

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2019년 9월 19일 (19.09.2019)



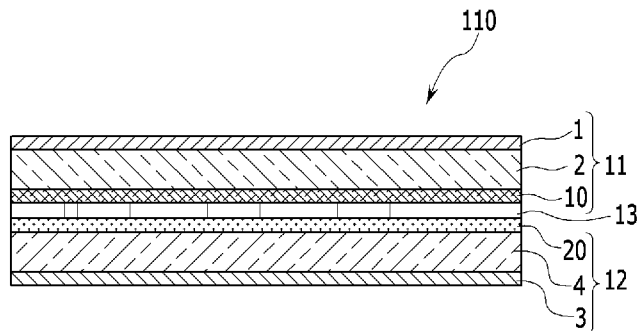
(10) 국제공개번호

WO 2019/177296 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/04* (2006.01) *H01M 2/16* (2006.01)
H01M 10/058 (2010.01)
 - (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/002526
 - (22) 국제출원일: 2019년 3월 5일 (05.03.2019)
 - (25) 출원언어: 한국어
 - (26) 공개언어: 한국어
 - (30) 우선권정보: 10-2018-0030286 2018년 3월 15일 (15.03.2018) KR
 - (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
 - (72) 발명자: 석훈 (SEOK, Hoon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 남중현 (NAM, Junghyun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 유희은 (YOO, Heecun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 윤연희 (YOON, Yeonhee); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 이규서 (LEE, Kyuseo); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 전복규 (JEON, Bokkyu); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 하재환 (HA, Jachwan); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
 - (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ELECTRODE ASSEMBLY AND RECHARGEABLE BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to an electrode assembly and a rechargeable battery including same. The electrode assembly may comprise: a negative electrode; a positive electrode; a separator interposed between the negative electrode and the positive electrode and including a first surface facing the negative electrode and a second surface facing the positive electrode; a first functional layer positioned on the first surface and including a fibrous polymer and a heat resistant polymer; and a second functional layer positioned on the second surface and including an inorganic particle and an organic particle.

(57) 요약서: 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지(ELECTRODE ASSEMBLY AND RECHARGEABLE BATTERY INCLUDING SAME)에 관한 것으로서, 상기 전극 조립체는, 음극, 양극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 상기 음극과 대면하는 제1 면 및 상기 양극과 대면하는 제2 면을 포함하는 세퍼레이터, 상기 제1 면에 위치하며, 섬유상 고분자 및 내열성 고분자를 포함하는 제1 기능층, 그리고 상기 제2 면에 위치하며, 무기 입자 및 유기 입자를 포함하는 제2 기능층을 포함할 수 있다.



WO 2019/177296 A1

명세서

발명의 명칭: 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지

기술분야

- [1] 본 개시는 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로는 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 또한, 최근에는 에너지 밀도가 높은 특성을 이용하여 리튬 이차 전지를 하이브리드 자동차나 전지 자동차의 구동용 전원 또는 전력 저장용 전원으로 사용하기 위한 연구도 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차 전지에서 주요 연구 과제 중의 하나는 이차 전지의 안전성을 향상시키는데 있다. 예를 들면, 내부 단락, 과충전 및 과방전등에 의해 리튬 이차 전지가 발열되어 전해질 분해 반응과 열폭주 현상이 발생할 경우, 전지 내부의 압력이 급격히 상승하여 전지의 폭발이 유발될수 있다. 이 중에서도 리튬 이차 전지의 내부 단락이 발생하는 경우 단락된 양극과 음극에서는 각 전극에 저장되어 있던 높은 전기 에너지가 순식간에 도전되므로 폭발의 위험이 매우 높다.
- [4] 이러한 폭발은 단순히 리튬 이차 전지가 파손되는 것 이외에 사용자에게 치명적인 피해를 가할 수 있으므로, 리튬 이차 전지의 안정성을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 개발이 시급하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 구현예들은 우수한 저항 특성을 향상시킴과 동시에 안정성이 향상된 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [6] 일 구현예에 따른 전극 조립체는, 음극; 양극; 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 상기 음극과 대면하는 제1 면 및 상기 양극과 대면하는 제2 면을 포함하는 세퍼레이터; 상기 제1 면에 위치하며, 섬유상 고분자 및 내열성 고분자를 포함하는 제1 기능층; 그리고, 상기 제2 면에 위치하며, 무기 입자 및 유기 입자를 포함하는 제2 기능층을 포함할 수 있다.
- [7] 일 구현예에 따른 이차 전지는, 일 구현예에 따른 전극 조립체 및 상기 전극 조립체를 수용하는 외장재를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [8] 구현예들에 따르면, 본 기재의 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지는 안정성을 현저하게 향상시킴과 동시에 우수한 저항 특성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [9] 도 1은 일 구현예에 따른 전극 조립체를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
- [10] 도 2는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 사시도이다.
- [11] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 제1 기능층 표면을 측정한 SEM 사진이다.
- [12] 도 4는 실시예 2에 따라 제조된 제1 기능층 표면을 측정한 SEM 사진이다.
- [13] 도 5는 비교예 1에 따라 제조된 제1 기능층 표면을 측정한 SEM 사진이다.
- [14] 도 6은 비교예 2에 따라 제조된 제1 기능층 표면을 측정한 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [15] 이하, 첨부한 도면을참고로 하여 본 발명의 여러 구현예들에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예들에 한정되지 않는다.
- [16] 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 동일 또는 유사한 구성요소에 대해서는 동일한 참조 부호를 붙이도록 한다.
- [17] 또한, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [18] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [19] 도 1에는 본 개시의 일 구현예에 따른 전극 조립체의 단면을 예시적으로 나타내었다.
- [20] 도 1을 참조하면, 일 구현예에 따른 전극 조립체는, 음극(11), 양극(12), 세퍼레이터(13), 제1 기능층(10), 제2 기능층(20)을 포함한다.
- [21] 세퍼레이터(13)는 음극(11) 및 양극(12) 사이에 개재되며, 음극(11)과 대면하는 제1 면 및 양극(12)과 대면하는 제2 면을 포함한다.
- [22] 상기 세퍼레이터(13)는, 양극(11)과 음극(12)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것을 세퍼레이터(13)로 사용될 수 있다.
- [23] 세퍼레이터(13)는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드로 및 폴리에틸렌나프탈렌 등으로 이루어진 그룹에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 기재일 수 있다.
- [24] 또는, 세퍼레이터(13)는, 상기 기재 상에 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 조성물로 코팅된 코팅 기재일 수 있다.
- [25] 상기 세퍼레이터(13)는, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [26] 제1 기능층(10)은 음극(11)과 대면하는 세퍼레이터(13)의 제1 면에 위치한다.
- [27] 제1 기능층(10)의 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 일 수 있다. 보다 구체적으로 제1 기능층(10)의 두께는 $2\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 또는 $3\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [28] 제1 기능층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우, 플렉서블(Flexible)한 특성을 갖기 때문에 제1 기능층의 탈리가 적다. 아울러, 비틀림도(Tortuosity)가 낮고, 이에 따라 계면 저항이 낮기 때문에 이차 전지의 성능을 개선할 수 있는 장점이 있다.
- [29] 상기 제1 기능층(10)은, 예를 들면, 교차 방사 또는 동시 방사를 이용하여 형성될 수 있으며, 이때, 상기 방법으로 형성된 제1 기능층(10)은 네트워크 구조를 포함할 수 있다. 여기서 네트워크 구조는 단일 섬유상이 불규칙한 그물구조를 형성하여, 내부에 비어 있는 공간이 다수 존재하는 구조를 의미한다.
- [30] 따라서, 제1 기능층(10)의 통기도는 60% 내지 80% 범위일 수 있다.
- [31] 본 명세서에서, 상기 통기도는 제1 기능층에 공기 100cc를 주입하여 통과하는 시간을 측정하여 표현하였다. 따라서, 통기도 값이 낮을수록 제1 기능층에 비어있는 공간이 많아서 100cc가 통과하는데 걸리는 시간이 적다는 의미이다. 예를 들면, 제1 기능층(10)의 통기도가 50%인 경우, 공기 100cc 통과하는데 걸리는 시간은 100초 내지 130초이나, 제1 기능층(10)의 통기도가 60% 내지 80%인 경우 공기 100cc가 통과하는데 걸리는 시간은 20초 내지 70초이다.
- [32] 본 구현예에서 제1 기능층(10)은 전기 방사를 이용하여 형성될 수 있다.
- [33] 이러한 전기 방사는 전기적으로 하전된 고분자 용액이분출(jet)을 통해 섬유(Fiber) 형태로 토출되어 막을 형성 시키는 방법이다. 따라서, 전기 방사를 이용하여 형성된 제1 기능층(10)은 수백nm 내지 수십 μm 의 직경을 갖는 섬유들이 랜덤(random)하게, 즉, 비규칙적으로 적층되기 때문에 3차원 네트워크 그물망 형태로 구성된다. 따라서, 제1 기능층(10)은 매우 포러스(Porous)한 구조의 막이다.
- [34] 또한, 제1 기능층(10)은 섬유상 고분자 및 내열성 고분자를 포함한다.
- [35] 상기 섬유상 고분자는, 상기 네트워크 구조에서 바인딩(Binding) 역할을 하는 것으로, 낮은 중합도를 갖는 폴리머일 수 있다.
- [36] 구체적으로, 상기 섬유상 고분자는 중합도가 낮아 상대적으로 낮은 녹는점(Melting point)를 갖는다. 따라서, 상기 섬유상 고분자는 바인더 역할로 제1 기능층과 음극의 접착력을 향상시킬 수 있다. 또한, 제1 기능층 자체의 섬유들 교착을 강하게 할 수 있다.
- [37] 이러한 섬유상 고분자는, 예를 들면, 폴리에틸렌(PE, Poly Ethylene), 폴리프로필렌(PP, Polypropylene), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Poly(methylemethacrylate)), 폴리비닐리덴 플루오로라이드(PVdF, Polyvinylidene fluoride), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinyl pyrrolidone), 폴리설폰(PSF, Polysulfone), 폴리스틸렌(PS, Polystyrene), 폴리염화비닐(PVC, Polyvinyl chloride), 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (PET, Polyethylene terephthalate) 중 적어도 하나를

포함할 수 있다.

- [38] 한편, 상기 내열성 고분자는, 내열성이 우수한 폴리머를 사용한다. 따라서, 고온에서도 녹지 않고 제1 기능층을 유지하는 구조 지지체의 역할을 수행할 수 있다. 또한, 제1 기능층 자체의 구조 유지뿐만 아니라, 일반적인 세퍼레이터 소재인 폴리에틸렌이 녹아 수축(Shrinkage)되는 현상을 방지할 수도 있다.
- [39] 이러한 내열성 고분자는, 예를 들면, 폴리이미드(PI, Polyimide), 폴리에테르이미드(PEI, Polyetherimide), 폴리비닐알콜(PVA, Polyvinyl Alcohol), 폴리아크릴니트릴(PAN, Polyacrylonitrile), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene), 폴리아미드이미드(PAI, Polyamide-imide), 폴리에테르에테르케톤(PEEK, Polyether ether ketone), 폴리에테르설포(PES, Polyether sulfone), 및 폴리페닐린설파이드(PPS, Polyphenylene sulfide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [40] 상기 섬유상 고분자 및 상기 내열성 고분자의 혼합 중량비는, 5 : 5 내지 8 : 2 범위일 수 있다. 보다 구체적으로 섬유상 고분자 및 내열성 고분자는 6:4 내지 8:2 범위일 수 있다. 섬유상 고분자의 혼합 중량비가 5 미만인 경우 제1 기능성층 내에 비드(beads)가 발생하여 내열성이 저하될 수 있다. 또한, 섬유상 고분자의 혼합 중량비가 8을 초과하는 경우에는 제1 기능성층 내에 2종의 섬유상이 혼재하여 제1 기능성층이 불균일하게 되어 내열성이 저하될 수 있다.
- [41] 즉, 본 구현예와 같이, 섬유상 고분자 및 내열성 고분자의 혼합 중량비가 상기 수치 범위를 만족하는 경우 두 개의 고분자가 단일 섬유상 형태로 안정적인 네트워크 구조가 형성될 수 있다.
- [42] 이와 같이, 섬유상 고분자 및 내열성 고분자가 상기 범위로 혼합되어 형성된 제1 기능층(10)은 2종의 고분자가 포함됨에도 단일 섬유상으로 이루어진 네트워크 구조를 포함한다. 이때, 상기 단일 섬유상의 평균 직경은 900nm 내지 1.7 μ m 범위일 수 있다.
- [43] 다음으로, 제2 기능층(20)은 양극(12)과 대면하는 세퍼레이터(13)의 제2 면에 위치한다.
- [44] 제2 기능층(20)의 두께는 2 μ m 내지 15 μ m일 수 있다. 보다 구체적으로 제2 기능층(20)의 두께는 3 μ m 내지 10 μ m 또는 6 μ m 내지 8 μ m일 수 있다.
- [45] 열적 안정성이 우수한 제2 기능층을 상기 두께 범위로 포함하는 경우, 때문에 양극 표면의 부반응 사이트(site)가 감소하여 가스 발생량을 현저하게 저감시킬 수 있다. 또한, 섯다운 기능이 강화되어 전지의 안정성도 향상시킬 수 있다.
- [46] 상기 제2 기능층(20)은, 예를 들면, 그라비아 코팅, 다이 코팅, 컴마 코팅, 셔터 코팅 등의 방법으로 형성될 수 있다.
- [47] 또한, 제2 기능층(20)은 무기 입자 및 유기 입자를 포함한다.
- [48] 상기 무기 입자는, 예를 들면, 리튬망간계 산화물 및 리튬인산철계 산화물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 제2 기능층(20)이 이러한 무기 입자를 포함하기 때문에 열 안정성이 우수한 전극 조립체를 구현할 수 있다.

- [49] 이때, 리튬 망간계 산화물은, 예를 들면, LiMn_2O_4 일 수 있고, 상기 리튬인산철계 산화물은, 예를 들면, LiFePO_4 일 수 있다.
- [50] 한편, 상기 무기 입자의 평균 입경은 $2\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 범위일 수 있다.
- [51] 무가 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극의 도전성을 저하시키지 않고, 전기 화학적 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [52] 상기 유기 입자는, 예를 들면 100°C 부근에서 녹는점을 갖는 유기 필러를 제한 없이 이용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 상기 유기 입자는, 폴리에틸렌 왁스를 포함할 수 있다.
- [53] 폴리에틸렌 왁스는 전극 조립체에 포함된 세퍼레이터가 100°C 부근에서 녹아 기공을 막는 섀다운 특성을 강화시킬 수 있다. 이에 따라 전극 조립체 내에서의 반응이 멈추기때문에 전지의 열폭주를 방지하여 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [54] 또한, 상기 유기 입자의 평균 입경은 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $2\mu\text{m}$ 범위일 수 있다. 유기 입자의 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 무기 입자의 포어(pore) 속에 잘 들어갈 수 있고, 전극 조립체의 온도가 상승하여 유기 입자가 녹았을 때 섀다운 효과가 우수하다.
- [55] 상기 제2 기능층(20) 전체를 기준으로, 상기 유기 입자의 함량은 5 중량% 내지 60 중량%, 보다 구체적으로, 10 중량% 내지 55 중량%, 30 중량% 내지 55 중량% 또는 40 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 제2 기능층(20)에서 유기 입자의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우 섀트-다운(shunt down) 기능을 보다 강화할 수 있으므로 이를 적용한 본 기재에 따른 이차 전지의 안정성 측면에서 매우 유리하다.
- [56] 이때, 제2 기능층(20)에 포함되는 유기 입자의 함량은 제2 기능층에 포함되는 고형분을 100%로 하였을 때의 함량이다.
- [57] 제2 기능층은 무기 입자 및 유기 입자 외에 제1 바인더를 포함할 수 있다.
- [58] 이때, 제2 기능층은, 제2 기능층 전체를 기준으로, 상기 무기 입자 및 유기 입자의 혼합물 92 중량% 내지 98 중량% 및 제1 바인더는 2 중량% 내지 8 중량%를 포함할 수 있다.
- [59] 제1 바인더로는, 예를 들면, 아크릴레이트(Acrylate)계 바인더를 사용할 수 있으며, 그 외에 폴리비닐리덴 플루오로라이드(PVdF, Polyvinylidene fluoride), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinyl pyrrolidone), 폴리설폰(PSF, Polysulfone), 폴리스티렌(PS, Polystyrene) 및 폴리염화비닐(PVC, Polyvinyl chloride) 중 적어도 하나를 사용할 수 있다. 제1 바인더는 제2 기능층 내에서 무기 입자 및 유기 입자를 서로 잘 부착시키고, 또한 제2 기능층(20)이 양극(12)에 잘 부착시키는 역할을 한다.
- [60] 일 구현예와 같이 전극 조립체에 전술한 것과 같은 제1 및 제2 기능층을 포함하는 경우, 일 구현예에 따른 전극 조립체가 적용된 이차 전지의 섀트-다운(shut down) 기능을 보다 강화시킬 수 있어 이차 전지의 발열을 조기에

억제할 수 있고, 열 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [61] 한편, 음극(11)은, 음극 집전체층(1) 및 음극 활물질층(2)이 적층된 구조일 수 있다.
- [62] 음극 집전체층(1)으로는, 예를 들면, 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [63] 음극 집전체층(1)의 적어도 일 면에는 음극 활물질층이 위치할 수 있다. 음극 활물질층(2)은 음극 활물질 및 음극 도전재를 포함하는 음극 슬러리를 이용하여 형성될 수 있다.
- [64] 음극 활물질은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 용이하게 이루어져 우수한 고율 충전 및 방전 특성을 구현할 수 있는 탄소계 물질을 포함할 수 있다.
- [65] 탄소계 물질로는 결정질 탄소 또는 비정질 탄소를 사용할 수 있다.
- [66] 결정질 탄소의 예로는 흑연(graphite) 등이 있다.
- [67] 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스등을 들 수 있다. 일 예로 상기 탄소계 물질은 소프트 카본일 수 있다.
- [68] 소프트 카본이란 흑연화성 카본으로서 원자배열이 층상 구조를 이루기 쉽도록 배열하고 있어 열처리 온도의 증가에 따라 쉽게 흑연 구조로 변화되는 카본을 의미한다. 상기 소프트 카본은 흑연에 비해 디스오더된 결정(disordered crystal)을 갖고 있으므로 이온의 출입을 도와주는 게이트가 많고, 하드 카본에 비해 결정의 디스오더드한 정도가 낮아서 이온의 확산이 용이하다. 구체적인 예로, 상기 탄소계 물질은 저결정성 소프트 카본일 수 있다.
- [69] 한편, 음극 활물질의 함량은, 특별히 한정되는 것은 아니나, 음극 슬러리 전체 함량을 기준으로, 70 중량% 내지 99 중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로는, 80 중량% 내지 98 중량%일 수 있다.
- [70] 탄소계 물질은 구형, 판상형, 린편상(flake), 섬유형등 다양한 형태일 수 있으며, 일 예로 바늘(needle) 모양일 수 있다.
- [71] 한편, 음극 슬러리는, 음극 도전재를 포함할 수 있다.
- [72] 음극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [73] 음극 도전재의 함량은, 음극 슬러리 전체 함량을 기준으로, 1.5 중량% 내지 30 중량%일 수 있으며, 보다 구체적으로, 1 중량% 내지 25 중량%, 2 중량% 내지 20 중량%일 수 있다. 다만 이러한 음극 도전재의 함량은 음극 활물질의 종류 및 함량에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

- [74] 본 기재에서, 음극 슬러리는, 음극 슬러리의 전체 함량을 기준으로, 음극 활물질 70 중량% 내지 98 중량%, 및 음극 도전재 1.5 중량% 내지 30 중량%를 포함하는 것이 바람직하다.
- [75] 필요에 따라, 음극 슬러리는 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [76] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 할 수 있다. 바인더로는, 예를 들면, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 다음으로, 양극(12)은 양극 집전체층(3) 및 양극 집전체층(3)의 적어도 일 면에 위치하는 양극 활물질층(4)을 포함한다.
- [78] 상기 양극 집전체층(3)의 집전체로는, 예를 들면, 알루미늄 박, 니켈 박 또는 이들의 조합을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [79] 상기 양극 활물질층(4)에서, 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량% 또는 90 중량% 내지 96 중량%일 수 있다.
- [80] 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더의 함량은, 양극 활물질층 전체 중량에 대하여, 1 중량% 내지 5 중량% 또는 1 중량% 내지 2 중량%일 수 있다. 상기 도전재의 함량은, 양극 활물질층 전체 중량에 대하여, 1 중량% 내지 5 중량% 또는 1 중량% 내지 2 중량%일 수 있다.
- [81] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [82] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는

- 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [83] 도 2에는 본 기재의 일 구현예에 따른 이차 전지를 개략적으로 나타내었다.
- [84] 도 2를 참고하면, 본 기재의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(110), 전극 조립체(110)를 수용하는 외장재(20) 및 전극 조립체(110)와 전기적으로 연결된 양극 단자(40)와 음극 단자(50)를 포함한다.
- [85] 전극 조립체(110)는 음극(11), 양극(12), 상기 음극(11) 및 상기 양극(12) 사이에 개재되는 세퍼레이터(13), 그리고 음극(11), 양극(12) 및 세퍼레이터(13)를 함침하는 전해액(미도시)을 포함할 수 있다.
- [86] 상기 전극 조립체(110)는 일 구현예에 따른 전극 조립체를 적용할 수 있다.
- [87] 따라서, 음극(11), 양극(12) 및 세퍼레이터(13)에 관해서는 전술한 것과 동일한 바, 여기서는 생략하기로 한다.
- [88] 한편, 전극 조립체(110)는, 도 2에 나타낸 것과 같이, 띠 형상의 음극(11)과 양극(12) 사이에 세퍼레이터(13)가 개재되어 권취된 후 가압하여 납작한 구조로 이루어질 수 있다. 또는 도시하지는 않았으나, 사각 시트(sheet) 형상으로 이루어진 복수 개의 양극과 음극이 세퍼레이터를 사이에 두고 교대로 적층된 구조로 이루어질 수도 있다.
- [89] 또한, 양극(11), 음극(12) 및 세퍼레이터(13)는 전해액에 함침 되어 있을 수 있다.
- [90] 전해액은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.
- [91] 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [92] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이م, 디글라이م, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[93] 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

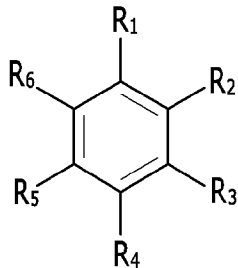
[94] 또한, 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[95] 본 기재의 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[96] 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[97] [화학식 1]

[98]



[99] 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

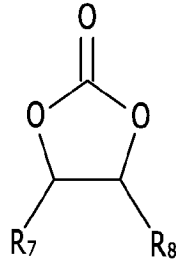
[100] 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[101] 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기

화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[102] [화학식 2]

[103]



[104] 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇과 R₈이 모두 수소는 아니다.

[105] 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[106] 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수이고, 예를 들어 1 내지 20의 정수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[107] 한편, 양극(11)과 음극(12) 사이에 개재되는 세퍼레이터(13)는 고분자 막일 수 있다. 세퍼레이터로는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합

다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[108] 외장재(20)는 하부 외장재(22) 및 상부 외장재(21)로 이루어질 수 있고, 전극 조립체(110)는 하부 외장재(22)의 내부 공간(221)에 수용된다.

[109] 전극 조립체(110)가 외장재(20)에 수용된 후 하부 외장재(22)의 테두리에 위치하는 밀봉부(222)에 밀봉재를 도포하여 상부 외장재(21) 및 하부 외장재(22)를 밀봉한다. 이때 양극 단자(40) 및 음극 단자(50)가 케이스(20)와 접촉하는 부분에는 절연 부재(60)를 감싸 리튬 이차 전지(100)의 내구성을 향상시킬 수 있다.

[110] 한편, 일 구현예에 따른 이차 전지는 이를 하나 이상 포함하는 장치에 제공될 수 있다. 이러한 장치로는, 예를 들면, 휴대폰, 태블릿 컴퓨터, 노트북 컴퓨터, 파워 툴, 웨어러블 전자기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 및 전력저장 장치로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 이와 같이 리튬 이차 전지를 적용하는 장치들은 당업계에 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 구체적인 설명을 생략한다.

발명의 실시를 위한 형태

[111] 이하 실시예를 통하여 본 기재를 구체적으로 살펴보기로 한다. 하기 실시예는 본 발명의 일 예일뿐, 본 발명이 하기 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[112] 실시예 1

[113] (1) 음극 및 제1 기능층의 제조

[114] 흑연 98 중량%, 카르복시메틸 셀룰로즈 0.8 중량% 및 스티렌-부타디엔 러버 1.2 중량%를 순수 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 구리 포일에 도포, 건조 및 압연하여 $146\mu\text{m}\pm 4\mu\text{m}$ 음극을 제조하였다.

[115] 상기 음극 상에 폴리이미드(PI) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 5:5의 중량비로 혼합하여 동시에 전기 방사하는 방법으로 $7\mu\text{m}$ 두께의 제1 기능층을 형성하였다.

[116] (2) 양극 및 제2 기능층의 제조

[117] 제1 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 와 제2 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.2}\text{O}_2$ 을 80: 20 중량비(제1 양극 활물질:제2 양극 활물질)로 혼합한 혼합물 96 중량%, 덴카 블랙 2 중량% 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 2 중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여, 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[118] 상기 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 포일 전류 집전체에 도포하고, 건조하였다. 이어서, 건조 생성물을 압연하여 $152\mu\text{m}\pm 4\mu\text{m}$ 두께의 양극 활물질 층을 형성하여 양극을 제조하였다.

[119] 평균 입경이 $4\mu\text{m}$ 인 LiMn_2O_4 및 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 왁스를 5:5의 중량비로 혼합한 혼합물 96 중량% 및 아크릴계 바인더 4 중량%를 혼합하여, 제2 기능층 형성 조성물을 제조하였다.

- [120] 상기 양극 위에 상기 제2 기능층 형성 조성물을 코팅하여 3.5 μm 두께의 제2 기능층을 형성하였다.
- [121] **(3) 리튬 이차 전지의 제조**
- [122] 상기 음극, 제1 기능층, 세퍼레이터, 제2 기능층 및 양극을 순서대로 적층하고, 전해질을 이용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때, 상기 전해질로 1.0M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 디메틸 카보네이트의 혼합 용매(50 : 50 부피비)를 사용하였다.
- [123] **실시예 2**
- [124] 제1 기능층 형성시 폴리이미드 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)의 혼합비를 7:3으로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 음극, 제1 기능층, 양극, 제2 기능층 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [125] **비교예 1**
- [126] 제1 기능층 형성시 폴리이미드 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)의 혼합비를 1:9로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 음극, 제1 기능층, 양극, 제2 기능층 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [127] **비교예 2**
- [128] 제1 기능층 형성시 폴리이미드 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)의 혼합비를 9:1로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로, 음극, 제1 기능층, 양극, 제2 기능층 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [129] **실험예 1 - SEM 사진**
- [130] 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에 따라 제조한 제1 기능층 표면을 측정한 SEM 사진을 도 3 내지 도 6에 각각 첨부하였다.
- [131] 도 3 및 도 4를 참고하면, 실시예 1 및 2에 따라 제조된 제1 기능층의 표면은 단일 섬유상이 네트워크 구조를 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [132] 그러나 도 5를 참고하면, 비교예 1에 따라 제조된 제1 기능층의 표면에는 비드가 다수 형성된 것을 확인할 수 있다. 도 6을 참고하면, 비교예 2에 따라 제조된 제1 기능층의 표면은 2종 이상의 섬유상이 형성한 것을 확인할 수 있다. 이 경우 비드가 형성된 부위의 이온 이동성이 저하되어 리튬 이차 전지의 성능이 저하되는 문제점이 있다. 또한, 전지를 제조하는 과정에서 압연 등의 공정시 핀홀(pin hole) 등이 형성되는 문제가 있다.
- [133] **실시예 3 내지 6**
- [134] 제1 기능층이 각각 4 μm , 6 μm , 8 μm , 10 μm 의 두께를 갖도록 형성한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 음극 및 제1 기능층을 형성하였다.
- [135] **비교예 3 내지 6**
- [136] 실시예 1의 (1)에서 PI 및 PVDF 대신 세라믹 및 아크릴계 바인더를 96 : 4의 중량비로 혼합하여 그라비아 코팅법을 이용하여 음극 및 제1 기능층을 형성하였다.
- [137] 비교예 3, 4, 5, 6은 제1 기능층이 각각 4 μm , 6 μm , 8 μm , 10 μm 의 두께를 갖도록

형성한 것이다.

[138] 실험예 2 - 극판 저항 측정

[139] 실시예 3 내지 6 및 비교예 3 내지 6에 따라 제조된 제1 기능층이 형성된 음극을, 일정 크기(32파이)로 재단하였다. 재단된 음극을 Agilent Technologies사의 4294A 모델의 LCR미터를 이용하여 저항을 측정하여 비저항 값으로 변환하였다. 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

[140] [Table 1]

구분	극판 저항 ($\Omega.m$)
실시예 3	0.62
실시예 4	0.59
실시예 5	1.52
실시예 6	1.93
비교예 3	15.23
비교예 4	659.71
비교예 5	38019.24
비교예 6	50591.424

[141]

[142] 상기 표 1을 참고하면, 본 실시예와 같이 폴리이미드 및 폴리비닐리덴플루오라이드를 적절한 혼합비로 혼합하여 일정 두께를 갖는 제1 기능층이 형성된 음극인 실시예 3 내지 6의 경우, 극판의 비저항 값이 2 이하로 매우 낮은 값을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해, 종래와 같이 세라믹으로 구성된 기능층이 형성된 음극인 비교예 3 내지 6의 경우, 극판 비저항 값이 실시예들과 비교할 때 현저하게 증가하는 것을 알 수 있다.

[143] 따라서, 본 실시예와 같이 제1 기능층이 형성된 음극을 리튬 이차 전지의 음극으로 사용하는 경우, 극판 비저항 값을 획기적으로 저하시킬 수 있다.

[144] 비교예 7

[145] 음극 및 양극 제조시 각각 제1 기능층 및 제2 기능층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[146] 비교예 8

[147] 음극 제조시 제1 기능층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[148] 비교예 9

[149] 양극 제조시 제2 기능층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차 전지를 제조하였다.

[150] 실험예 3 - 관통 테스트

[151] 실시예 6 및 비교예 7 내지 9에 따라 제조된 이차 전지들을 4.2V의 완전 충전된 상태로 각각 8개씩 준비하였다. 다음으로, 관통 시험기를 이용하여 철(Fe)로 만들어진 직경 2.5mm의 못을 상기 이차 전지들의 중앙에 관통시켜 관통 테스트를 수행하였다. 이때, 못의 관통 속도는 10m/min으로 일정하게 하였다.

[152] 관통 테스트 후 평가한 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[153] [Table 2]

구분	No Event	Flame	Explosion	합계	개선%
비교예 7	0	0	8	8	0%
비교예 8	0	2	6	8	0%
비교예 9	1	4	3	8	12.5%
실시예 6	3	2	3	8	37.5%

[154]

[155] 표 2를 참고하면, 실시예 6에 따라 제조된 리튬 이차 전지는 폭발이 일어나지 않은 개수가 8개 중 3개로 개선율이 37.5%이나 비교예 7 내지 9에 따라 제조된 리튬 이차 전지는 대부분 폭발이 일어난 것을 확인할 수 있다. 따라서, 실시예들에 따른 전극 조립체는 안정성이 향상된 것을 알 수 있다.

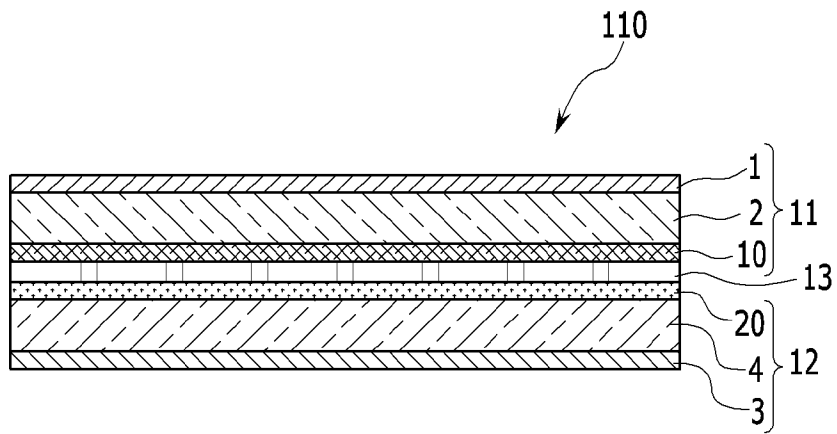
[156] 이상으로 본 발명에 관한 바람직한 실시예를 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예에 한정되지 아니하며, 본 발명의 실시예로부터 당해 발명이 속하는기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의한 용이하게 변경되어 균등하다고 인정되는 범위의 모든 변경을 포함한다.

청구범위

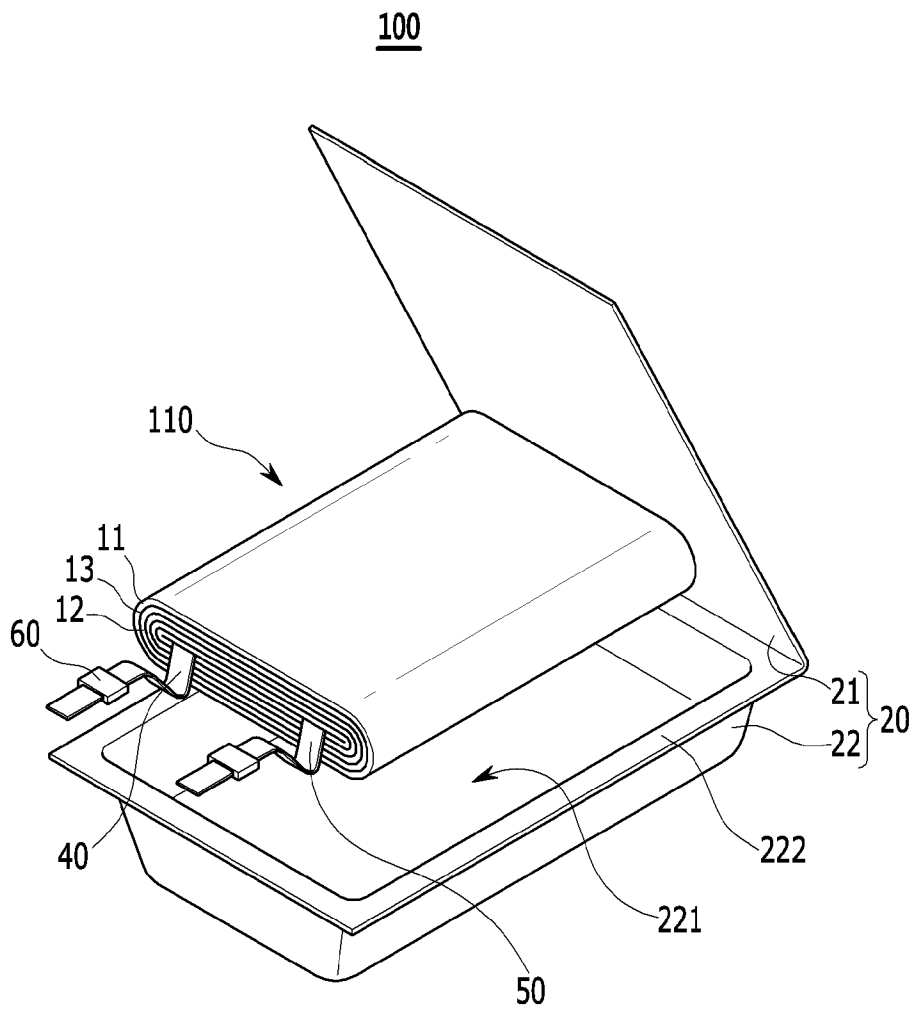
- [청구항 1] 음극;
양극;
상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 상기 음극과 대면하는 제1 면 및 상기 양극과 대면하는 제2 면을 포함하는 세퍼레이터;
상기 제1 면에 위치하며, 섬유상 고분자 및 내열성 고분자를 포함하는 제1 기능층; 그리고
상기 제2 면에 위치하며, 무기 입자 및 유기 입자를 포함하는 제2 기능층
을 포함하는 전극 조립체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 기능층의 두께는,
1 μ m 내지 12 μ m인 전극 조립체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 기능층은 교차 방사 또는 동시 방사를 이용하여 형성된 네트워크 구조를 포함하는 전극 조립체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 기능층은 통기도가 60% 내지 80% 범위인 전극 조립체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 섬유상 고분자는,
폴리에틸렌(PE, Poly Ethylene), 폴리프로필렌(PP, Polypropylene), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, Poly(methylemethacrylate)), 폴리비닐리덴 플루오로라이드(PVdF, Polyvinylidene fluoride), 폴리비닐피롤리돈(PVP, Polyvinyl pyrrolidone), 폴리설피온(PSF, Polysulfone), 폴리스틸렌(PS, Polystyrene), 폴리염화비닐(PVC, Polyvinyl chloride), 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET, Polyethylene terephthalate) 중 적어도 하나를포함하는 전극 조립체.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 내열성 고분자는,
폴리이미드(PI, Polyimide), 폴리에테르이미드(PEI, Polyetherimide), 폴리비닐알콜(PVA, Polyvinyl Alcohol), 폴리아크릴니트릴(PAN, Polyacrylonitrile), 폴리테트라플루오르에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene), 폴리아미드이미드(PAI, Polyamide-imide), 폴리에테르에테르케톤(PEEK, Polyether ether ketone), 폴리에테르설피온(PES, Polyether sulfone), 및
폴리페닐린설파이드(PPS, Polyphenylene sulfide) 중 적어도하나를 포함하는 전극 조립체.

- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 섬유상 고분자 및 상기 내열성 고분자의 혼합 중량비는,
5:5 내지 8:2인 전극 조립체.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제2 기능층의 두께는,
2 μ m 내지 15 μ m인 전극 조립체.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 무기 입자는,
리튬망간계 산화물 및 리튬인산철계 산화물 중 적어도 하나를
포함하는 전극 조립체.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 유기 입자는, 폴리에틸렌 왁스를 포함하는 전극 조립체.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 유기 입자의 평균 입경은 0.5 μ m 내지 2 μ m 범위인 전극 조립체.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 제2 기능층을 기준으로
상기 유기 입자의 함량은 5 중량% 내지 60 중량%인 전극 조립체.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 세퍼레이터는,
폴리에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐,
폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아세탈,
폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르이미드,
폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에테르에테르케톤,
폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드로 및
폴리에틸렌나프탈렌 중 적어도 하나를 포함하는 기재, 또는 상기
기재 상에 코팅층을 포함하는 코팅 기재를 포함하는 전극 조립체.
- [청구항 14] 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따른 전극 조립체 및
상기 전극 조립체를 수용하는 외장재를 포함하는 이차 전지.

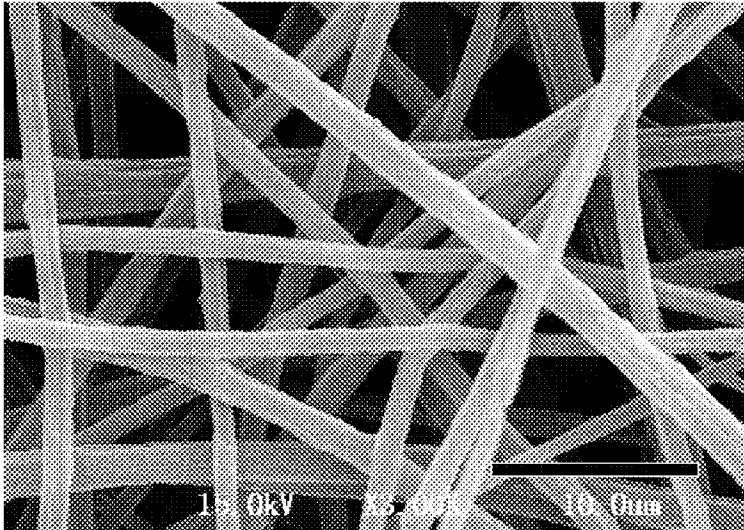
[Fig. 1]



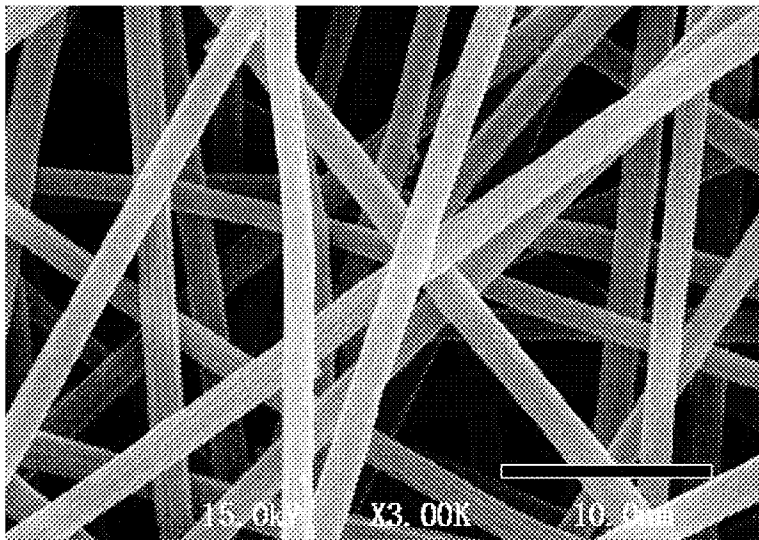
[Fig. 2]



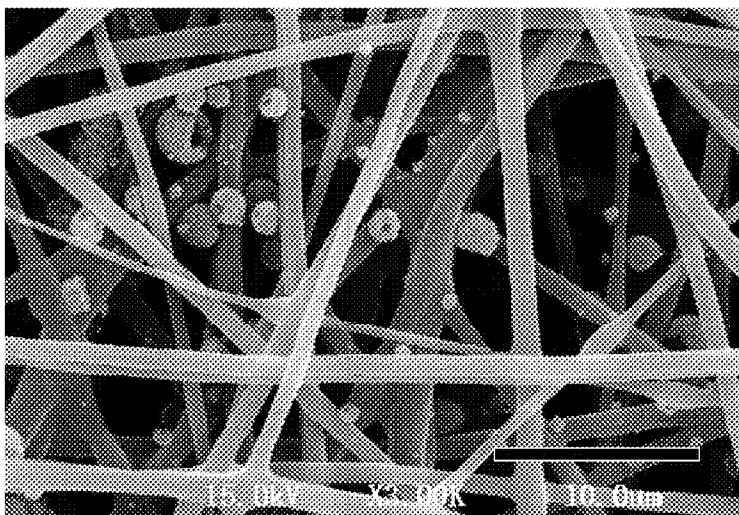
[Fig. 3]



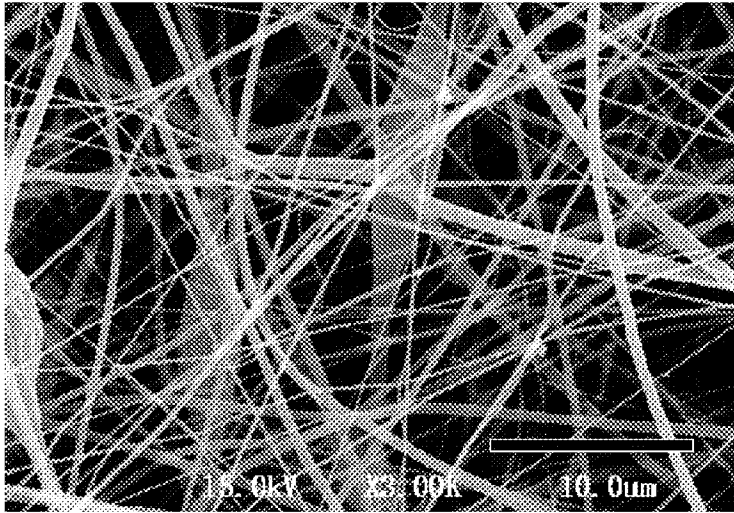
[Fig. 4]



[Fig. 5]



[Fig. 6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/002526

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/04(2006.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 2/16(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 10/04; H01M 10/05; H01M 10/0585; H01M 10/28; H01M 10/42; H01M 2/02; H01M 2/16

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: cathode, anode, separator, first surface, second surface, fiber-phase polymer, heat resistant polymer, first functional layer, inorganic particle, organic particle, second functional layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2017-101819 A1 (BYD COMPANY LIMITED) 22 June 2017 See claims 1-4, 6, 9, 15, 21, 38; page 1, background art, page 4, lines 5-6, page 8, lines 7-17; and example 4.	1-14
Y	JP 2003-045477 A (TOSHIBA CORP.) 14 February 2003 See claim 1; paragraphs [0018], [0037]-[0039], [0076], [0078]-[0081]; and figure 2.	1-14
A	US 2015-0249243 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD. et al.) 03 September 2015 See claims 1-7; paragraphs [0036], [0041], [0043], [0044]; and figures 1, 2.	1-14
A	KR 10-2013-0103404 A (NISSAN MOTOR CO., LTD.) 23 September 2013 See claim 1.	1-14
A	KR 10-2017-0126404 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 17 November 2017 See the entire document.	1-14

 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

10 JUNE 2019 (10.06.2019)

Date of mailing of the international search report

11 JUNE 2019 (11.06.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/002526

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2017-101819 A1	22/06/2017	CN 106898718 A EP 3357109 A1 EP 3357109 A4 JP 2018-536261 A US 2018-0294461 A1	27/06/2017 08/08/2018 31/10/2018 06/12/2018 11/10/2018
JP 2003-045477 A	14/02/2003	None	
US 2015-0249243 A1	03/09/2015	CN 104685670 A JP 6130845 B2 US 9620756 B2 WO 2014-049949 A1	03/06/2015 17/05/2017 11/04/2017 03/04/2014
KR 10-2013-0103404 A	23/09/2013	JP 2013-187074 A JP 5888012 B2 KR 10-1446862 B1	19/09/2013 16/03/2016 06/10/2014
KR 10-2017-0126404 A	17/11/2017	CN 107359309 A EP 3244471 A1 JP 2017-204468 A US 2017-0324097 A1	17/11/2017 15/11/2017 16/11/2017 09/11/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/04(2006.01)i, H01M 10/058(2010.01)i, H01M 2/16(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/04; H01M 10/05; H01M 10/0585; H01M 10/28; H01M 10/42; H01M 2/02; H01M 2/16

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: 음극, 양극, 세퍼레이터, 제1면, 제2면, 섬유상 고분자, 내열성 고분자, 제1 기능층, 무기입자, 유기입자, 제2기능층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WO 2017-101819 A1 (BYD COMPANY LIMITED) 2017.06.22 청구항 1-4, 6, 9, 15, 21, 38; 페이지 1, 배경기술, 페이지 4, 라인 5-6, 페이지 8, 라인 7-17; 및 실시예 4 참조.	1-14
Y	JP 2003-045477 A (TOSHIBA CORP.) 2003.02.14 청구항 1; 단락 [0018], [0037]-[0039], [0076], [0078]-[0081]; 및 도면 2 참조.	1-14
A	US 2015-0249243 A1 (SANYO ELECTRIC CO., LTD. 등) 2015.09.03 청구항 1-7; 단락 [0036], [0041], [0043], [0044]; 및 도면 1, 2 참조.	1-14
A	KR 10-2013-0103404 A (닛산 지도우샤 가부시기가이샤) 2013.09.23 청구항 1 참조.	1-14
A	KR 10-2017-0126404 A (삼성전자주식회사 등) 2017.11.17 전체 문헌 참조.	1-14

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
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 06월 10일 (10.06.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 06월 11일 (11.06.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김연경 전화번호 +82-42-481-3325
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2017-101819 A1	2017/06/22	CN 106898718 A EP 3357109 A1 EP 3357109 A4 JP 2018-536261 A US 2018-0294461 A1	2017/06/27 2018/08/08 2018/10/31 2018/12/06 2018/10/11
JP 2003-045477 A	2003/02/14	없음	
US 2015-0249243 A1	2015/09/03	CN 104685670 A JP 6130845 B2 US 9620756 B2 WO 2014-049949 A1	2015/06/03 2017/05/17 2017/04/11 2014/04/03
KR 10-2013-0103404 A	2013/09/23	JP 2013-187074 A JP 5888012 B2 KR 10-1446862 B1	2013/09/19 2016/03/16 2014/10/06
KR 10-2017-0126404 A	2017/11/17	CN 107359309 A EP 3244471 A1 JP 2017-204468 A US 2017-0324097 A1	2017/11/17 2017/11/15 2017/11/16 2017/11/09