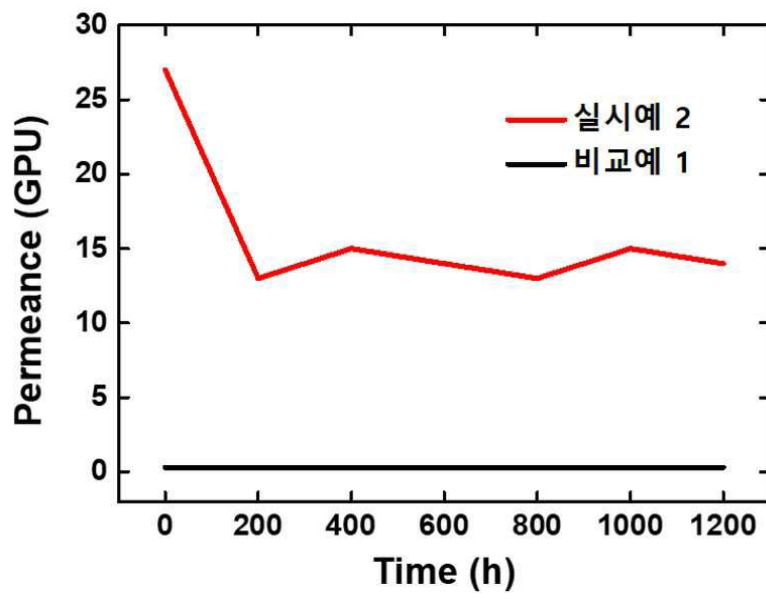
도면1



도면2



도면3



도면4

