



(51) 국제특허분류:

H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/04 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2012/011258

(22) 국제출원일:

2012년 12월 21일 (21.12.2012)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2011-0139428 2011년 12월 21일 (21.12.2011) KR

(71) 출원인: 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 415-863 경기도 김포시 통진읍 수참리 185-1, Gyeonggi-do (KR).

(72) 발명자: 임현철 (LIM, Hyun Chul); 423-704 경기도 광명시 광명 4동 한진아파트 108동 404호, Gyeonggi-do (KR). 이병선 (LEE, Byeong Sun); 157-223 서울시 강서구 방화3동 청솔아파트 302동 901호, Seoul (KR). 서인용 (SEO, In Yong); 131-200 서울시 중랑구 면목동

107-2 현대하이츠빌라 가동 402호, Seoul (KR). 최원길 (CHOI, Won Gil); 435-042 경기도 군포시 산본 2동 주공아파트 1110동 605호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 135-081 서울시 강남구 역삼1동 718-10 덕천빌딩 4층, Seoul (KR).

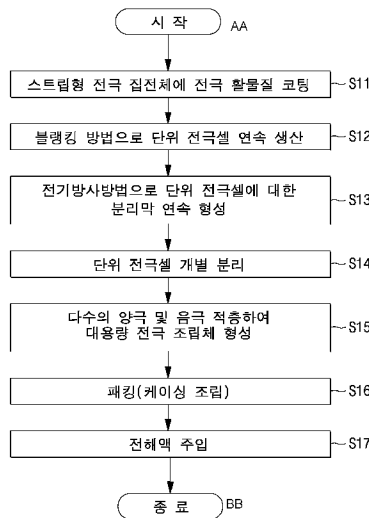
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTRODE ASSEMBLY AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 전극 조립체 및 그의 제조방법



AA ... Start
BB ... End
S11 ... Coat a strip-type electrode current collector with an electrode active material
S12 ... Sequentially form unit electrode cells by blanking
S13 ... Sequentially form separation membranes for unit electrode cells by electrospinning
S14 ... Separate unit electrode cells into individual cells
S15 ... Stack multiple positive electrodes and negative electrodes so as to form a high-capacity electrode assembly
S16 ... Packing (casing assembly)
S17 ... Inject an electrolyte

(57) Abstract: The present invention relates to an electrode assembly and to a method for manufacturing same, in which a separation membrane made from a porous polymer web of ultrafine fibers is formed continuously integrally with one surface of both surfaces of a positive electrode or a negative electrode by electrospinning to separate the electrodes, thus improving productivity and safety. The method for manufacturing an electrode assembly according to the present invention comprises: a first step of coating at least one side of a strip-type electrode current collector with an electrode active material layer so as to form an electrode strip; a second step of transferring the electrode strip in a step-by-step manner, and performing sequential first blanking to partially separate multiple unit electrode cells from the electrode strip; a third step of forming separation membranes at both sides of each unit electrode cell while continuously transferring the multiple unit electrode cells; and a fourth step of transferring multiple unit electrode cells having separation membranes formed thereon in a step-by-step manner and performing sequential second blanking so as to completely separate the multiple unit electrode cells from the electrode strip.

(57) 요약서: 본 발명은 전기방사방법을 이용하여 초극세 섬유를 다공성 고분자 웹으로 이루어진 분리막을 양극 또는 음극의 일면 또는 양면에 일체로 연속적으로 형성하고 분리막에 따라 생산성과 안전성 향상을 도모할 수 있는 전극 조립체 및 그의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전극 조립체 제조방법은, 스트립형 전극 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질층을 코팅하여 전극 스트립을 형성하는 제 1 단계; 상기 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 순차적인 제 1 블랭킹(blanking)을 실시하여 전극 스트립으로부터 다수의 단위 전극셀을 부분적으로 분리 형성하는 제 2 단계; 상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 분리막을 형성하는 제 3 단계; 및 상기 분리막이 형성된 다수의 단위 전극셀을 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 순차적인 제 2 블랭킹(blanking)을 실시하여 다수의 단위 전극셀을 전극 스트립으로부터 완전 분리하는 제 4 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.



TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, **공개:**

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV,

MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK,

SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,

GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 전극 조립체 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전극 조립체 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 특히 전기방사방법을 이용하여 초극세 섬유와 다공성 고분자 웹으로 이루어진 분리막을 양극 또는 음극의 일면 또는 양면에 일체로 연속적으로 형성하고 분리막에 따라 생산성과 안전성 향상을 도모할 수 있는 전극 조립체 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차 전지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 인터칼레이션(intercalation)/디인터칼레이션(deintercalation)될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기 에너지를 생성한다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질을 양극과 음극의 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조한다.
- [3] 리튬 이차 전지는 음극판과 양극판이 세퍼레이터(분리막)를 사이에 두고 일정 형태로 감기거나 적층되는 전극조립체와, 이 전극조립체와 전해액이 수납되는 케이스로 구성된다.
- [4] 리튬 이차 전지의 세퍼레이터의 기본적인 기능은 양극과 음극을 분리하여 단락을 방지하는 것이며, 나아가 전지반응에 필요한 전해액을 흡입하여 높은 이온전도도를 유지하는 것이 중요하다. 특히, 리튬 이차 전지의 경우에는 전지반응을 저해하는 물질의 이동을 방지하거나 이상이 발생할 때에 안전성을 확보할 수 있는 부가적인 기능이 요구된다.
- [5] 고에너지 밀도 및 대용량의 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자전지를 포함하는 이차전지는 상대적으로 높은 작동온도범위를 지녀야 하며, 지속적으로 고율 충방전 상태로 사용될 때 온도가 상승되므로, 이들 전지에 사용되는 세퍼레이터는 보통의 세퍼레이터에서 요구되는 것보다도 높은 내열성과 열 안정성이 요구되고 있다. 또한, 급속 충방전 및 저온에 대응할 수 있는 높은 이온전도도 등 우수한 전지특성을 지녀야 한다.
- [6] 세퍼레이터는 전지의 양극과 음극 사이에 위치하여 절연시키며, 전해액을 유지시켜 이온전도의 통로를 제공하며, 전지의 온도가 지나치게 높아지면 전류를 차단하기 위하여 세퍼레이터의 일부가 용융되어 기공을 막는 폐쇄기능을 갖고 있다.
- [7] 온도가 더 올라가 분리막이 용융되면 큰 홀이 생겨 양극과 음극 사이에 단락이 발생된다. 이 온도를 단락온도(SHORT CIRCUIT TEMPERATURE)라 하는데, 일반적으로 세퍼레이터는 낮은 폐쇄(SHUTDOWN) 온도와 보다 높은 단락온도를 가져야 한다. 폴리에틸렌 세퍼레이터의 경우 전지의 이상 발열시

150°C 이상에서 수축하여 전극 부위가 드러나게 되어 단락이 유발될 가능성이 있다. 그러므로, 고에너지 밀도화, 대형화 이차전지를 위하여 폐쇄기능과 내열성을 모두 갖는 것이 매우 중요하다. 즉, 내열성이 우수하여 열 수축이 작고, 높은 이온전도도에 따른 우수한 싸이클 성능을 갖는 세퍼레이터가 필요하다.

- [8] 세퍼레이터로의 재질로는 통상 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀계 미다공성 고분자막 또는 이들의 다중막이 사용된다. 기존의 세퍼레이터는 다공막층이 시트(sheet) 또는 필름(film) 형상이므로, 내부 단락이나 과충전에 의한 발열에 의해 다공막의 기공 막힘과 함께 시트상 세퍼레이터도 수축하는 결점을 가진다. 따라서 시트상 세퍼레이터가 전지의 내부 발열에 의해 수축이 일어나서 쪼그라들게 되면 세퍼레이터가 줄어들어서 없어진 부분은 양극과 음극이 직접 닿게 되므로 발화, 파열, 폭발에 이르게 된다.
- [9] 일본 공개특허 2005-209570에서는 고에너지 밀도화 및 대형화시 충분한 안전성을 확보하기 위하여, 폴리올레핀 세퍼레이터를 내열성 수지에 침지하고 있으나, 폴리올레핀 세퍼레이터의 기공을 막아 리튬이온의 이동을 제한하므로 충방전 특성의 저하가 일어나게 되어 내열성을 확보하였다 하더라도 자동차용과 같은 대용량 전지의 요구에는 많이 못 미치고 있다. 또한, 내열성 수지의 침지로 인해 폴리올레핀 다공막의 기공구조가 막히지 않는다고 하더라도, 보편적으로 사용되는 폴리올레핀 세퍼레이터의 기공도는 40% 정도이고 기공크기 또한 수십 nm 크기이므로 대용량 전지를 위한 이온전도도에 한계가 있다.
- [10] 또한, 한국 공개특허 제2004-108525호에는 강도지지체로서 폴리올레핀계 다공성막에 전기방사에 의해 고분자 나노웹을 적층한 복합막으로 이루어진 필름형 분리막이 제안되어 있다.
- [11] 더욱이, 한국 공개특허 제2011-35847호에는 폴리올레핀계 다공성막에 무기물 입자를 바인더를 사용하여 코팅한 세퍼레이터가 제안되어 있다.
- [12] 필름상 세퍼레이터는 과충전시에 전면적인 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성된다. 이는 필름 형상이기 때문에 음극과 필름과의 들뜬 공간이 생기게 되고 음극 안쪽으로 들어가지 못한 리튬 이온이 음극 표면, 즉 음극과 필름과의 들뜬 공간에 쌓이게 되어 리튬 금속상으로 석출되기 때문이다. 리튬이 전면적으로 석출되면 석출된 리튬 덴드라이트가 필름상의 세퍼레이터를 뚫어 양극과 음극이 접촉될 수도 있고, 동시에 리튬 금속과 전해액의 부반응이 진행되고, 이러한 반응에 따른 발열과 가스 발생에 의해 전지가 발화, 폭발하는 문제점이 있다.
- [13] 더욱이, 필름상 세퍼레이터는 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터로서 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 더하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 용융되어 필름 세퍼레이터가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 하드(hard)한 쇼트를 발생시킬 수 있다. 즉, 전지의 온도가 외부 열전이 등의 이유로 갑자기 상승할 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄됨에도 불구하고

전지의 온도 상승이 일정 시간 계속되어 세퍼레이터의 파손이 생기는 문제점이 있다.

- [14] 또한, 고밀도 활물질층에 의해 전지가 고용량화되어 극판의 밀도가 높아지게 되면 극판에 전해액이 스며들지 않아 전지의 주액 속도가 느려지거나 필요한 전해액량 만큼 주액이 되지 못하는 문제점이 있다.
- [15] 더불어, 전지의 고용량화에 따라 이차 전지에서 단시간에 많은 전류가 흐르는 경우, 세퍼레이터의 미세 통공이 폐쇄되어도 전류 차단에 의해 전지의 온도가 낮아지기 보다는 이미 발생된 열에 의해 세퍼레이터의 용융이 계속되어 세퍼레이터의 파손에 의한 내부 단락이 발생할 가능성이 커지는 문제점이 있다.
- [16] 한편, 국제공개 WO 2001/89022호에는 초극세 섬유상의 다공성 고분자 분리막을 포함하는 리튬이차전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 다공성 고분자 분리막이 하나 이상의 고분자를 용융시키거나 또는 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시켜 얻어진 용융 고분자 또는 고분자 용액을 전하유도 방사장치(electrospinning machine)의 배럴(barrel)에 투입한 후, 용융 고분자 또는 고분자 용액을 기관 상에 노즐을 통하여 전하유도 방사시켜 다공성 분리막을 형성시키는 방법이 개시되어 있다.
- [17] 또한, 상기 다공성 고분자 분리막은 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전기방사(electrospinning)에 의해 $50\mu\text{m}$ 두께로 제조한 후, 리튬이차전지를 제조하기 위하여 음극과 양극 사이에 다공성 고분자 분리막을 삽입하여 라미네이션으로 일체화시키고 있다.
- [18] 또한, 한국 공개특허 제2008-13208호에는 내열성 초극세 섬유상 분리막 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 이차전지가 개시되어 있으며, 내열성 초극세 섬유상 분리막은 전기방사(ELECTROSPINNING) 방법에 의해 제조되며, 용점이 180°C 이상이거나 용점이 없는 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유로 이루어지거나, 혹은 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유와 함께 전해액에 팽윤이 가능한 고분자 수지의 초극세 섬유상으로 이루어져 있다.
- [19] 또한, 상기 공개특허 제2008-13208호에서는 분리막에 기계적 특성, 이온전도도 및 전기 화학적 특성을 향상시키기 위하여 TiO_2 등의 무기 첨가제를 1-95중량% 함유하는 것을 제안하고 있다.
- [20] 그러나, 무기 첨가제는 방사용액에 다량 함유되는 경우 분산도가 떨어져서 방사가 불가능한 문제를 안고 있으며, 고분자 물질과 함께 방사되는 경우 오히려 방사된 섬유에서 불순물로 작용하기 때문에 강도를 떨어뜨리는 문제가 있다.
- [21] 종래에 일본 공개특허 제2005-209570호 및 한국 공개특허 제2004-108525호 등에 제시된 폴리올레핀계 필름형 세퍼레이터나 한국 공개특허 제2008-13208호 등에 제시된 나노섬유 웹으로 이루어진 필름형 분리막은 전극과 분리된 상태로 제조된 후 양극과 음극 사이에 삽입된 상태로 제조가 이루어짐에 따라 조립 생산성이 낮은 문제가 있다.
- [22] 즉, 필름형 분리막을 양극과 음극 사이에 삽입하여 조립시에 높은 얼라인

정밀도가 요구되고, 제조과정이 번잡하며 충격이 가해졌을 때 전극이 밀려서 단락이 유발되는 단점이 존재한다.

- [23] 특히, 전기자동차용 대용량 전지를 구성하기 위하여 다수의 단위 셀을 적층형으로 적층할 때 바이 셀(bicell) 또는 풀셀(full cell)을 긴 길이의 연속적인 분리필름을 사용하여 폴딩한 구조의 스택-폴딩형 구조를 채용하는 경우 조립공정이 복잡하고, 전해액의 함침시 젖음성이 떨어져서 전해액의 함침공정이 장시간 요구되는 단점을 가지고 있다.
- [24] 한편, 스택형 전극 조립체의 낮은 젖음성과 충격에 의한 전극 밀림 현상을 해결하고자 한국 공개특허 제2007-114412호에는 전극조립체의 측면을 감싸는 분리필름의 해당 부위에 전해액의 출입을 용이하게 하는 다수의 관통구를 형성한 기술이 제안되어 있다.
- [25] 또한, 이러한 스택형 또는 스택-폴딩형 전극 조립은 전극과 분리막 사이의 접착력이 낮아서 전극과 분리막 사이의 계면 저항이 높으며, 음극과 필름형 분리막 사이의 들뜬 공간에 리튬 덴드라이트가 석출되는 문제가 발생할 수 있다.
- [26] 더욱이, 한국 공개특허 제2010-72532호에는 전극판에 섰다운 고분자층과 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET)층을 전기 방사하여 열 수축 억제 고분자층을 형성하는 기술이 제안되어 있다. 그러나, 상기 공개특허 제2010-72532호에서는 전극판의 일측면에 서로 다른 특성을 가지는 2종 이상의 고분자를 순차적으로 전기 방사하여 다층 구조의 분리막을 일체로 형성하는 것을 제안할 뿐 전극판에 분리막이 일체로 형성된 전극 조립체를 연속적으로 대량 생산하는 기술은 제시하지 않았다.
- [27] 또한, 한국 공개특허 제2000-53776호에는 회전되는 도체 회전판의 표면위에 복수의 전극을 고정시키고, 상부로부터 고분자 용액을 분사하기 위한 적어도 하나 이상의 노즐을 배치하며, 노즐에 전압을 인가하는 것에 의해 전극상에 고분자막을 형성하는 기술을 제안하고 있으나, 연속된 다수의 전극을 저렴하게 생산할 수 있는 기술은 제시하지 않았다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [28] 따라서, 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 형성하고, 이어서 다공성 나노섬유 웹으로 이루어진 분리막을 다수의 단위 전극셀의 일면 또는 양면에 연속적으로 형성한 후, 순차적으로 단위 전극셀을 분리하는 인-라인(in-line) 방식으로 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있는 전극 조립체 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [29] 본 발명의 다른 목적은 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 프로그래시브 장비를 이용하여

스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있는 전극 조립체 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.

- [30] 본 발명의 또 다른 목적은 전기방사방법으로 음극 또는 양극이나 음극과 양극의 양면을 분리막으로 둘러싸도록 형성함에 의해 분리막이 일체로 형성된 음극 및 양극을 단순히 적층하여 셀 조립이 이루어질 수 있어 조립성과 양산성이 우수한 전극 조립체를 제공하는 데 있다.

- [31] 본 발명의 다른 목적은 무기공의 고분자 필름을 음극의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 텐드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있는 전극 조립체를 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [32] 상기 목적들을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1특징에 따른 전극조립체는, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막을 포함한다.

- [33] 상기 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층; 및 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하며, 상기 제1무기공 고분자 필름층과 다공성 고분자 웹층은 상기 음극과 양극의 양면에 각각 분리되어 형성되거나 또는 양극과 음극 중 어느 하나의 양면에 적층되어 형성되는 것을 특징으로 한다.

- [34] 그 결과, 본 발명에서는 무기공의 고분자 필름을 음극의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극과 필름 사이의 공간 형성을 제거하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지함에 의해 텐드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있다.

- [35] 또한, 상기 전극 조립체는 상기 다공성 고분자 웹층에 의해 실링된 다수의 양극과 상기 제1무기공 고분자 필름층에 의해 실링된 다수의 음극이 교대로 적층될 수 있다. 그 결과, 본 발명에서는 분리막이 일체로 형성된 음극과 양극을 단순히 적층하여 조립이 이루어질 수 있어 조립성과 양산성이 우수하며, 그 결과 전기자동차 등에 사용되는 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 스택형으로 제작이 용이하게 이루어질 수 있다.

- [36] 상기 양극의 다공성 고분자 웹층을 커버하도록 형성되며 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제2무기공 고분자 필름층을 더 포함할 수 있다.

- [37] 상기 양극과 음극은 각각 전극 활물질이 전극 집전체의 양면에 형성된 바이셀 구조일 수 있다. 그러나, 본 발명은 각각 전극 활물질이 전극 집전체의 일면에 형성된 풀셀 구조에도 적용 가능하다.

- [38] 또한, 상기 양극과 음극은 각각 전극 활물질이 스트립형 전극 집전체의 양면에

형성된 전극 스트립에 연속적인 블랭킹(blanking)을 실시하여 얻어진 다수의 단위 전극셀에 분리막이 형성될 수 있다. 이 경우, 상기 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하도록 인접한 단위 전극셀을 상호 연결하는 적어도 2개의 연결용 브리지를 포함하며, 상기 연결용 브리지는 분리막 형성 후 분리막과 함께 절단되는 것이 바람직하다.

- [39] 상기 무기물 입자의 함량은 혼합물 중의 고분자에 대하여 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm, 바람직하게는 15 내지 25nm 범위로 설정되는 것이 좋다.
- [40] 무기물 입자의 함량이 혼합물 전체에 대하여 10 중량% 미만인 경우 필름 형태를 유지하지 못하고 수축이 발생하고 원하는 내열 특성이 얻어지지 못하며, 25 중량%를 초과하는 경우 방사노즐 팁(tip)이 오염되는 방사 트러블 현상이 발생하며 용매 휘발이 빨라서 필름 강도가 떨어지게 된다.
- [41] 또한, 무기물 입자의 크기가 10nm 미만이면 부피가 너무 커져 다루기 어렵고, 100nm를 초과하는 경우 무기물 입자가 뭉치는 현상이 발생하여 섬유 밖으로 노출되는 것이 많이 생겨 섬유의 강도가 떨어지는 원인이 된다. 또한 무기물 입자는 나노섬유 내부에 포함되도록 섬유 직경 보다 작은 사이즈를 갖는 것이 바람직하고, 섬유 직경보다 큰 사이즈를 갖는 무기물 입자를 소량 혼합하여 사용하는 경우 섬유의 강도 및 방사성을 방해하지 않는 범위에서 이온전도도를 향상시킬 수 있다.
- [42] 또한, 상기 무기물 고분자 필름층의 두께는 각각 5 내지 14μm 범위로 설정되고, 상기 다공성 고분자 웹층의 두께는 5 내지 50μm, 바람직하게는 10 내지 25μm 범위로 설정된다.
- [43] 상기 무기물 입자는 TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SiO_2 , Al_2O_3 , SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종인 것을 사용할 수 있고, 상기 제1무기물 고분자 필름층은 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [44] 또한, 상기 혼합물이 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와 무기물 입자로 이루어지며, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [45] 본 발명의 제2특징에 따른 전극 조립체의 제조방법은 스트립형 전극 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질층을 코팅하여 전극 스트립을 형성하는 제1단계; 상기 전극 스트립을 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 순차적인 제1블랭킹(blanking)을 실시하여 전극 스트립으로부터 다수의 단위 전극셀을 부분적으로 분리 형성하는 제2단계; 상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 분리막을 형성하는 제3단계; 및 상기 분리막이 형성된 다수의 단위 전극셀을 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 순차적인 제2블랭킹(blanking)을 실시하여 다수의 단위 전극셀을 전극 스트립으로부터

완전 분리하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [46] 따라서, 본 발명에서는 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 형성하고, 이어서 무기공 고분자 필름층과 다공성 나노섬유 웹층으로 이루어진 분리막을 다수의 단위 전극셀의 일면 또는 양면에 연속적으로 형성한 후, 순차적으로 단위 전극셀을 분리하는 인-라인(in-line) 방식으로 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있다.
- [47] 또한, 본 발명에서는 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있다.
- [48] 상기 본 발명에 따른 전극 조립체의 제조방법은 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀을 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어질 수 있다.
- [49] 또한, 상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀 사이에 배치된 횡단 브리지와 각각 상기 횡단 브리지와 인접한 단위 전극셀 사이를 연결위치가 서로 상이한 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어지거나, 또는 상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀 사이에 배치된 횡단 브리지와 각각 상기 횡단 브리지와 인접한 단위 전극셀 사이를 연결위치가 서로 상이하며, 일측과 타측의 연결위치가 서로 동일한 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어질 수 있다.
- [50] 더욱이, 상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 전극 단자가 형성될 부분이 전극 스트립과 연결되는 것이 바람직하다.
- [51] 상기 전극 스트립은 양측변을 따라 전극 활물질층이 코팅되지 않은 제1 및 제2 비코팅 영역을 포함하며, 상기 제3단계 이전에 제1 및 제2 비코팅 영역에 분리막 형성되는 것을 미리 차단하기 위해 마스킹 테이프를 부착하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [52] 또한, 상기 전극 스트립은 양측변을 따라 전극 활물질층이 코팅되지 않은 제1 및 제2 비코팅 영역을 포함하며, 상기 제4단계에서 다수의 단위 전극셀을 개별로 분리할 때 각 단위 전극셀의 정 위치를 결정하는 데 사용되도록 제2단계 이전에 전극 스트립의 제1 및 제2 비코팅 영역에 다수의 피어싱 홀을 순차적으로 일정한 간격으로 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [53] 상기 제3단계에서 상기 단위 전극셀이 음극일 때 상기 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층으로 이루어지며, 또한 상기 제1무기공 고분자

필름층을 커버하도록 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 더 포함할 수 있다.

- [54] 또한, 상기 단위 전극셀이 양극일 때 상기 제3단계는 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 제1방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 상기 양극의 표면에 형성하는 단계; 및 상기 제1다공성 고분자 웹층 위에 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료를 포함하는 제2방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 형성한 후 제2 다공성 고분자 웹층을 열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [55] 상기 제3단계에서 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층을 상기 단위 전극셀에 형성하여 음극을 형성하고, 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 상기 단위 전극셀에 형성하여 양극을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [56] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 형성하고, 이어서 다공성 나노섬유 웹으로 이루어진 분리막을 다수의 단위 전극셀의 일면 또는 양면에 연속적으로 형성한 후, 순차적으로 단위 전극셀을 분리하는 인-라인(in-line) 방식으로 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있다.
- [57] 또한, 본 발명에서는 스트립형 전극 집전체의 일면 또는 양면에 음극 또는 양극 활물질이 코팅된 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 타발 성형하여 다수의 단위 전극셀을 연속 생산할 수 있다.
- [58] 더욱이, 본 발명에서는 다층 구조의 분리막을 전기방사방법으로 양극 또는 음극이나 양극과 음극의 양면을 둘러싸도록 형성함에 의해 분리막이 일체로 형성된 음극과 양극을 단순히 적층하여 조립이 이루어질 수 있어 조립성과 양산성이 우수하며, 그 결과 전기자동차 등에 사용되는 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 스택형으로 제작이 용이하게 이루어질 수 있다.
- [59] 또한, 본 발명에서는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 무기공의 고분자 필름을 음극의 표면에 직접 전기방사하여 음극 표면에 밀착 형성함에 의해 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극과 필름 사이의 공간 형성을 제거하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지함에 의해 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안정성 향상을 도모할 수 있다.

- [60] 더욱이, 본 발명에서는 무기물을 함유한 내열성 초극세 섬유 고분자 웹층 또는 무기공 고분자 필름층을 양극 또는 음극에 전기방사방법으로 직접 형성함에 의해 전극과 분리막 사이의 계면 저항이 낮고 활물질의 탈리에 의한 마이크로 단락을 방지할 수 있다.
- [61] 또한, 본 발명에서는 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층의 단일 또는 다층 구조의 적층체를 양극 또는 음극에 순차적으로 전기방사방법으로 형성함에 의해 제조가 용이하다.
- [62] 또한, 본 발명에서는 안전성과 출력특성이 특히 요구되는 자동차용 중대형 전지에 있어서 전기방사방법을 이용하여 열 수축이 작고 내열성을 지니며 기계적 강도가 우수하여 안전성이 높고, 싸이클 특성이 우수하며 고에너지 밀도와 고용량을 지진다.

도면의 간단한 설명

- [63] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 단면도,
 [64] 도 2는 본 발명의 제2실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 단면도,
 [65] 도 3은 본 발명의 제1 및 제2 실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 평면도,
 [66] 도 4는 본 발명의 제1실시예에 따른 전극 조립체에서 음극을 나타낸 평면도,
 [67] 도 5 및 도 6은 각각 도 4의 X-X선 단면도 및 도 4의 Y-Y선 단면도,
 [68] 도 7은 본 발명에 따른 전극 조립체의 변형예를 나타내는 평면도,
 [69] 도 8은 본 발명에 따른 이차 전지의 제조방법을 나타낸 공정 흐름도,
 [70] 도 9는 본 발명에 따른 연속적인 블랭킹 방법을 이용한 음극용 단위 전극셀 제조공정을 설명하기 위한 공정 평면도,
 [71] 도 10은 도 9의 단위 전극셀 블랭킹 공정을 설명하기 위한 공정 단면도,
 [72] 도 11 및 도 12는 각각 본 발명에 따른 연속적인 블랭킹 방법으로 브리지 형태가 변형된 단위 전극셀 제조공정을 설명하기 위한 공정 평면도,
 [73] 도 13은 본 발명에 따른 연속적인 블랭킹 방법을 이용하여 제1실시예에 사용되는 양극용 단위 전극셀 제조공정을 설명하기 위한 공정 평면도,
 [74] 도 14는 본 발명에 따른 연속적인 블랭킹 방법을 이용하여 제2실시예에 사용되는 양극용 단위 전극셀 제조공정을 설명하기 위한 공정 평면도,
 [75] 도 15는 양극의 양면에 2층 구조의 분리막이 형성된 실시예 1의 샘플을 나타내는 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [76] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 단위 전극셀, 전극 조립체 및 이를 이용한 이차 전지에 대한 실시예를 설명한다.
- [77] 먼저 본 발명에 따른 이차 전지의 전극 조립체의 구조를 설명한 후, 전극 조립체에 사용되는 단위 전극셀과 이차 전지의 제조방법을 설명한다.
- [78] 첨부된 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 단면도, 도 2는 본 발명의 제2실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 단면도, 도 3은 본

발명의 제1 및 제2 실시예에 따른 전극 조립체를 나타내는 평면도, 도 4는 본 발명의 제1 실시예에 따른 전극 조립체에서 음극을 나타낸 평면도, 도 5 및 도 6은 각각 도 4의 X-X선 단면도 및 도 4의 Y-Y선 단면도이다.

- [79] 먼저, 도 1 내지 도 6을 참고하면, 본 발명에 따른 전극 조립체(10)는 크게 음극(1)과 양극(2)을 포함한다.
- [80] 상기 음극(1)은 양극(2)과 대향하여 배치되며 바이셀을 형성하도록 음극집전체(11)의 양면에 형성된 한쌍의 음극 활물질층(13a,13b)을 구비하고 있다. 그러나 음극(1)은 폴셀을 형성하도록 음극집전체(11)의 일면에 형성된 음극 활물질층(13a;13b)을 구비할 수 있다.
- [81] 상기 양극(2)은 바이셀을 형성하도록 양극집전체(21)의 양면에 형성된 양극 활물질층(23a,23b)을 구비하고 있다. 그러나, 상기 양극(2)은 폴셀을 형성하도록 양극집전체(21)의 일면에 형성된 양극 활물질층(23a;23b)을 구비할 수 있다.
- [82] 상기 양극 활물질층(23a,23b)은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiNiCoO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , V_2O_5 , V_6O_{13} 또는 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 양극 활물질 이외에도 다른 종류의 양극 활물질을 사용하는 것도 물론 가능하다.
- [83] 상기 음극 활물질층(13,13a)은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 탄소 섬유, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질, 주석 산화물, 이들을 리튬화한 것, 리튬, 리튬합금 및 이들의 혼합물로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 음극 활물질로 종류가 한정되는 것은 아니다.
- [84] 상기 음극(1) 및 양극(2)은 적당량의 활물질, 도전제, 결합제 및 유기 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 다음, 음극 및 양극 집전체(11,21)로서 구리 또는 알루미늄 박판 등의 양면에 제조된 슬러리를 캐스팅하고, 건조 및 압연하여 얻어질 수 있다.
- [85] 예를 들어, 양극은 활물질, 도전제, 결합제로서 LiCoO_2 , 수퍼-P 카본, PVdF로 구성된 슬러리를 알루미늄 호일에 캐스팅하여 사용하고, 음극으로는 MCMB(mesocarbon microbeads), 수퍼-P 카본, PVdF로 구성된 슬러리를 알루미늄 호일에 캐스팅하여 사용할 수 있다. 상기 양극과 음극에 있어서, 슬러리를 각각 캐스팅한 후, 입자 간 및 금속 호일과의 접착력을 증대시키기 위하여 롤 프레싱을 실시하는 것이 바람직하다.
- [86] 상기 음극(1)의 표면에 다층 구조로 형성되는 분리막(3a,3b)은 상기 음극 활물질층(13a,13b)을 커버하도록 각각 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자로 이루어지는 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과, 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자의 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 무기물 함유 다공성

고분자 웹층(33a,33b)으로 이루어진다.

- [87] 상기 분리막(3a,3b)은 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b) 대신에 팽윤성 고분자를 전기방사하여 얻어지는 다공성 고분자 웹을 사용하는 것도 가능하다. 상기 다공성 고분자 웹은 예를 들어, 팽윤성 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 상기 고분자(예를 들어, PVDF)의 용점 보다 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 캘린더링함에 의해 다공성 고분자 웹층이 얻어진다.
- [88] 상기 음극(1)에서 음극 활물질층(13a,13b)을 커버하도록 형성되는 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자, 예를 들어, PVDF(폴리비닐리덴플루오라이드), PEO(Poly-Ethylen Oxide), PMMA(폴리메틸메타크릴레이트), TPU(Thermoplastic Poly Urethane) 중 어느 하나를 사용할 수 있다. 또한, 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)은 상기 고분자를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 상기 음극 활물질층 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 상기 고분자의 용점 보다 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 열처리하거나 캘린더링을 실시함에 의해 무기공의 고분자 필름층(31a,31b)이 얻어진다.
- [89] 상기 열처리 공정에서 열처리 온도가 고분자의 용점 보다 다소 낮은 온도에서 실시할 수 있는 것은 고분자 웹에 용매가 잔존하고 있기 때문이며, 또한 열처리에 의해 고분자 웹이 완전히 녹는 것을 막으면서 무기공 필름을 형성하도록 하기 위함이다.
- [90] 상기와 같이 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 고분자 필름층(31a,31b)을 음극 활물질층(13a,13b)의 표면에 직접 전기방사하여 음극 활물질층(13a,13b)에 밀착 형성하면, 전해액에 의해 팽윤이 이루어지면서 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극 활물질층(13a,13b)과 필름 사이의 공간 형성을 차단하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지할 수 있다. 그 결과, 음극(1)의 표면에 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [91] 상기 제1무기공 고분자 필름층(31a,31b) 위에 형성되는 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)은 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성한 후, 방사용액을 제1무기공 고분자 필름층(31a,31b) 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성하고, 얻어진 다공성 고분자 웹을 고분자의 용점 이하의 온도에서 캘린더링하여 형성된다.
- [92] 상기 무기물 입자는 Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SiO_2 , SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서

선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다.

- [93] 상기 혼합물이 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와 무기물 입자로 이루어지는 경우, 무기물 입자의 함량은 무기물 입자의 크기가 10 내지 100nm 사이일 때 혼합물 전체에 대하여 10 내지 25 중량% 범위로 함유하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 무기물 입자를 10 내지 20 중량% 범위로 함유하며 크기가 15 내지 25nm 범위인 것이 좋다.
- [94] 또한, 상기 혼합물이 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와 무기물 입자로 이루어지는 경우, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자는 5:5 내지 7:3 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하며, 6:4인 경우가 더욱 바람직하다. 이 경우, 상기 팽윤성 고분자는 섬유간의 결합을 도와주는 바인더 역할로 첨가된다.
- [95] 내열성 고분자와 팽윤성 고분자의 혼합비가 중량비로 5:5보다 작은 경우 내열성이 떨어져서 요구되는 고온 특성을 갖지 못하며, 혼합비가 중량비로 7:3보다 큰 경우 강도가 떨어지고 방사 트러블이 발생하게 된다.
- [96] 본 발명에서 사용 가능한 내열성 고분자 수지는 전기방사를 위해 유기용매에 용해될 수 있고 용점이 180°C 이상인 수지로서, 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리아미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 등을 사용할 수 있다.
- [97] 본 발명에 사용 가능한 팽윤성 고분자 수지는 전해액에 팽윤이 일어나는 수지로서 전기 방사법에 의하여 초극세 섬유로 형성 가능한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시메틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [98] 도 1에 도시된 제1실시예에서는 음극(1)의 표면에 다층 구조의 분리막(3a,3b)이 형성되어 있다. 그러나, 상기 분리막(3a,3b)은 음극(1) 대신에 양극(2)의 표면에

형성되는 것도 가능하다. 이 경우, 바람직하게는 양극(2)의 표면에 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33: 33a,33b)이 먼저 형성되고, 제1 무기공 고분자 필름층(31: 31a,31b)이 다공성 고분자 웹층(33: 33a,33b)의 표면에 형성되는 것이 음극(1)과의 조립시에 쉽게 밀착이 이루어지게 된다.

- [99] 제1실시예에서는 2층 구조 분리막(3a,3b)이 음극(1) 또는 양극(2)의 어느 한쪽에 형성되어 있으나, 도 2에 도시된 제2실시예와 같이 분리막(3)이 제1 무기공 고분자 필름층(31: 31a,31b)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33: 33a,33b)으로 이루어지며, 음극(1)과 양극(2)에 분리되어 형성될 수도 있다.
- [100] 예를 들어, 음극 활물질층(13a,13b)을 커버하도록 제1 무기공 고분자 필름층(31: 31a,31b)이 음극(1)에 형성되고, 양극 활물질층(23a,23b)을 커버하도록 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33: 33a,33b)이 양극(2)에 형성되는 것도 가능하다.
- [101] 또한, 양극(2)의 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)의 표면에 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과 동일한 방법으로 제2 무기공 고분자 필름층을 형성하는 것도 가능하다. 이 경우, 음극(1)과 양극(2)이 조립되는 경우 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과 제2 무기공 고분자 필름층이 서로 접착하게 된다.
- [102] 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)이 음극(2)에 일체로 형성되거나, 또는 음극(1)과 양극(2)에 분리되어 형성될 때, 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)의 두께는 5 내지 50 μm 범위로 설정되고, 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)의 두께는 5 내지 14 μm 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [103] 이 경우, 분리막의 기능은 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)이 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b) 보다 기공도가 높기 때문에 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b) 보다는 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)의 두께에 더욱 민감하게 반응한다. 후술하는 바와 같이, 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)의 두께가 5 μm 미만인 경우 마이크로 단락이 발생하며, 14 μm 를 초과하는 경우 너무 두꺼워서 Li 이온의 이동을 막아서 충방전이 이루어지지 못하게 된다. 상기 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)의 두께는 필름층의 이온 전도도 및 에너지 밀도를 고려하여 조절하는 것이 바람직하다.
- [104] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 분리막 역할을 하는 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)이 도 1과 같이 음극(1) 또는 양극(2)을 실링 구조로 둘러싸거나, 도 2와 같이 음극(1) 및 양극(2)을 동시에 실링 구조로 둘러싸고 있다.
- [105] 따라서, 도 1 및 도 2와 같이 본 발명의 전극 조립체(10,10a)는 음극(1) 및 양극(2)을 단순히 적층함에 의해 단위 셀을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 전기자동차용 대용량 전지를 구성하기 위하여 대형 사이즈로 제작될 때 다수의 단위 셀을 단순히 적층한 후, 케이스 조립이 이루어질 있다. 따라서, 본 발명은, 별도의 분리막 필름으로 다수의 바이 셀을 폴딩하는 공정을 거치는 종래기술과 비교하여 높은 조립생산성을 갖게 된다.

- [106] 음극(1) 및 양극(2)은 음극 및 양극 집전체(11,21)의 일부분을 돌출되게 형성한 음극 및 양극 단자(11a,21a)를 구비한다. 본 발명의 전극 조립체(10,10a)는 다수의 음극(1) 및 양극(2)을 적층 조립할 때 도 3과 같이 음극(1)의 음극 단자(11a)와 양극(2)의 양극 단자(21a)가 서로 반대 방향을 향하도록 적층하거나, 도 7에 도시된 바와 같이 음극(1)의 음극 단자(11a)와 양극(2)의 양극 단자(21a)가 서로 동일한 방향을 향하도록 적층한 후, 돌출된 음극 단자(11a) 및 양극 단자(21a)를 각각 용접하여 일체화한다.
- [107] 이 경우, 도 7과 같이 음극 단자(11a)와 양극 단자(21a)가 서로 동일한 방향을 향하여 적층되는 경우, 돌출된 음극 단자(11a) 및 양극 단자(21a)는 서로 간격을 갖도록 단자를 형성하는 것이 안전성 측면에서 바람직하다.
- [108] 종래의 필름 형식의 세퍼레이터가 고온에서 수축되는 문제점이 있지만 본 발명에서는 다공성 고분자 웹층(33a,33b)에 무기물이 함유되어 있어 500°C에서 열처리시에도 수축하거나 용융(melting)되지 않고 형태를 유지한다.
- [109] 기존의 폴리올레핀계 필름 세퍼레이터는 내부 단락시 초기 발열에 의해 손상된 부분에 더하여 그 주변 필름이 계속 수축되거나 용융되어 필름 세퍼레이터가 타서 없어지는 부분이 넓어지게 되므로 더욱 하드 단락(hard short-circuit)을 발생시키게 되지만, 본 발명의 전극은 내부 단락이 일어난 부분에서 작은 손상이 있을 뿐 단락 부위가 넓어지는 현상으로 이어지지 않는다.
- [110] 또한, 본 발명의 전극은 과충전시에도 하드 단락이 아닌 아주 작은 미세 단락(soft short-circuit)을 일으켜 과충전 전류를 계속 소비함으로써 5V~6V 사이의 일정 전압과 100°C 이하의 전지 온도를 유지하게 되므로 과충전 안정성도 향상시킬 수 있다.
- [111] 본 발명의 이차 전지는 분리막을 포함하는 전극 조립체에 전해액을 포함한다.
- [112] 본 발명에 따른 전해액은 비수성 유기용매를 포함하며, 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는 것은 아니다.
- [113] 또한, 본 발명에 따른 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 그 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [114] 상술한 바와 같이, 양극(2) 및 음극(1)을 조합하여 전극 조립체(10,10a)를 형성한 후, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 캡조립체로 개구부를 마감한 뒤 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [115] 이하에 도 8 내지 도 14를 참고하여 본 발명의 이차 전지의 제조방법을 설명한다. 이차 전지의 제조방법 설명은 제1 및 제2 실시예에 따른 전극 조립체를 예를 들어 설명한다.

- [116] 먼저, 스트립 형태의 음극 집전체(11)에 바이셀을 형성하도록 음극 활물질(13a,13b)을 포함하는 슬러리를 양면 캐스팅하고 롤 프레싱하여 음극 스트립(12)을 형성하고(S11), 이를 권선기를 사용하여 릴에 권선한다.
- [117] 이 경우, 음극 집전체(11)에 형성되는 음극 활물질(13a,13b)은 도 9에 도시된 바와 같이, 후속 공정에서 피어싱 홀(12a,12b)이 형성되고, 또한 음극 단자(11a)가 형성되는 양측면의 일정한 폭은 배제하는 것이 바람직하다.
- [118] 이어서, 릴에 권선된 음극 스트립(12)을 스텝 모터 또는 서보 모터로 구동되는 한쌍의 이송롤러(14a,14b)를 사용하여 스텝-바이-스텝 또는 연속적으로 이송하면서 피어싱 금형(16)을 사용하여 양측면에 순차적으로 일정한 간격을 갖는 다수의 피어싱 홀(12a,12b)을 형성한다.
- [119] 상기 다수의 피어싱 홀(12a,12b)은 연속적으로 연결되어 있는 다수의 단위 전극셀을 2차 공정에서 개별로 분리할 때 각 전극셀의 정 위치를 결정하는 데 사용될 수 있다. 또한, 피어싱 홀(12a,12b)은 일반적으로 재료를 이송할 때 쓰이는 홀이지만, 배터리 전극 소재는 두께가 얇아서 피어싱 홀(12a,12b)을 이용하여 이송할 수 없으나, 집전체로 사용되는 스트립 재료의 종류나 두께 등에 따라 적용될 수도 있다.
- [120] 더욱이, 스트립 형태의 음극 집전체(11)의 양측면에 후술하는 바와 같이, 음극 단자(11a)가 형성되는 부분에 무지부 형성공정을 생략하도록 마스킹 테이프(15a,15b)를 부착하여 분리막이 형성되는 것을 차단하는 경우, 음극 집전체(11)의 양측면은 인장강도가 증가함에 따라 피어싱 홀(12a,12b)은 음극 스트립(12)의 이용에 이용될 수 있다. 상기 마스킹 테이프(24a,24b)를 이용하면 분리막 형성 공정이 완료된 후 마스킹 테이프(15a,15b)를 제거하면 음극 단자(11a)가 형성되므로 종래와 같은 별도의 무지부 형성공정을 생략할 수 있다.
- [121] 따라서, 음극 스트립(12)의 이송(Feeding)은 롤러(14a,14b)를 통한 모터 회전으로 이송할 수도 있으며, 피어싱 홀(12a,12b)을 이용하여 회전롤러에 돌기가 돌출 형성되어 있어 돌기가 피어싱 홀(12a,12b)에 기어와 같이 고정되어 회전롤러의 회전에 따라 이송이 이루어질 수 있다.
- [122] 한편, 상기 피어싱 홀(12a)은 후속 공정에서 단위 전극셀(20a-20c) 및 단위 전극셀(30a-30d)에 대한 분리막 형성이 이루어진 후, 음극 단자(11a) 또는 양극 단자(21a)와 함께 단위 전극셀(20a-20c) 및 단위 전극셀(30a-30d)이 음극 스트립(12) 또는 양극 스트립(22)으로부터 분리된 후 음극(1) 및 양극(2)의 적층 조립이 이루어질 때, 음극 단자(11a) 또는 양극 단자(21a)의 외측에 위치한 적어도 2개의 피어싱 홀(12a)은 적층되는 음극(1) 및 양극(2)의 정렬시에 이용될 수 있다.
- [123] 또한, 상기 다수의 피어싱 홀(12a,12b) 대신에 음극 스트립(12)의 양측면에 순차적으로 일정한 간격을 갖는 노칭 형상을 부여함에 의해 전극셀의 위치를 지정할 수 있다.
- [124] 그 후, 후속 공정으로 블랭킹 장비(18)를 사용하여 블랭킹(blanking)(즉, 타발

성형)을 실시하여 음극 스트립(12)으로부터 다수의 단위 전극셀(20a-20c)을 음극 단자(11a)를 형성할 부분을 남기고 부분적으로 분리한다(S12).

- [125] 즉, 음극 스트립(12)의 스텝-바이-스텝 방식 이송에 따라 1단위 공정 길이만큼 이송한 후, 각각의 단위 공정(1ST, 2ST)마다 블랭킹을 실시하여 인접한 단위 전극셀(20a-20c) 사이, 단위 전극셀(20a-20c)과 마스크 테이프(15a, 15b) 부착 영역 사이에 각각 공간(S)을 형성함에 의해 각 단위 전극셀(20a-20c)을 직사각형 또는 정사각형 등의 일정한 면적을 갖는 사각형 형상을 갖도록 타발한다. 이 경우, 단위 공정(1ST, 2ST)의 시작부분과 종료부분 사이의 설정은 다르게 변형 가능하다.
- [126] 이 경우, 사각형의 모서리는 후속 공정에서 분리막이 단위 전극셀(20a-20c)의 양면에 형성될 때 쉽게 실링 구조를 형성하도록 각각 라운드 처리가 이루어지는 것이 바람직하다.
- [127] 또한, 단위 전극셀(20a-20c)은 후속 공정에서 예를 들어, 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 사용하여 분리막을 형성하는 경우, 고분자 방사용액은 다수의 방사노즐을 통하여 고압으로 방사가 이루어짐과 동시에 각 방사노즐마다 에어의 분사가 이루어지는 환경에 놓이게 된다.
- [128] 따라서, 단위 전극셀(20a-20c)이 높은 에어압 환경에서 위치를 유지하면서 분리막 형성을 위한 고분자 방사용액의 전기방사가 원하는 부분에 이루어지려면 단위 전극셀(20a-20c)의 유동을 차단할 필요가 있다.
- [129] 또한, 분리막 형성을 위한 전기방사가 연속적으로 이루어지려면 별개로 분리된 단위 전극셀(20a-20c)도 전기방사장비의 콜렉터를 따라 이송됨과 동시에 후속 처리를 위해 와인더에 권선되려면 연속적인 이송이 이루어지도록 상호 연결되는 것이 생산성 측면에서 매우 바람직하다.
- [130] 따라서, 본 발명에서는 이러한 점들을 고려하여 단위 전극셀(20a-20c) 사이에는 적어도 2개, 바람직하게는 3개의 연결용 브리지(24a-24c)가 상측, 중간, 하측에 상호 연결되고, 단위 전극셀(20a-20c)의 상측 또는 하측에는 음극 단자(11a)를 형성하는 부분이 음극 스트립(12)과 연결되도록 타발 성형이 이루어진다.
- [131] 이 경우, 상기 브리지(24a-24c)에 코팅된 음극 활물질(13a, 13b)은 후속 공정에서 분리막으로 양면에 코팅이 이루어질지라도 단위 전극셀(20a-20c)을 개별적으로 분리하는 경우, 절단면에 노출된 브리지(24a-24c) 부위로부터 코팅된 음극 활물질(13a, 13b)의 미세 조각이 분리되어 노출될 수 있다. 필요에 따라 연결용 브리지(24a-24c)에 코팅된 음극 활물질(13a, 13b)을 제거할 수도 있다.
- [132] 상기 도 9에 도시된 단위 전극셀(20a-20c)에 대한 브리지(24a-24c)는 좌/우 대칭 구조를 이루고 있으나, 도 11 및 도 12와 같이 비대칭 구조로 변형될 수 있다.
- [133] 도 11에 도시된 변형예는 단위 전극셀(20a, 20b)의 일측면과 타측면에 배치된 수평 브리지(25a-25d)의 위치가 서로 다른 레벨로 설정하고, 필요에 따라 하측면에도 단위 전극셀(20a, 20b)의 유동을 방지하도록 한쌍의 수직 브리지(25e, 25f)를 추가로 형성할 수 있다. 상기 단위 전극셀(20a, 20b) 사이에

- 배치된 횡단 브리지(12c)는 수평 브리지(25a-25d)를 잡아주는 역할을 한다.
- [134] 도 12에 도시된 다른 변형에는 서로 인접한 단위 전극셀(20a,20b)의 일측면과 타측면에 배치된 수평 브리지(26a-26d;27a-27d)의 위치가 서로 다른 레벨로 설정되어 있다. 상기 단위 전극셀(20a,20b) 사이에 배치된 횡단 브리지(12c)는 인접한 4개의 수평 브리지(26c,26d,27a,27b)를 잡아주는 역할을 한다.
- [135] 도 11 및 도 12와 같이 수평 브리지(25a-25d)의 위치가 서로 다른 레벨로 설정되거나 또는 인접된 단위 전극셀(20a,20b)의 수평 브리지(26a-26d;27a-27d)의 위치가 서로 다른 레벨로 설정되는 경우, 다층 구조로 적층될 때 브리지 사이의 단락(short-circuit)이 발생하는 것을 차단하여 안전성이 도모될 수 있다.
- [136] 즉, 단위 전극셀(20a,20b)에 분리막(3)을 양면에 형성하고, 동일한 방법으로 양극용 단위 전극셀에 분리막(3)을 양면에 형성하여 도 2와 같이 음극(1)과 양극(2)을 교대로 적층 조립하는 경우, 단위 전극셀(20a-20c)을 분리할 때 노출되는 브리지 부분이 서로 동일한 위치에 적층 배치되는 것을 피하는 것이 장기적인 신뢰성면에서 바람직하다.
- [137] 더욱이, 단위 전극셀(20a-20c)을 상호 연결하기 위한 브리지 구조는 분리막 형성 공정시에 단위 전극셀(20a-20c)의 유동을 잡아주면서 개별적으로 분리할 때 브리지 노출부위를 최소로 하는 것이라면 어떤 구조로도 변형이 이루어질 수 있다.
- [138] 음극 스트립(12)으로부터 타발 성형된 단위 전극셀(20a-20c)은 그 후, 분리막 형성을 위한 방사 챔버로 쉽게 운반되도록 종이 롤(paper roll)(26)로부터 공급되는 종이(26a)와 함께 와인더(28)에 의해 롤 형태로 권선된다. 단위 전극셀(20a-20c)과 함께 권선되는 종이(26a)는 바이셀 형태의 음극 활물질(13a,13b)끼리 서로 접촉하여 손상이 발생하는 것을 방지하며, 권선된 상태를 유지하는 역할도 하게 된다.
- [139] 한편, 상기 음극용 단위 전극셀(20a-20c)을 형성하는 방법 및 구조와 동일 또는 유사하게 양극용 단위 전극셀(30a-30d)을 형성하는 것이 가능하다.
- [140] 먼저, 도 1에 도시된 바와 같이, 분리막(3a,3b)이 모두 음극(1)에만 형성되고, 양극(2)에는 분리막(3a,3b)이 형성되지 않는 경우, 스트립 형태의 양극 집전체(21)에 양극 활물질(23a,23b)을 양면 형성(코팅)하여 양극 스트립(22)을 형성하고, 도 13과 같이, 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 블랭킹(blanking)(즉, 타발 성형)을 실시하여 양극 스트립(22)으로부터 양극용 단위 전극셀(30a-30d)을 완전하게 분리한다.
- [141] 이 경우, 단위 전극셀(30a-30d)은 일측에 양극 활물질(23a,23b)이 코팅되지 않은 양극 집전체(21)가 노출되어 양극 단자(21a)를 형성한다.
- [142] 또한, 도 2에 도시된 바와 같이, 음극(1)에 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)이 형성되고, 양극에 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)이 형성되는 경우, 상기한 음극용 단위 전극셀(20a-20c)을 형성하는 방법과 동일하게 양극용 단위 전극셀(30a-30d)을 준비할 수 있다.

- [143] 즉, 스트립 형태의 양극 집전체(21)에 양극 활물질(23a,23b)을 양면 형성(코팅)하여 양극 스트립(22)을 형성하고, 도 14와 같이, 스텝-바이-스텝 방식으로 1단위 공정 길이만큼 이송한 후, 각각의 단위 공정(1ST,2ST)마다 블랭킹(blanking)(즉, 타발 성형)을 실시하여 양극 스트립(22)으로부터 양극용 단위 전극셀(30a-30c)을 부분적으로 분리한다.
- [144] 이 경우, 분리막 형성을 위한 후속 공정에서 단위 전극셀(30a-30c)의 유동을 차단하도록 단위 전극셀(30a-30c) 사이에는 적어도 2개, 바람직하게는 3개의 연결용 브리지(24a-24c)가 상측, 중간, 하측에 상호 연결되고, 단위 전극셀(30a-30c)의 상측 또는 하측에는 양극 단자(21a)를 형성하는 부분이 양극 스트립(22)과 연결되도록 타발 성형이 이루어진다.
- [145] 그 후, 도 1에 도시된 본 발명의 제1실시예에 따른 전극 조립체를 제조하는 경우, 도 9에 도시된 다수의 음극용 단위 전극셀(20a-20c)이 권선된 롤을 사용하여 전기방사 챔버로 연속적으로 공급하면서 분리막(3a,3b)을 순차적으로 형성한다(S13).
- [146] 먼저, 상기 음극 활물질층(13a)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31a)을 형성한다. 상기 제1무기공 고분자 필름층(31a)은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자, 예를 들어, PVDF를 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 상기 방사용액을 상기 음극 활물질층(13a) 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 형성한 후, 상기 고분자의 용점 보다 다소 낮은 온도에서 다공성 고분자 웹을 열처리를 실시하거나 캘린더링함에 의해 제1무기공 고분자 필름층(31a)을 형성한다.
- [147] 상기 열처리 공정에서 열처리 온도가 고분자의 용점 보다 다소 낮은 높은 온도에서 실시할 수 있는 것은 고분자 웹에 용매가 잔존하고 있기 때문이며, 또한 열처리에 의해 고분자 웹이 완전히 녹는 것을 막으면서 무기공 필름을 형성하도록 하기 위함이다.
- [148] 상기 본 발명에 적용되는 방사 방법은 일반적인 전기방사(electrospinning), 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning), 전기분사(electrospray), 전기분사방사(electrobrown spinning), 원심전기방사(centrifugal electrospinning), 플래쉬 전기방사(flash-electrospinning) 중 어느 하나를 사용할 수 있다.
- [149] 또한, 방사용액은 예를 들어, 다수의 방사노즐이 콜렉터의 진행방향 및 직각방향으로 배치된 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 각 방사노즐마다 에어의 분사가 이루어지는 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 사용하는 것이 바람직하다.
- [150] 이어서, 상기 제1무기공 고분자 필름층(31a)을 형성하는 방법과 동일한 방법으로 음극 활물질층(13b)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31b)을 형성한다.
- [151] 그 후, 상기 제1무기공 고분자 필름층(31a,31b) 위에 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자의 혼합물의 초극세 섬유상으로

이루어진 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)을 형성한다.

- [152] 즉, 상기 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)은 먼저 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및/또는 팽윤성 고분자와 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 방사용액을 제1무기공 고분자 필름층(31a) 위에 전기방사, 바람직하게는 에어 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제1다공성 고분자 웹을 형성한다.
- [153] 이어서, 상기와 동일하게 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및/또는 팽윤성 고분자와 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 방사용액을 제1무기공 고분자 필름층(31b) 위에 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제2다공성 고분자 웹을 형성한다.
- [154] 그 후, 상기 제1 및 제2 다공성 고분자 웹을 캘린더링하여 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)을 얻는다.
- [155] 2층 구조의 분리막(3a,3b)을 형성하는 방법은 상기 방법 이외에 다른 순서에 따라 형성할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질층(13a)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31a) 및 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a)을 순차적으로 형성하고, 이어서 반대면의 음극 활물질층(13b)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31b) 및 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33b)을 순차적으로 형성하는 것도 가능하다.
- [156] 이어서, 양면이 2층 구조의 분리막(3a,3b)으로 둘러싸인 다수의 음극용 단위 전극셀(20a-20c)에 대하여 단위 전극셀(20a-20c)을 각각 분리시키도록 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 단위 전극셀(20a-20c)로부터 연장된 분리막(3a,3b) 영역에 커팅선(40)이 설정되고, 또한 음극 단자(11a)까지 분리시키는 타발 성형을 실시한다(S14). 그 후, 음극 단자(11a) 부분에 부착되어 있는 마스킹 테이프(15a)를 제거하면 도 1 및 도 7에 도시된 음극(1)을 얻게 된다.
- [157] 따라서, 도 13에 도시된 양극(2)을 음극(1)과 함께 적층 조립하면, 전극조립체(10)가 얻어진다.
- [158] 이 경우, 바람직하게는 상기 단위 전극셀(20a-20c)을 음극 단자(11a)까지 음극 스트립(12)으로부터 타발 성형할 때 음극 단자(11a)의 외측에 위치한 적어도 2개의 피어싱 홀(12a)을 함께 절단하여 분리한다. 또한, 후술하는 바와 같이 양극(2)의 경우에도 바람직하게는 상기 단위 전극셀(30a-30c)을 양극 단자(21a)까지 양극 스트립(22)으로부터 타발 성형할 때 양극 단자(21a)의 외측에 위치한 적어도 2개의 피어싱 홀(12a)을 함께 절단하여 분리한다.
- [159] 따라서, 다수의 음극(1)과 양극(2)의 적층 조립이 이루어질 때, 상기 적어도 2개의 피어싱 홀(12a)을 이용하면 쉽게 다수의 음극(1) 및 양극(2)을 정렬할 수 있게 된다.
- [160] 그 후, 다수의 음극(1) 및 양극(2)이 정렬되면, 음극 단자(11a)와 양극 단자(21a) 외측의 피어싱 홀(12a) 부분은 절단되고, 다수의 음극 단자(11a)와 다수의 양극 단자(21a)는 각각 함께 용접되어 일체화가 이루어져서 음극(1) 및 양극(2)의 외부

터미널과 연결된다.

- [161] 한편, 도 2에 도시된 제2실시예에 따른 전극조립체(10)를 제조하는 경우, 음극(1)에 대하여는 상기 음극 활물질층(13a)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31a)을 형성하고, 이어서, 음극 활물질층(13b)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31b)을 형성한다(S13).
- [162] 또한, 양극(2)에 대하여는 상기 양극 활물질층(23a)을 커버하도록 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및/또는 팽윤성 고분자와 무기물 입자의 혼합물을 용매에 용해시켜 방사용액을 형성하고, 방사용액을 전기방사하여 제1다공성 고분자 웹을 형성한 후, 동일한 방사용액을 양극 활물질층(23b)을 커버하도록 전기방사하여 제2다공성 고분자 웹을 형성한다. 그 후, 상기 제1 및 제2 다공성 고분자 웹을 캘린더링하여 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)을 형성한다(S13).
- [163] 상기와 같이, 음극 활물질층(13a,13b)을 커버하도록 제1무기공 고분자 필름층(31: 31a,31b)을 음극(1)에 형성한 후, 각각 양면이 1층 구조의 분리막(3)으로 둘러싸인 다수의 음극용 단위 전극셀(20a-20c)에 대하여 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 단위 전극셀(20a-20c)로부터 연장된 분리막(3) 영역에 커팅선(40)을 설정하고, 또한 음극 단자(11a)까지 분리하는 타발 성형을 실시한다(S14). 그 후, 음극 단자(11a) 부분에 부착되어 있는 마스킹 테이프(15a)를 제거하면 도 2에 도시된 음극(1)을 얻게 된다.
- [164] 상기와 유사하게 양극 활물질층(23a,23b)을 커버하도록 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33: 33a,33b)을 양극(2)에 형성한 후(S13), 각각 양면이 1층 구조의 분리막(3)으로 둘러싸인 다수의 양극용 단위 전극셀(30a-30c)에 대하여 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 단위 전극셀(30a-30c)로부터 연장된 분리막(3) 영역에 커팅선을 설정하고, 또한 양극 단자(21a)까지 분리하는 타발 성형을 실시한다(S14). 그 후, 양극 단자(21a) 부분에 부착되어 있는 마스킹 테이프를 제거하면 도 2에 도시된 양극(2)을 얻게 된다.
- [165] 따라서, 양극(2)을 음극(1)과 함께 적층 조립하면, 전극조립체(10a)가 얻어진다.
- [166] 상기 실시예에서는 음극 단자(11a)와 양극 단자(21a)가 형성되는 단자 부분을 마스킹 테이프를 사용한 마스킹 처리 상태에서 제1 무기공 고분자 필름층(31a,31b)과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층(33a,33b)과 형성함에 따라 별도의 무지부 형성 공정을 배제할 수 있다.
- [167] 그 후, 상기 양극(2) 및 음극(1)을 대향시켜 압착 조립된 전극조립체(10,10a), 즉 단위 셀을 이용하여, 예를 들어, 전기자동차용 대용량 전지와 같이 대형 사이즈로 제작하는 경우 다수의 단위 셀을 단순히 적층한 후(S15), 케이스 조립 공정을 진행할 수 있다(S16).
- [168] 그 후, 케이스의 개구부를 마감한 후 전해액을 주입하여(S17), 이차 전지를 제조한다.
- [169] 상기한 바와 같이, 본 발명에서는 음극(1) 및/또는 양극(2)이 분리막에 의해

실링된 구조를 가지고 있으므로, 음극(1) 및 양극(2)을 단순히 대향시켜 압착 조립하여 전극조립체(10,10a), 즉 단위 셀을 형성할 수 있어, 별도의 분리막 필름으로 다수의 바이 셀을 폴딩하는 공정을 거치는 종래기술과 비교하여 높은 조립생산성을 갖는다.

- [170] 또한, 본 발명에서는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 재료로 이루어진 무기공 고분자 필름층(31a,31b)을 음극 활물질층(13a,13b)의 표면에 밀착 형성함에 의해, 전해액에 의해 팽윤이 이루어지면서 리튬 이온의 전도를 유지하면서도 음극 활물질층(13a,13b)과 필름 사이의 공간 형성을 차단하여 리튬 이온이 쌓여서 리튬 금속으로 석출되는 현상을 방지할 수 있고, 그 결과, 음극(1)의 표면에 덴드라이트 형성을 억제할 수 있어 안전성 향상을 도모할 수 있다.
- [171] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [172] <양극 전극에 2층 구조의 분리막 직접 방사>
- [173] <실시예 1>
- [174] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% web DMAc Solution + PVdF 22wt% Film (Acetone:DMAc = 2:8)
- [175] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidenefluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다.
- [176] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25Mpa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 양극 전극 위에 직접 형성하였다.
- [177] 이어서, 제1 다공성 고분자 웹층에 연속적으로 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다. 즉, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 22g을 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 62.4g과 아세톤 15.6g이 혼합된 용제에 첨가하고 80°C에서 교반하여 방사용액을 제조한 후, 이 방사용액을 용액 탱크에 투입하고 고분자 용액을 22.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도와 습도는 제1 다공성 고분자 웹층을 만드는 구간과 동일하며, 다른 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.2Mpa의 에어압력을 부여하여 제1 다공성 고분자 웹층 위에 제2 다공성 고분자 웹층을

형성하였다.

- [178] 이렇게 서로 다른 용점을 갖는 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층은 이어서 120°C의 적외선 램프(IR Lamp)를 통과하는 열처리에 의해 PVDF로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.
- [179] 이어서, 양극 전극의 반대면을 연속적으로 상기와 동일한 방법으로 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하고 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.
- [180] 그 후, 양면에 2층 구조의 제1 다공성 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층이 형성된 양극은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켰다.
- [181] 열풍건조기를 통과하여 얻어진 최종품은 도 15에 도시된 바와 같이, 양극 전극의 양면에 고분자 나노섬유가 직접 방사되어 2층 구조의 분리막이 봉지 형태로 코팅된 것으로, 일측면의 분리막은 제1 다공성 고분자 웹층의 두께가 13 μ m, 무기공 필름층의 두께가 7 μ m로 형성되어 일측면은 20 μ m로 이루어지고, 양측면의 분리막 총 두께는 40 μ m로 형성되었다.
- [182] 따라서, 실시예 1을 이용하면, 양측면에 분리막이 봉지 형태로 실링된 다수의 양극을 다수의 음극과 교대로 적층하는 방법으로 쉽게 대용량의 이차전지를 구성할 수 있게 된다.
- [183] <2층 구조의 분리막에서 무기공 필름층의 두께에 따른 충방전 특성>
- [184] <실시예 2>
- [185] - PAN/PVdF(6/4) 11wt% web DMAc Solution + PVdF 22wt% Film
(Acetone:DMAc = 2:8)
- [186] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidenefluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다.
- [187] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5 μ l/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25Mpa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.
- [188] 이어서, 제1 다공성 고분자 웹층에 연속적으로 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다. 즉, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 22g을 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 62.4g과 아세톤 15.6g이 혼합된 용제에 첨가하고 80°C에서

교반하여 방사용액을 제조한 후, 이 방사용액을 용액 탱크에 투입하고 고분자 용액을 22.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도와 습도는 제1 다공성 고분자 웹층을 만드는 구간과 동일하며, 다른 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 쪽에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 쪽에 0.2Mpa의 에어압력을 부여하여 제2 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.

[189] 이렇게 서로 다른 용점을 갖는 2층 구조의 제1 및 제2 다공성 고분자 웹층은 이어서 120°C의 적외선 램프(IR Lamp)를 통과하는 열처리에 의해 PVDF로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 무기공의 필름 상으로 변형시켰다.

[190] 이어서 2층 구조의 제1 다공성 고분자 웹층과 무기공 고분자 필름층은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켜 2층 구조의 분리막을 얻었다.

[191] 얻어진 2층 구조의 분리막은 제1 다공성 고분자 웹층의 두께가 5um, 무기공 필름층의 두께가 10um, 총 두께가 15um로 측정되었다.

[192] 얻어진 실시예 2의 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 충방전 실험을 실시하였다.

[193] <비교예 1 내지 비교예 3>

[194] 비교예 1 내지 3은 제1 다공성 고분자 웹층의 두께는 실시예 2와 동일하게 5um를 유지하고, 무기공 필름층의 두께가 4um(비교예 1), 15um(비교예 2), 25um(비교예 3)로 서로 다르게 설정한 것을 제외하고 다른 조건은 실시예 2와 동일하게 적용하여 2층 구조의 분리막을 제작하였다.

[195] 얻어진 비교예 2의 분리막이 적용된 2Ah급 전지의 충방전 실험을 실시하였다.

[196] 무기공 필름층의 두께가 4um인 비교예 1의 분리막은 무기공 필름층이 부분적으로 용융되어 마이크로 단락이 발생하였으나, 5um인 경우는 발생하지 않았다.

[197] 실시예 2의 무기공 필름층의 두께가 10um인 경우 충전 및 방전 특성이 주기적으로 반복되는 특성 그래프가 얻어졌다.

[198] 또한, 무기공 필름층의 두께가 15um(비교예 2) 및 25um(비교예 3)인 경우, 충방전이 이루어지지 못하였다.

[199] <무기물 입자의 함량에 따른 내열 특성 시험>

[200] <실시예 3 내지 실시예 5, 비교예 4, 비교예 5 및 비교예 6>

[201] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위해서 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 6.6g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF: Polyvinylidenefluoride) 4.4g을 용제인 디메틸아세트 아마이드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 혼합 방사용액을 제조하였다. 이어서, 준비된 방사용액에 20nm의 Al₂O₃ 무기물 입자를 전체 고형분에 대하여 20wt% 첨가한다.

[202] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게

일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 노즐 팩에 0.25Mpa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF에 20nm Al_2O_3 무기물 입자가 혼합된 초극세 나노섬유로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 형성하였다.

[203] 얻어진 1층 구조의 다공성 고분자 웹층은 캘린더 장비로 이동하여, 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링하고, 잔존하는 용제나 수분을 제거하기 위해 20m/sec 속도로 온도가 100°C인 열풍건조기를 통과시켜 두께 20nm의 실시예 3의 분리막을 얻었다.

[204] 비교예 4, 비교예 5, 실시예 4 내지 실시예 5 및 비교예 6은 하기 표 1과 같이 실시예 3에서 방사용액에 PAN과 PVdF 혼합 고분자와 무기물 입자를 포함하는 전체에 대하여 20nm Al_2O_3 무기물 입자를 0, 5, 10, 15, 30wt%로 변화시켜 첨가한 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 3과 동일하게 1층 구조의 분리막을 제작하고, 얻어진 분리막에 대한 실온, 240°C, 500°C의 내열시험을 거친 후의 수축 여부를 확인하였고, 또한, 분리막의 내열시험에 따른 수축률, 인장강도, 방사용액의 방사안정성을 조사하여 하기 표 1에 기재하였다.

[205] 표 1

[Table 1]

	수축률(MD방향)	인장강도(MD방향: kgf/cm ²)	방사안정성
비교예 4(0wt%)	20.68	169.27	매우 좋음
비교예 5(5wt%)	12.59	166.21	매우 좋음
실시예 4(10wt%)	5.33	110.13	좋음
실시예 5(15wt%)	2.67	91.77	좋음
실시예 3(20wt%)	2	88.71	좋음
비교예 6(30wt%)	1	67.21	불안정

[206] 방사용액에 첨가되는 무기물 입자의 함량이 10 내지 20wt%인 경우 500°C의 내열시험을 거칠 때 수축률이 2 내지 5.33으로 낮고 방사안정성도 양호하였다. 수축률과 인장강도 등을 고려할 때 가장 바람직한 특성을 갖는 분리막은 실시예 5(15wt%)인 것으로 나타났다.

- [207] 또한, 본 발명의 내열성 분리막은 리튬이온이 편향을 통해서 급속도로 이동하면서 순간 온도가 400~500°C로 상승할지라도 나노 섬유로 이루어진 웹이기 때문에 열 확산 현상을 억제하며, 내열성 고분자 및 나노 섬유 내의 Al_2O_3 무기물 함유에 의해서 우수한 열적 안정성을 갖는 것으로 나타났다.
- [208] 상기한 실시예 설명에서는 음극 및 양극을 이루는 단위 전극셀이 바이셀 구조를 예를 들어 설명하였으나, 폴셀 구조를 가지는 것도 물론 가능하다. 또한, 단위 전극셀의 형상이 사각형상인 것을 예를 들어 설명하였으나, 원형 또는 기타 다른 형상으로 이루어지는 것도 물론 가능하다.
- [209] 더욱이, 분리막이 음극 및 양극에 분리되어 형성되거나, 어느 일측에 다층 구조로 형성되는 것을 예시하였으나, 음극 및 양극에 분리되어 형성됨과 동시에 어느 일측에 다층 구조로 형성되는 것도 가능하다. 이 경우, 음극과 양극이 압착 조립되어 분리막이 다층 구조를 형성함에 따라 쉽게 켜는 기능을 구현할 수 있게 된다.
- [210] 상기한 실시예에서는 분리막으로 제1무기공 고분자 필름층과 무기물 함유 다공성 고분자 웹층으로 이루어진 것을 예시하였으나, 다른 고분자 웹층으로 구성될 수 있다.
- [211] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

- [212] 본 발명은 각종 포터블 전자 기기의 이차 전지는 물론 하이브리드 전기자동차, 전기 자동차 및 연료전지 자동차 등과 같이 높은 내열성과 열 안정성이 요구되는 리튬이온 이차 전지, 리튬이온 고분자 전지, 슈퍼 커패시터를 포함하는 이차전지 및 이에 사용되는 분리막에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극을 분리시키는 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층; 및 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함하며, 상기 제1무기공 고분자 필름층과 다공성 고분자 웹층은 상기 음극과 양극의 양면에 각각 분리되어 형성되거나 또는 양극과 음극 중 어느 하나의 면에 적층되어 형성되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 전극 조립체는 상기 다공성 고분자 웹층에 의해 실링된 다수의 양극과 상기 제1무기공 고분자 필름층에 의해 실링된 다수의 음극이 교대로 적층된 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 양극의 다공성 고분자 웹층을 커버하도록 형성되며 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제2무기공 고분자 필름층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 양극과 음극은 각각 전극 활물질이 전극 집전체의 양면에 형성된 바이셀 구조인 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 양극과 음극은 각각 전극 활물질이 스트립형 전극 집전체의 양면에 형성된 전극 스트립에 연속적인 블랭킹(blanking)을 실시하여 얻어진 다수의 단위 전극셀에 분리막이 형성된 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 다수의 단위 전극셀은 분리막을 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하도록 인접한 단위 전극셀을 상호 연결하는 적어도 2개의 연결용 브리지를 포함하며, 상기 연결용 브리지는 분리막 형성 후 분리막과 함께 절단되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제1무기공 고분자 필름층은 PVDF, PEO, PMMA, TPU 중 어느 하나로 이루어진 것을 특징으로 하는 전극 조립체.

- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 무기물 입자는 10 내지 25 중량% 범위로 함유하며, 상기 무기물 입자의 크기는 10 내지 100nm 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1무기공 고분자 필름층의 두께는 5 내지 14 μ m 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체.
- [청구항 10] 스트립형 전극 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질층을 코팅하여 전극 스트립을 형성하는 제1단계;
상기 전극 스트립을 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 순차적인 제1블랭킹(blanking)을 실시하여 전극 스트립으로부터 다수의 단위 전극셀을 부분적으로 분리 형성하는 제2단계;
상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 분리막을 형성하는 제3단계; 및
상기 분리막이 형성된 다수의 단위 전극셀을 스텝-바이-스텝 방식으로 이송하면서 순차적인 제2블랭킹(blanking)을 실시하여 다수의 단위 전극셀을 전극 스트립으로부터 완전 분리하는 제4단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀을 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀 사이에 배치된 횡단 브리지와 각각 상기 횡단 브리지와 인접한 단위 전극셀 사이를 연결위치가 서로 상이한 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 분리막 형성할 때 단위 전극셀의 유동을 차단하기 위해 인접한 단위 전극셀 사이에 배치된 횡단 브리지와 각각 상기 횡단 브리지와 인접한 단위 전극셀 사이를 연결위치가 서로 상이하며, 일측과 타측의 연결위치가 서로 동일한 적어도 2개의 수평연결용 브리지를 통하여 상호 연결하도록 타발 성형이 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

- [청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 제2단계에 따라 얻어진 다수의 단위 전극셀은 전극 단자가 형성될 부분이 전극 스트립과 연결되는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 전극 스트립은 양측면을 따라 전극 활물질층이 코팅되지 않은 제1 및 제2 비코팅 영역을 포함하며,
상기 제3단계 이전에 제1 및 제2 비코팅 영역에 분리막 형성되는 것을 미리 차단하기 위해 마스킹 테이프를 부착하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 16] 제10항에 있어서,
상기 전극 스트립은 양측면을 따라 전극 활물질층이 코팅되지 않은 제1 및 제2 비코팅 영역을 포함하며,
상기 제4단계에서 다수의 단위 전극셀을 개별로 분리할 때 각 단위 전극셀의 정 위치를 결정하는 데 사용되도록 제2단계 이전에 전극 스트립의 제1 및 제2 비코팅 영역에 다수의 피어싱 홀을 순차적으로 일정한 간격으로 형성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 17] 제10항에 있어서,
상기 제3단계에서 상기 단위 전극셀이 음극일 때 상기 분리막은 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 18] 제17항에 있어서,
상기 제1무기공 고분자 필름층을 커버하도록 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.
- [청구항 19] 제10항에 있어서,
상기 단위 전극셀이 양극일 때 상기 제3단계는
내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 제1방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제1 다공성 고분자 웹층을 상기 양극의 표면에 형성하는 단계; 및
상기 제1다공성 고분자 웹층 위에 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료를 포함하는 제2방사용액을 전기방사하여 초극세 섬유상으로 이루어진 제2 다공성 고분자 웹층을 형성한 후 제2 다공성 고분자 웹층을

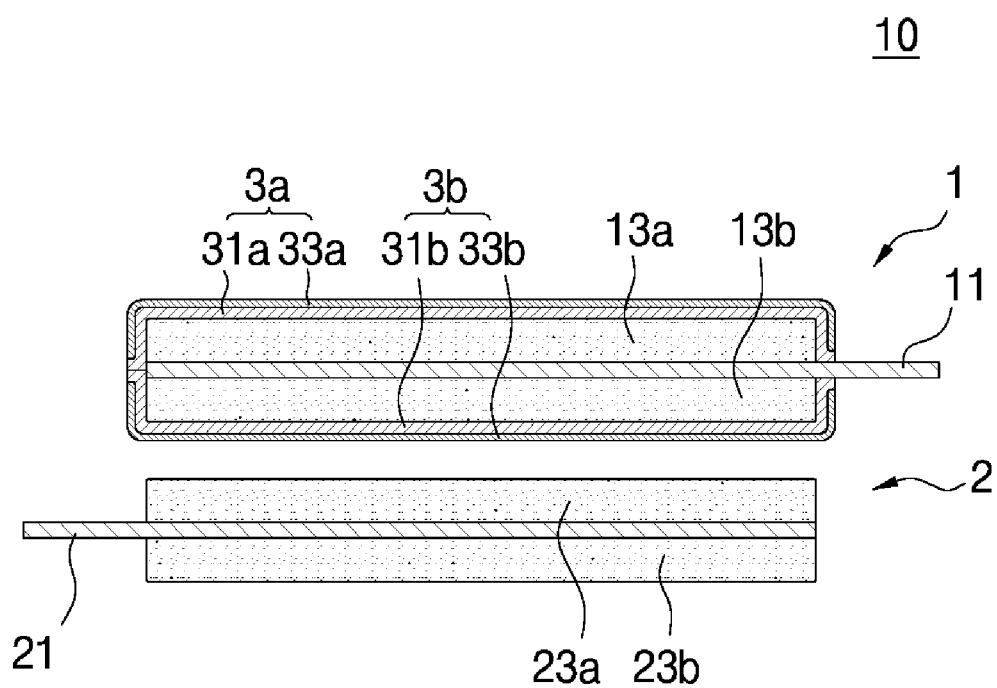
[청구항 20]

열처리하여 제1 무기공 고분자 필름층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

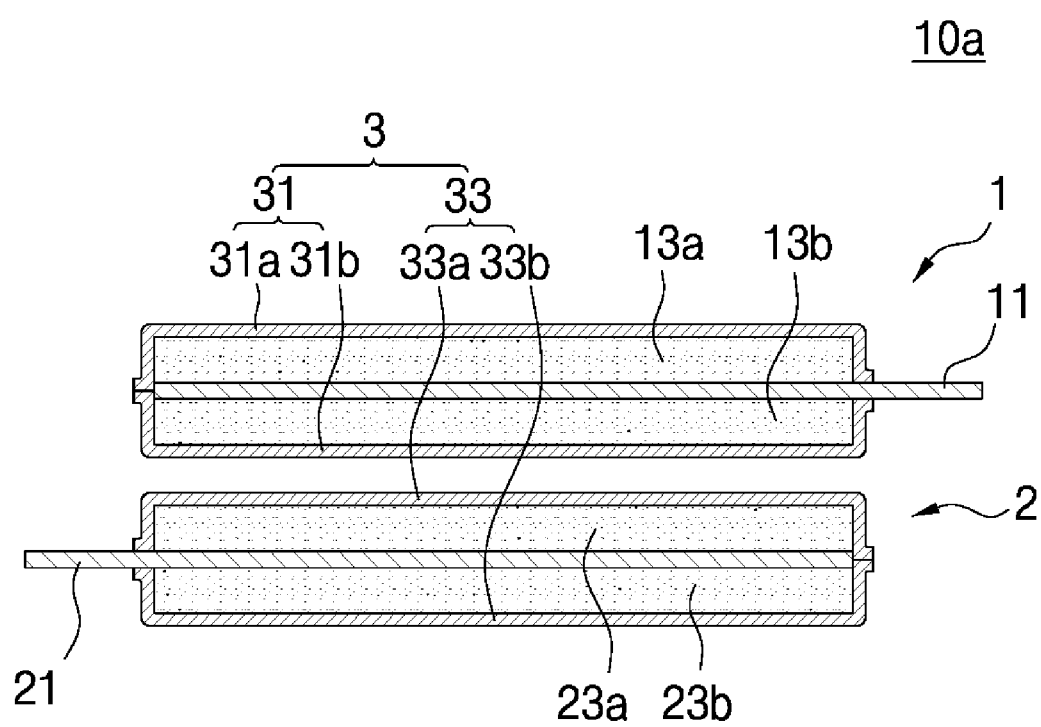
제10항에 있어서,

상기 제3단계에서 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층을 상기 단위 전극셀에 형성하여 음극을 형성하고, 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 상기 단위 전극셀에 형성하여 양극을 형성하는 것을 특징으로 하는 전극 조립체의 제조방법.

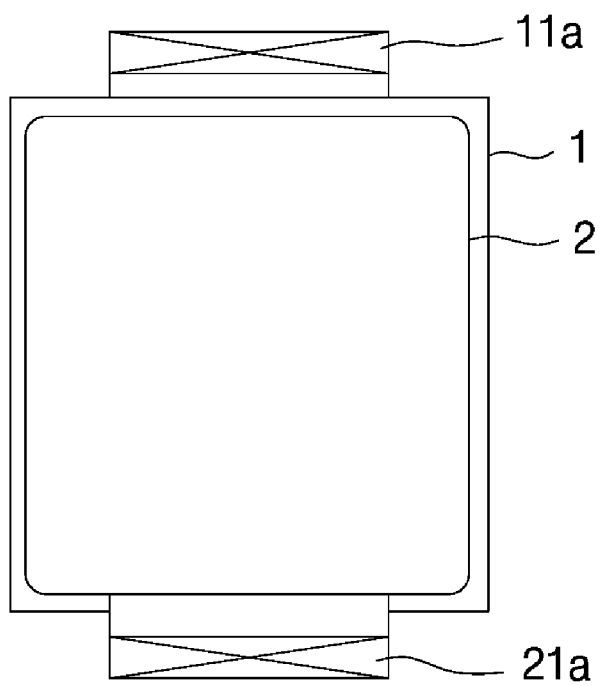
[Fig. 1]



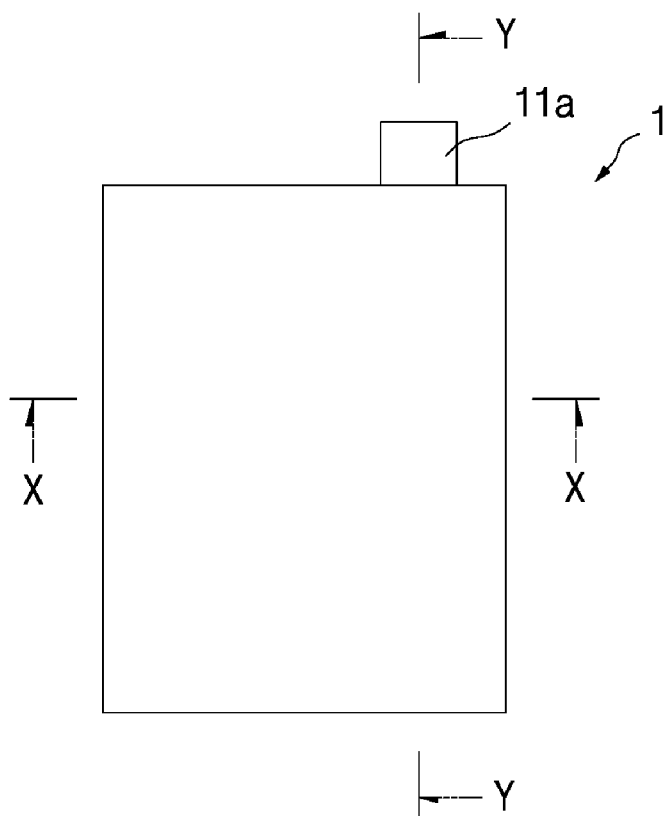
[Fig. 2]



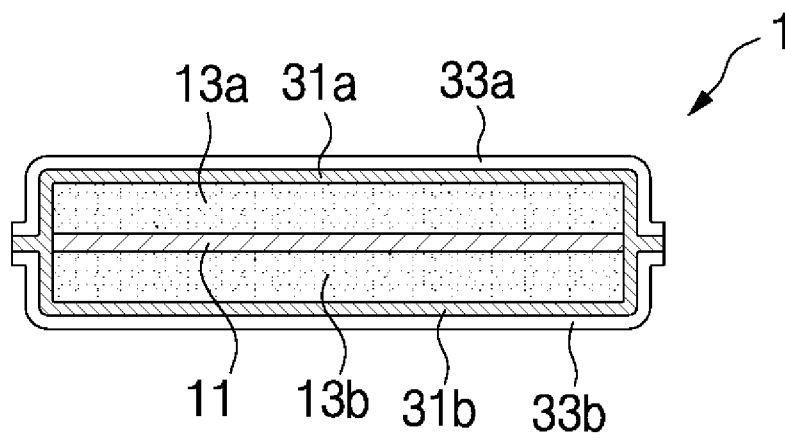
[Fig. 3]



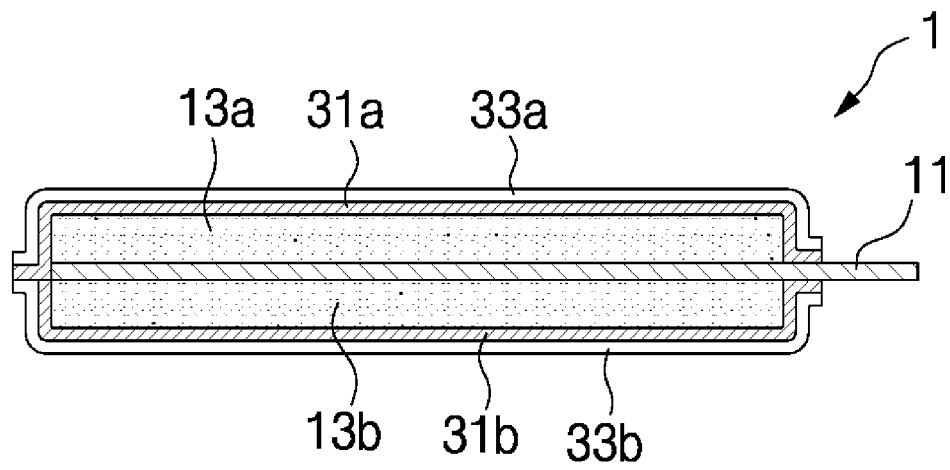
[Fig. 4]



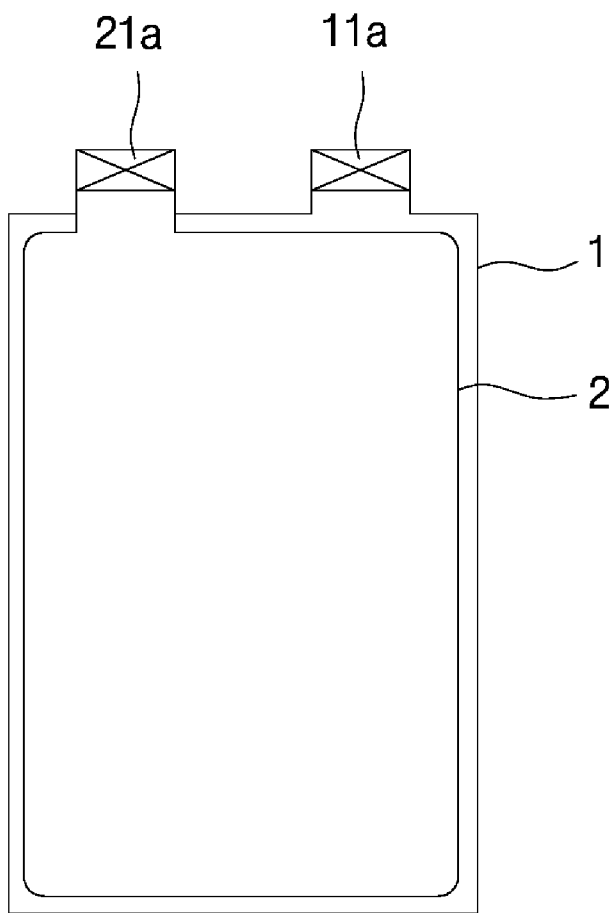
[Fig. 5]



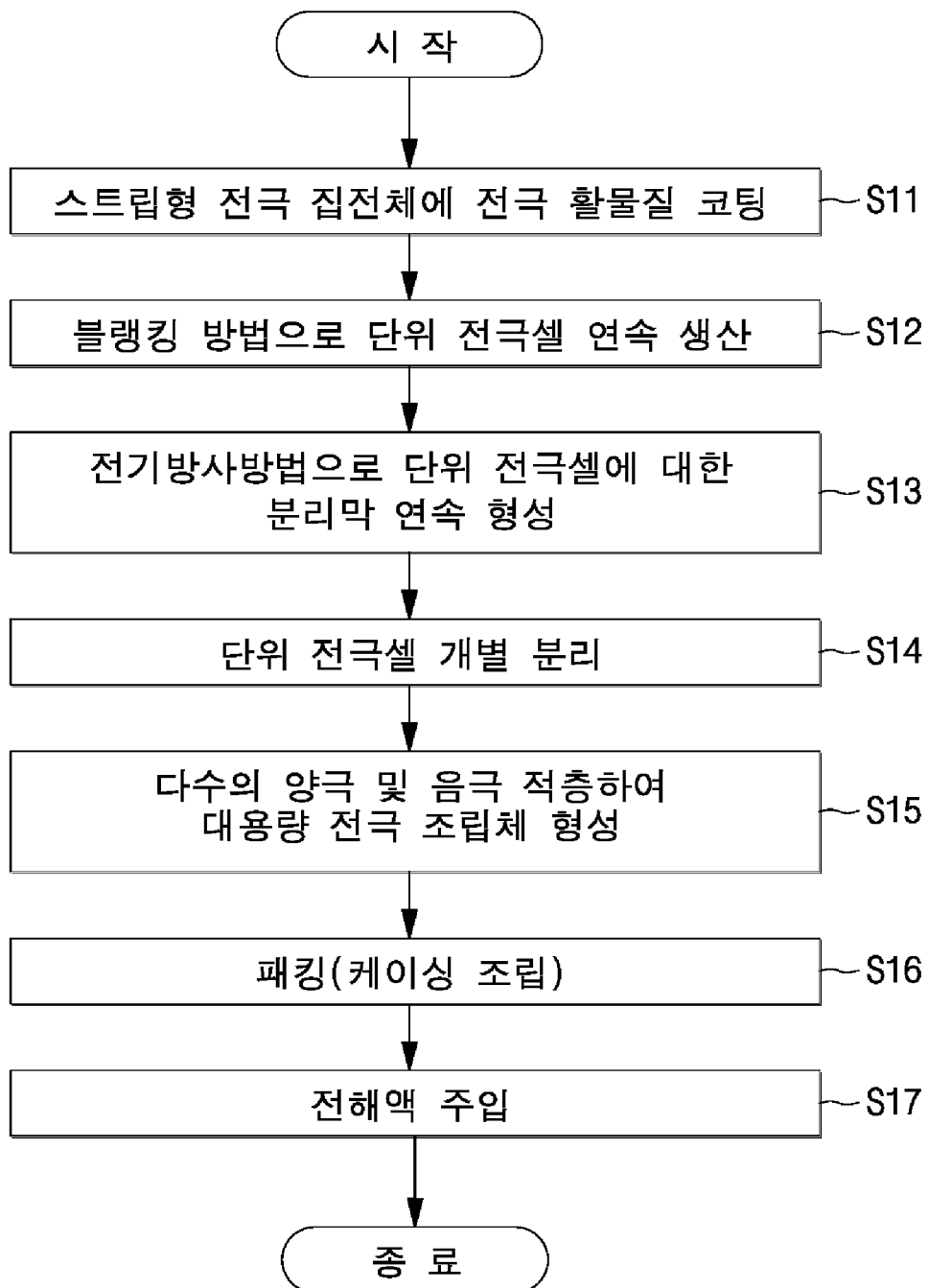
[Fig. 6]



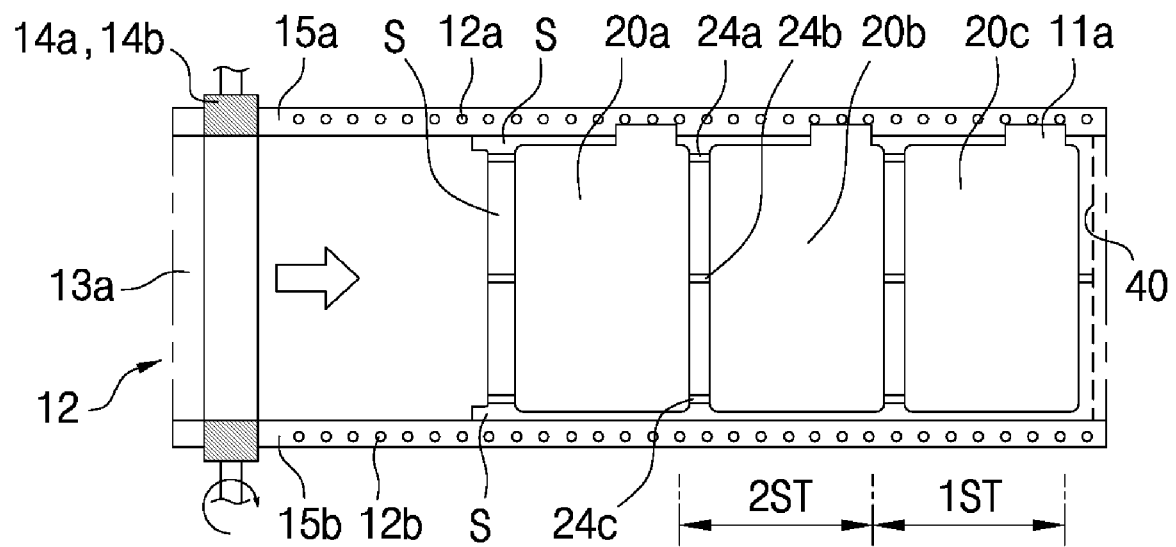
[Fig. 7]



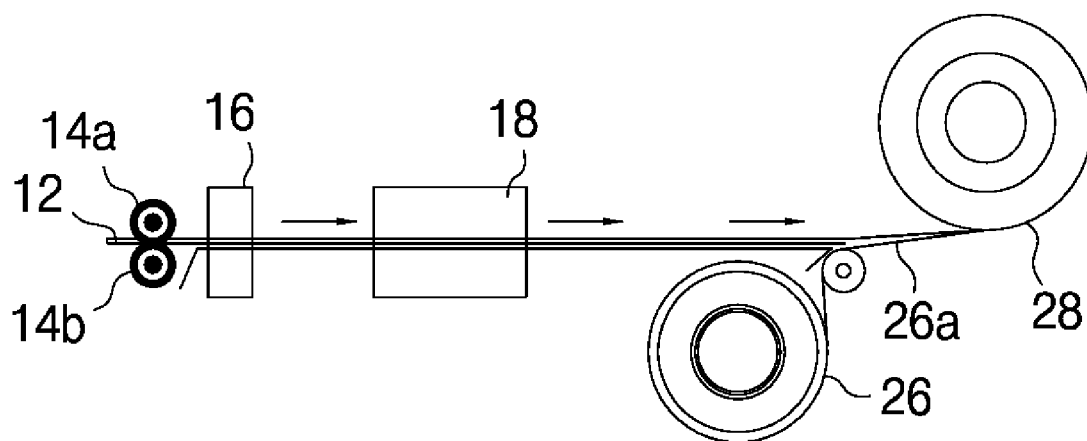
[Fig. 8]



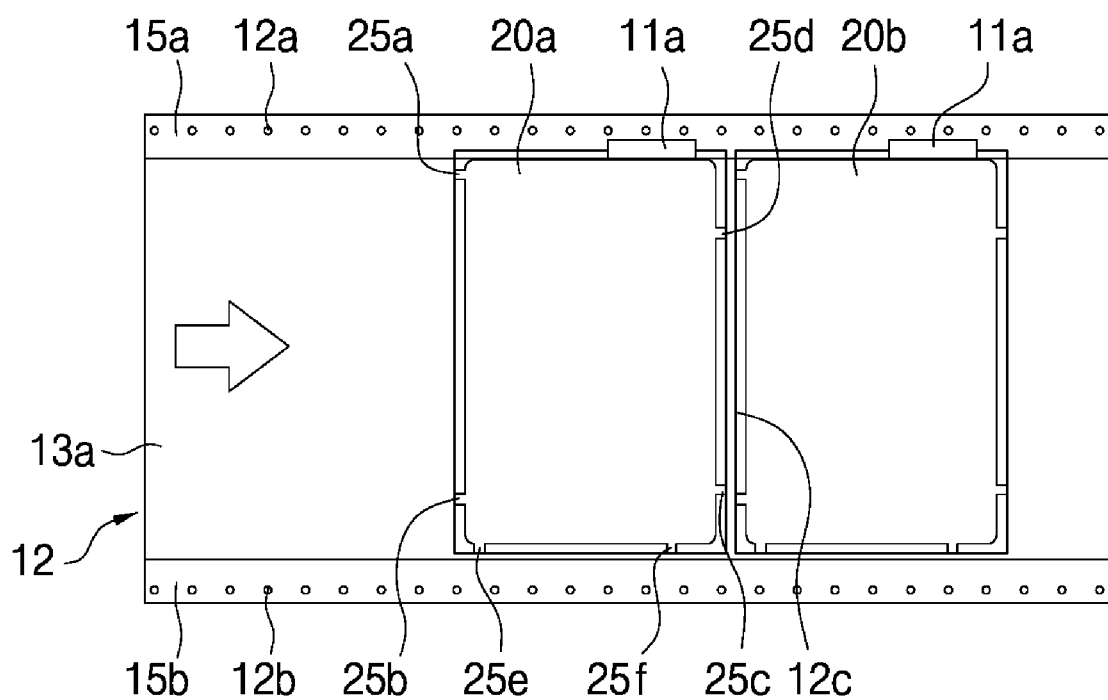
[Fig. 9]



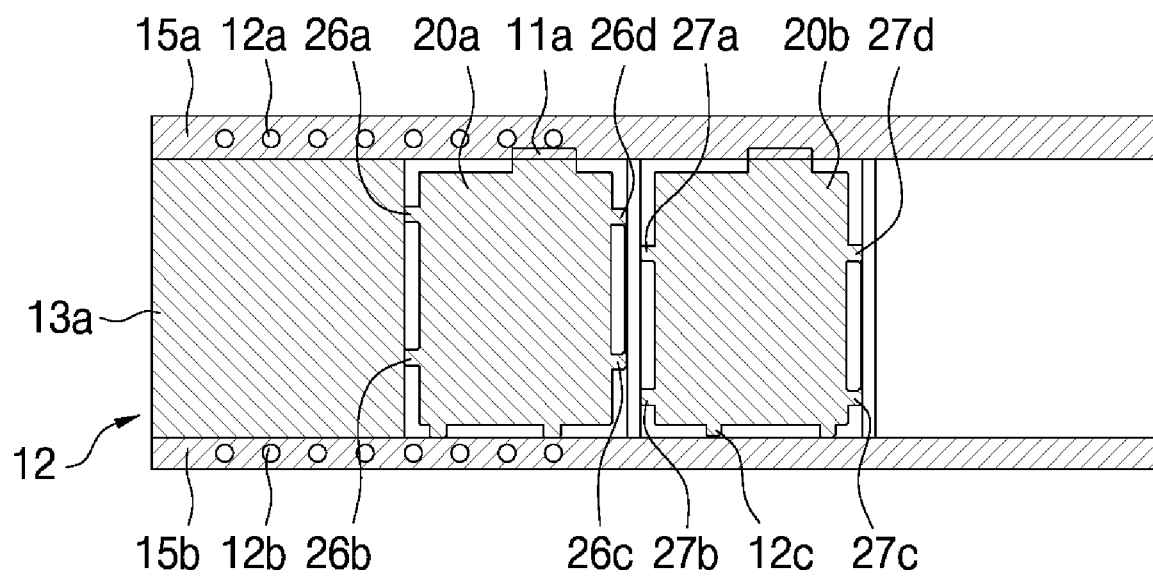
[Fig. 10]



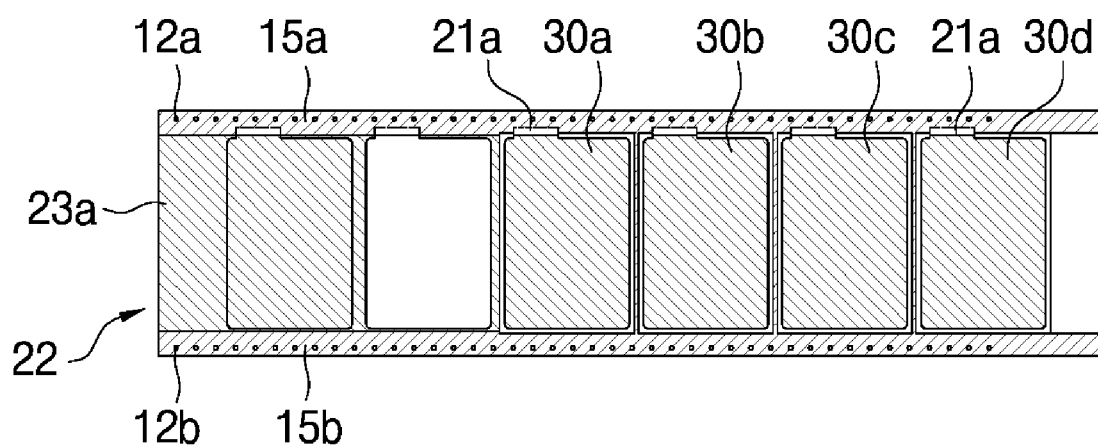
[Fig. 11]



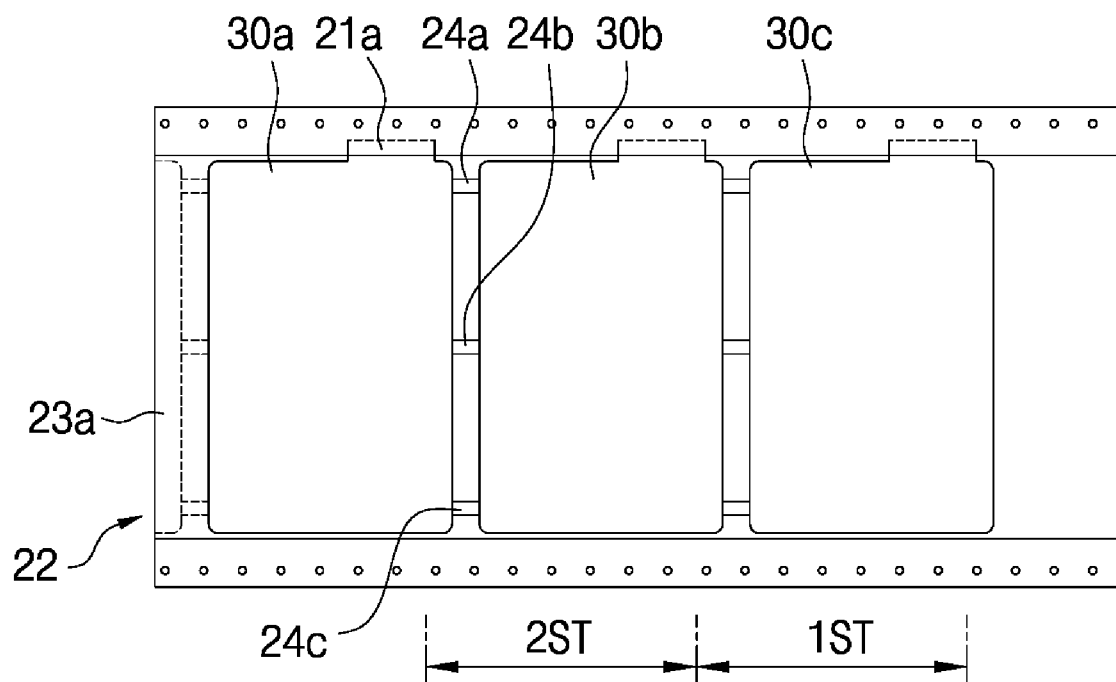
[Fig. 12]



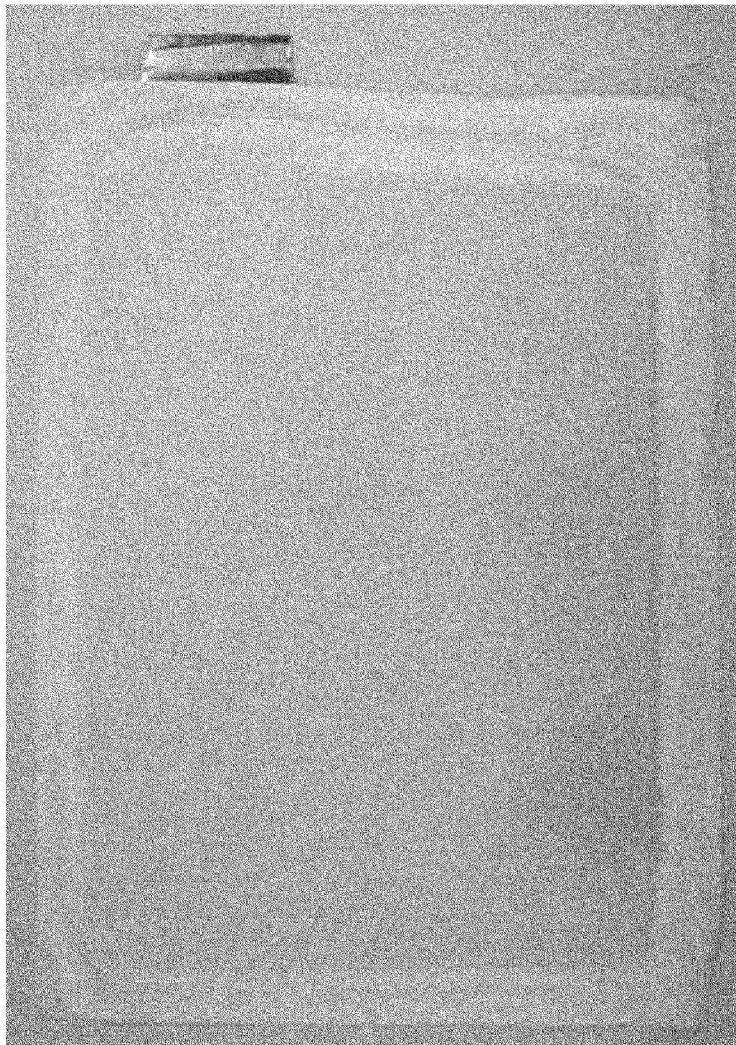
[Fig. 13]



[Fig. 14]



[Fig. 15]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011258**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 10/058; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 4/139; H01M 10/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: porous polymer web, heat resistant polymer, inorganic polymer film layer, battery, bi-cell, blanking

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0093714 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 18 August 2011 See abstract, claim 1 and figure 1.	1-20
A	KR 10-2005-0006540 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 January 2005 See abstract and claim 1.	1-20
A	KR 10-2011-0105365 A (AMOGREENTECH CO., LTD.) 26 September 2011 See abstract, claims 1,5 and figures 1,3.	1-20
A	KR 10-2011-0122861 A (MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIES, LTD.) 11 November 2011 See abstract, paragraphs [38]-[40] and figures 3-6.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 MARCH 2013 (27.03.2013)

Date of mailing of the international search report

27 MARCH 2013 (27.03.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/011258

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

Claims 1-9 pertain to a first non-porous polymer film layer which is swollen in electrolyte and made of electrolyte ion-conductive polymer materials, and an electrode assembly having a separator including a porous polymer web layer in a microfibrinous type of a heat-resistant polymer or a mixture in which a heat-resistant polymer, a swellable polymer, and inorganic particles, and claims 10-20 pertain to a method for manufacturing the electrode assembly, which comprises: a first step of forming an electrode strip by coating an electrode active material layer on at least one surface of a strip current collector; a second step of partially separating a plurality of unit electrode cells from an electrode strip by sequentially performing a first blanking while transferring the electrode strip in a step-by-step mode; a third step of forming a separator on both surfaces of the unit electrode cell while sequentially transferring the plurality of unit electrode cells; and a fourth step of completely separating the plurality of unit electrode cells from the electrode strip by sequentially performing a second blanking while transferring a plurality of unit electrode cells in which the separator is formed in a step-by-step mode.

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/011258

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0093714 A	18.08.2011	NONE	
KR 10-2005-0006540 A	17.01.2005	CN 1610177 A CN 1610177 C0 US 2005-0053840 A1	27.04.2005 27.04.2005 10.03.2005
KR 10-2011-0105365 A	26.09.2011	NONE	
KR 10-2011-0122861 A	11.11.2011	CN 102365773 A JP 2011-204614 A US 2013-0014625 A1 WO 2011-118763 A1	29.02.2012 13.10.2011 17.01.2013 29.09.2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/05(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/05; H01M 10/0565; H01M 10/058; H01M 10/0525; H01M 2/14; H01M 4/139; H01M 10/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 다공성 고분자 웹, 내열성 고분자, 무기 고분자 필름층, 전지, 바이셀, 블랭킹

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0093714 A (주식회사 아모그린텍) 2011.08.18 요약, 청구항 1항 및 도 1 참조.	1-20
A	KR 10-2005-0006540 A (한국과학기술연구원) 2005.01.17 요약 및 청구항 1항 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0105365 A (주식회사 아모그린텍) 2011.09.26 요약, 청구항 1,5항 및 도 1,3 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0122861 A (미츠비시 주교교 가부시킴가이샤) 2011.11.11 요약, 단락 [38]-[40] 및 도 3-6 참조.	1-20

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 03월 27일 (27.03.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 03월 27일 (27.03.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

조수익

전화번호 82-42-481-5893



제2기재란 일부 청구항을 조사할 수 없는 경우의 의견(첫 번째 용지의 2의 계속)

PCT 제17조(2)(a)의 규정에 따라 다음과 같은 이유로 일부 청구항에 대하여 본 국제조사보고서가 작성되지 아니하였습니다.

1. ☐ 청구항:
이 청구항은 본 기관이 조사할 필요가 없는 대상에 관련됩니다. 즉,
2. ☐ 청구항:
이 청구항은 유효한 국제조사를 수행할 수 없을 정도로 소정의 요건을 충족하지 아니하는 국제출원의 부분과 관련됩니다. 구체적으로는,
3. ☐ 청구항:
이 청구항은 종속청구항이나 PCT규칙 6.4(a)의 두 번째 및 세 번째 문장의 규정에 따라 작성되어 있지 않습니다.

제3기재란 발명의 단일성이 결여된 경우의 의견(첫 번째 용지의 3의 계속)

본 국제조사기관은 본 국제출원에 다음과 같이 다수의 발명이 있다고 봅니다.

청구항 1-9는 전해액에 팽윤이 이루어지며 전해질 이온의 전도가 가능한 고분자 재료로 이루어진 제1무기공 고분자 필름층 및 내열성 고분자 또는 내열성 고분자 및 팽윤성 고분자와, 무기물 입자가 혼합된 혼합물의 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹층을 포함한 분리막을 가진 전극조립체에 관한 것이고, 청구항 10-20는 스트립형 전극 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질층을 코팅하여 전극 스트립을 형성하는 제1단계; 상기 전극 스트립을 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 순차적인 제1블랭킹(blanking)을 실시하여 전극 스트립으로부터 다수의 단위 전극셀을 부분적으로 분리 형성하는 제2단계; 상기 다수의 단위 전극셀을 연속적으로 이송하면서 양면에 분리막을 형성하는 제3단계; 및 상기 분리막이 형성된 다수의 단위 전극셀을 스택-바이-스택 방식으로 이송하면서 순차적인 제2블랭킹(blanking)을 실시하여 다수의 단위 전극셀을 전극 스트립으로부터 완전 분리하는 제4단계를 가진 전극 조립체의 제조방법에 관한 것이다.

1. ☐ 출원인이 모든 추가수수료를 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 모든 조사 가능한 청구항을 대상으로 합니다.
2. ☒ 추가수수료 납부를 요구하지 않고도 모든 조사 가능한 청구항을 조사할 수 있었으므로, 본 기관은 추가수수료 납부를 요구하지 아니하였습니다.
3. ☐ 출원인이 추가수수료의 일부만을 기간 내에 납부하였으므로, 본 국제조사보고서는 수수료가 납부된 청구항만을 대상으로 합니다. 구체적인 청구항은 아래와 같습니다.
4. ☐ 출원인이 기간 내에 추가수수료를 납부하지 아니하였습니다. 따라서 본 국제조사보고서는 청구범위에 처음 기재된 발명에 한정되어 있으며, 해당 청구항은 아래와 같습니다.

이의신청에
관한 기재

- ☐ 출원인의 이의신청 및 이의신청료 납부(해당하는 경우)와 함께 추가수수료가 납부되었습니다.
- ☐ 출원인의 이의신청과 함께 추가수수료가 납부되었으나 이의신청료가 보정요구서에 명시된 기간 내에 납부되지 아니하였습니다.
- ☐ 이의신청 없이 추가수수료가 납부되었습니다.

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2011-0093714 A	2011.08.18	없음	
KR 10-2005-0006540 A	2005.01.17	CN 1610177 A	2005.04.27
		CN 1610177 C0	2005.04.27
		US 2005-0053840 A1	2005.03.10
KR 10-2011-0105365 A	2011.09.26	없음	
KR 10-2011-0122861 A	2011.11.11	CN 102365773 A	2012.02.29
		JP 2011-204614 A	2011.10.13
		US 2013-0014625 A1	2013.01.17
		WO 2011-118763 A1	2011.09.29