



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년05월13일

(11) 등록번호 10-1520139

(24) 등록일자 2015년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/04 (2015.01) B60L 11/18 (2006.01)

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

(21) 출원번호 10-2011-0094555

(22) 출원일자 2011년09월20일

심사청구일자 2013년03월29일

(65) 공개번호 10-2013-0030947

(43) 공개일자 2013년03월28일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100120238 A\*

KR1020110011932 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

윤난지

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20, 6동 306호 (도룡동, 엘지화학사원아파트)

권대홍

대전광역시 서구 만년로 45, 110동 1001호 (만년동, 초원아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 대면적의 전극 및 분리막이라도 전해액에 대한 젖음성이 향상되어 전지의 제조공정시간을 단축시킬 수 있으며, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 전극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자를 포함하는 전극 조립체에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 전극 및 분리막 사이에서 이온 도전성 고분자가 가교 되면서, 전극 조립체의 전극 및 분리막 접촉력을 더욱 향상시키며 이로써 기계적 강도가 우수한 이차전지 및 이를 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공할 수 있다.

(72) 발명자

**최승돈**

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 103동 1407호 (전민동, 엑스포아파트)

**김여진**

대전광역시 유성구 엑스포로 501, 청구 110동 1302호 (전민동, 나래아파트)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

이차전지의 양극 또는 음극 중 적어도 하나의 전극 표면과 분리막의 사이에 도포되는 이온 도전성 고분자 형성 조성물로서,

에틸렌성 불포화 단량체 100 중량부, 가교제 1~10 중량부 및 유기용매 100~400 중량부를 포함하고,

상기 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴로니트릴 단량체, 비닐리덴 플루오라이드 단량체, 메틸(메트)아크릴레이트 단량체 및 에틸렌 옥사이드 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하며,

상기 분리막은 적어도 일면에 세라믹 코팅층이 구비된 것이고,

상기 고분자 형성 조성물의 고분자화 조건은 30 ~ 150℃의 온도 및 98,000 ~ 490,000 N/cm<sup>2</sup>의 압력 조건을 포함하는 것인 고분자 형성 조성물.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

삭제

**청구항 5**

삭제

**청구항 6**

삭제

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 가교제는 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 메틸렌 비스 아크릴아미드 및 부틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 고분자 형성 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라이머(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라글라이머(tetraethylene glycol dimethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠 및 γ-부티로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 고분자 형성 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 고분자 형성 조성물은 리튬염 25~100 중량부를 더 포함하고,

상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 것인 고분자 형성 조성물.

**청구항 10**

삭제

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

양극 또는 음극 중 적어도 하나의 전극 표면에 이온 도전성 고분자 형성 조성물을 도포하는 단계;

상기 양극 및 음극들 사이에, 상기 고분자 형성 조성물이 도포된 전극 표면과 접촉하도록, 세라믹 코팅층이 형성된 분리막을 개재하는 단계; 및

상기 양극, 음극 및 분리막의 조립체를, 98,000 ~ 490,000 N/cm<sup>2</sup>의 압력 조건하에서, 열 라미네이션(heat lamination)하는 단계;를 포함하고,

상기 고분자 형성 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체, 가교제 및 유기용매를 포함하며,

상기 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴로니트릴 단량체, 비닐레텐 플루오라이드 단량체, 메틸(메트)아크릴레이트 단량체 및 에틸렌 옥사이드 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 13**

제 12항에 있어서,

상기 고분자 형성 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체 100 중량부 및 가교제 1~10 중량부를 유기용매 100~400 중량부에 첨가하여 제조하는 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 14**

제 12항에 있어서,

상기 고분자 형성 조성물은 리튬염 25~100 중량부를 더 포함하는 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 15**

제 12항에 있어서,

상기 고분자 형성 조성물은 열 라미네이션하는 단계에서 가교 되어 이온 도전성 고분자가 되는 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 16**

제 12항에 있어서,

상기 열 라미네이션(heat lamination)은 30 ~ 150 °C에서 진행되는 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 17**

제 12항에 있어서,

상기 이온 도전성 고분자는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리 에틸렌옥사이드, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸(메트)아크릴레이트 공중 합체, 아크릴로니트릴-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 비닐 리덴플루오라이드-에틸렌옥사이드 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌 옥사이드 공중합체, 아크릴로니트 릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-에틸렌옥사 이드 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸 (메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체 및 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 -에틸렌옥사이드 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 조립체의 제조방법.

**청구항 18**

제12항에 따른 제조방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 이차전지.

**청구항 19**

제 18항에 따른 이차전지를 포함하는 전지 모듈.

**청구항 20**

제 19항에 따른 전지 모듈을 포함하는 전지 팩.

**청구항 21**

제 20항에 있어서,

상기 전지 팩은 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)로 이루어진 군에서 선 택된 전기차; 이-바이크(E-bike); 이-스쿠터(E-scooter); 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 및 전기 상용차로 이루어진 중대형 디바이스 군에서 선택된 하나 이상의 전원으로 사용되는 것인 전지 팩.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 전극 조립체 및 이를 포함하는 이차 전지, 전지 모듈 및 전지 팩에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자 동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기 화학 소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충·방전이 가능한 리튬 이차전 지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다.

- [0003] 리튬 이차전지는 양극 활물질로 LiCoO<sub>2</sub> 등의 금속 산화물과 음극 활물질로 탄소 재료를 사용하며, 음극과 양극 사이에 폴리올레핀계 다공성 분리막을 넣고 라미네이션을 통해 전극 조립체를 얻고, 이를 담은 전지 외장재에 LiPF<sub>6</sub> 등의 리튬염을 포함하는 비수성 전해액을 넣어서 제조하게 된다. 이러한 리튬 이차전지는 기본적으로 전지의 작동 전압 범위에서 안정해야 하고, 충분히 빠른 속도로 이온을 전달할 수 있는 성능을 가져야 한다.
- [0004] 상기 비수성 전해액은 리튬 이차전지 제조의 마지막 단계에서 전지 내로 투입되는데, 이때 전극 조립체에 포함되는 전극 및 분리막이 전해액에 의해 신속하고 완전하게 습윤화 되어야 전지 제조에 소모되는 시간을 단축시키고 전지 성능을 최적화할 수 있다.
- [0005] 리튬 이차전지의 비수성 전해액으로는 주로 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 2-메틸 테트라하이드로퓨란 등의 비양자성 유기용매가 사용된다. 이러한 전해액은 전해질 염을 효과적으로 용해시키고 해리시킬 만큼의 극성을 가진 용매임과 동시에, 활성수소를 갖지 않은 비양자성 용매이며, 종종 전해액 내부의 광범위한 상호작용으로 인해 점성 및 표면장력이 높다.
- [0006] 따라서, 리튬 이차전지의 폴리올레핀계 다공성 물질을 이용하는 분리막 및 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 결합체를 포함하고 있는 전극은 비수성 전해액과 친화성이 적어서 비수성 전해액이 전극 및 분리막을 충분히 습윤화시키지 못하거나, 혹은 습윤화 시키는데 많은 시간이 소요되어 전지의 제조공정 시간이 비효율적으로 증가시키는 문제가 발생 되고 있다.
- [0007] 게다가 최근 전기자동차용 고용량 배터리의 경우 전극 및 분리막의 대면적화로 인하여 전해액에 의하여 대면적의 전극 및 분리막이 습윤화 되기까지 오랜 시간이 걸리며, 충분한 습윤화가 어려워 상기의 문제는 더욱 심각해지고 있는 실정이다.
- [0008] 또한, 최근 분리막의 열 수축현상 방지 및 리튬 덴트라이트에 의한 분리막의 찢김으로 인한 내부단락을 방지하기 위하여 분리막에 세라믹 코팅을 행하고 있으며, 상기 세라믹 코팅시 사용되는 결합체로 인하여 분리막의 전해액에 대한 젖음성은 더욱 악화 되고 있는 실정이므로 이에 대한 연구가 절실하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0009] 본 발명은 고용량 전지의 대면적화에 따른 전극 및 분리막의 젖음성 저하를 해결할 수 있는 전극 조립체를 제공한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 이를 포함하는 이차 전지를 제공한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 이를 포함하는 전지 모듈을 제공한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 본 발명은 전극과 분리막 사이에 이온의 이동이 가능한 이온 도전성 고분자를 포함하는 전극 조립체를 제공한다.
- [0014] 상기 전극은 음극인 것이 전해액 주입 후 음극이 전해액에 충분히 젖도록 일정 시간 동안 보관하는 등의 별도의 공정이 부가되는 문제를 해결할 수 있기 때문에 바람직하다.
- [0015] 상기 이온 도전성 고분자로는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-에틸렌옥사이드 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌 옥사이드 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-에틸렌옥사이드 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체 및 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이

트-에틸렌옥사이드 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0016] 상기 분리막은 세라믹 코팅층이 형성된 분리막이거나, 세라믹 코팅층이 형성되지 않은 분리막일 수 있다.
- [0017] 상기 이온 도전성 고분자는 에틸렌성 불포화 단량체, 가교제 및 유기용매를 포함하는 고분자 형성 조성물로부터 형성될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0018] 상기 에틸렌성 불포화 단량체로는 아크릴로니트릴 단량체, 비닐리덴플루오라이드 단량체, 메틸(메트)아크릴레이트 단량체 및 에틸렌옥사이드 단량체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0019] 상기 가교제로는 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드 및 부틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0020] 상기 유기용매로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라임(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라글라임(tetraethylene glycol dimethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠 및  $\gamma$ -부티로락톤으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0021] 상기 고분자 형성 조성물은 리튬염을 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0023] 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌/폴리프로필렌의 2층 분리막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 3층 분리막으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명에 따른 전극 조립체의 제조방법은,
- [0025] 다수의 전극 중 적어도 하나의 전극 표면에 이온 도전성 고분자 형성 조성물을 도포하는 단계;
- [0026] 상기 전극을 포함한 전극들 사이에 분리막을 개재하는 단계; 및
- [0027] 상기 분리막을 개재한 전극들을 열 라미네이션(heat lamination)하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 상기 고분자 형성 조성물로는 에틸렌성 불포화 단량체 100 중량부 및 가교제 1~10 중량부를 유기용매 100~400 중량부에 첨가하여 제조되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0029] 상기 고분자 형성 조성물은 리튬염 25~100 중량부를 더 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 전극 표면에 고분자 형성 조성물을 도포하는 단계에서 전극 표면에 도포된 조성물은 열 라미네이션하는 단계에서 가교 되어 이온 도전성 고분자를 형성할 수 있다.
- [0031] 상기 열 라미네이션(heat lamination)은 30 ~ 150 °C에서 진행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0032] 상기 열 라미네이션(heat lamination)은 98,000 ~ 490,000 N/cm<sup>2</sup>에서 진행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 본 발명은 또한, 상기 전극 조립체를 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0034] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 포함하는 전지 모듈을 제공한다.
- [0035] 본 발명은 또한, 상기 전극 모듈을 포함하는 전지 팩을 제공한다.
- [0036] 상기 전지 팩은 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)로 이루어진 군에서 선택된 전기차; 이-바이크(E-bike); 이-스쿠터(E-scooter); 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 및 전기 상용차로 이루어진 중대형 디바이스 군에서 선택된 하나 이상의 전원으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되

는 것은 아니다.

**발명의 효과**

- [0037] 본 발명은 전극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자를 포함함으로써, 대면적의 전극 및 분리막이라도 전해액에 대한 젖음성이 향상되어 전지의 제조공정시간을 단축시킬 수 있으며, 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0038] 또한, 전극 및 분리막의 사이에 이온 도전성 고분자 형성 조성물을 도포하여 라미네이션 공정을 거쳐 전극 조립체를 제조할 경우 전극 및 분리막 사이에서 이온 도전성 고분자가 가교되면서 전극 및 분리막의 접촉력이 더욱 향상되며, 이에 따라 기계적 강도가 우수한 이차전지 및 이를 포함하는 전지 모듈 및 전지 팩을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0039] 본 발명은 전극과 분리막 사이에 이온의 이동이 가능한 이온 도전성 고분자를 포함하는 전극 조립체에 관한 것이다.
- [0040] 상기 이온 도전성 고분자를 전극 및 분리막 사이에 포함함으로써 인하여, 비수성 전해액에 대한 젖음성을 향상시킬 수 있으며, 이온 도전성 고분자는 가교형으로 전극 및 분리막 사이에 네트워크를 형성하여 전극 및 분리막 사이의 접촉력을 향상시킨다.
- [0041] 최근 전기 자동차용 고용량 전지의 개발로 인하여, 전극 및 분리막이 대면적 화되고 있으며, 전극 및 분리막의 젖음성 저하 및 접촉력 저하는 중요한 문제로 떠올랐다.
- [0042] 본 발명에서는 이온 도전성 고분자를 전극 및 분리막 사이에 포함하여 이와 같은 문제점을 해결하고자 한다.
- [0043] 또한, 상기와 같은 문제점 외에도 최근에는 분리막의 열 수축현상 방지 및 리튬 덴드라이트에 의한 분리막의 찢김으로 인한 내부단락을 방지하기 위하여 분리막에 세라믹 코팅(ceramic coating)을 행하고 있으며, 상기 세라믹 코팅시 사용되는 결합제로 인하여 분리막의 전해액에 대한 젖음성은 더욱 악화 되고 있는 실정이나, 본 발명에서는 이온 도전성 고분자를 전극 및 분리막 사이에 포함함으로써 인하여, 이와 같은 문제점도 해결할 수 있다.
- [0044] 분리막의 세라믹 코팅시 사용되는 폴리비닐리덴플루오라이드 등의 결합제는 비수성 전해액과는 친화력이 적은 물질이며, 또한 상기 결합제는 분리막의 기공을 막아 비수성 전해액에 대한 분리막의 젖음성을 저하시키나, 이온 도전성 고분자는 비수성 전해액과 친화력이 매우 높은 물질이기 때문에 분리막 및 전극의 젖음성이 향상되며, 이온 도전성 고분자가 전극과 분리막 사이뿐만 아니라, 전극과 세라믹 코팅층 및 세라믹 코팅층과 분리막 사이에도 네트워크를 형성할 수 있어, 분리막의 세라믹 코팅시 사용되는 결합제의 함량을 줄일 수 있으며, 이로 인하여 전극 및 분리막의 젖음성이 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0045] 본 발명에 따른 전극 조립체는 i) 양극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자가 포함되는 형태, ii) 음극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자가 포함되는 형태, iii) 양극과 분리막 및 음극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자가 포함되는 형태 등 다양한 형태로 나타날 수 있다.
- [0046] 그 중에서도 ii) 음극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자가 포함되는 형태가 바람직한데, 그 이유는 가장 널리 사용되고 있는 음극의 재질이 극소수성인 탄소재로 전해액에 대한 젖음성이 매우 떨어져 전해액에 습윤화를 촉진하기 위하여, 전해액 주입 후 음극이 전해액에 충분히 젖도록 일정 시간 동안 보관하는 등의 별도의 공정이 부가되는 문제를 음극과 분리막 사이에 이온 도전성 고분자를 포함함으로써, 해결할 수 있기 때문이다.
- [0047] 상기 이온 도전성 고분자는 이온을 전도할 수 있는 고분자라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 비제한적 예로는 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리메틸(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드 공중합체, 아크릴로니트릴-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-에틸렌옥사이드 공중합체, 메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌 옥사이드 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-에틸렌옥사이드 공중합체, 아크릴로니트

릴-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체, 비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체 및 아크릴로니트릴-비닐리덴플루오라이드-메틸(메트)아크릴레이트-에틸렌옥사이드 공중합체 등을 들 수 있다.

- [0048] 상기 이온 도전성 고분자는 에틸렌성 불포화 단량체, 가교제 및 유기용매를 포함하는 고분자 형성 조성물로부터 in-situ 가교법에 의하여 형성될 수 있으나, 이와 같은 방법에 한정되지는 않는다.
- [0049] 상기 in-situ 가교법이란, 반응성 단량체, 가교제 및 개시제 등의 혼합물에 열을 가하거나 또는 UV를 조사시킴으로써 3차원 네트워크 구조를 갖는 고분자를 얻는 방법이다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에서는 양극, 음극 중 적어도 하나의 전극의 표면에 이온 도전성 고분자 형성 조성물을 도포하고, 그 위에 분리막 및 전극을 순차적으로 적층한 후, 전극 조립체를 만들기 위한 라미네이션 공정시 열을 가하므로, 이온 도전성 고분자가 in-situ 가교법에 따라 전극 및 분리막 사이에 3차원 네트워크를 형성하며, 하나의 공정으로 전극 조립체의 조립과 전극 및 분리막 사이에 이온 도전성 고분자의 형성이 함께 이루어진다.
- [0051] 상기 고분자 형성 조성물에 포함되는 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴로니트릴 단량체, 비닐리덴플루오라이드 단량체, 메틸(메트)아크릴레이트 단량체 및 에틸렌옥사이드 단량체 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0052] 상기 고분자 형성 조성물에 포함되는 가교제는 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜 디(메트)아크릴레이트, 메틸렌 비스아크릴아미드 및 부틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0053] 상기 고분자 형성 조성물에 포함되는 유기용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 트리글라임(triethylene glycol dimethyl ether), 테트라글라임(tetraethylene glycol dimethyl ether), 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠 및  $\gamma$ -부티로락톤 등으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0054] 상기 고분자 형성 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체, 가교제 및 유기용매 외에도 리튬염, 개시제 등을 더 포함할 수 있다.
- [0055] 상기 리튬염으로는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$  및  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0056] 상기 개시제로는 공지의 아조계 화합물, 퍼옥시 에스테르계 화합물, 퍼옥시 카보네이트계 화합물 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0057] 본 발명에 따른 전극 조립체의 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌/폴리프로필렌의 2층 분리막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 3층 분리막 등으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0058] 본 발명에 따른 전극 조립체의 제조방법은,
- [0059] 다수의 전극 중 적어도 하나의 전극 표면에 이온 도전성 고분자 형성 조성물을 도포하는 단계;
- [0060] 상기 전극을 포함한 전극들 사이에 분리막을 개재하는 단계; 및
- [0061] 상기 분리막을 개재한 전극들(전극/분리막/전극)을 열 라미네이션(heat lamination)하는 단계;를 포함한다.
- [0062] 상기 전극/분리막/전극은 전극과 분리막의 적층 구조를 표현하기 위하여 기재한 것으로, 본 발명의 전극 조립체를 양극/분리막/음극 한정하는 것이 아니라, 전극과 전극 사이에 분리막이 개재되어 있는 적층 구조를 설명하기 위한 것이며, 본 발명에 따른 전극 조립체는 양 말단의 전극이 서로 같거나 다를 수 있으며, 전극은 2 이상 포함될 수 있다.
- [0063] 종래에는 건조된 상태의 전극/분리막/전극에 열을 가하여 라미네이션을 하였으며, 이때 전극과 분리막 사이의 계면이 균일하지 못하여 전지의 성능이 저하되는 문제가 있었다. 그러나, 본 발명에서는 전극 및 분리막 사이에

고분자 형성 조성물을 도포하여 라미네이션을 함으로써, 전극과 분리막 사이의 계면이 균일하게 얻어지며, 전지의 성능 저하가 발생 되지 아니한다.

[0064] 상기 고분자 형성 조성물은 에틸렌성 불포화 단량체 100 중량부 및 가교제 1~10 중량부를 유기용매 100~400 중량부에 첨가하여 제조하는 것이 적당하며, 상기 고분자 형성 조성물에는 리튬염 25~100 중량부 및/또는 개시제를 0.01~5 중량부를 더 포함할 수 있다.

[0065] 상기 각 구성은 상기 설명한 바와 같은 구성을 사용하는 것이 가능하다.

[0066] 상기 열 라미네이션(heat lamination)은 전극을 분리막과 접촉시키는 공정으로, 전극 및 분리막이 너무 과도하게 접착이 되는 경우 전극 및 분리막의 젖음성이 저하, 분리막의 통기도의 감소를 유발하며, 전극 및 분리막이 너무 약하게 접착되는 경우 셀 저항 증가 및 공정성 저하의 우려가 있다. 그러므로 적절한 온도 및 압력에서 접착력을 유지하며, 전극 및 분리막 사이의 계면 특성을 향상시키는 것이 중요하다. 이러한 점에서 상기 열 라미네이션은 그 온도가 30 ~ 150 °C에서 진행되는 것이 바람직하며, 그 압력은 98,000 ~ 490,000 N/cm<sup>2</sup>에서 진행되는 것이 바람직하다.

[0067] 앞서 설명하였다시피 상기 열 라미네이션 시 전극 및 분리막이 접착될 뿐만 아니라, 열 라미네이션으로 인하여 발생하는 열에 의해 전극 표면에 도포된 고분자 형성 조성물이 가교되며, 전극 및 분리막 사이에서 가교된 이온 도전성 고분자가 3차원 네트워크 구조를 형성한다.

[0068] 이로써, 본 발명에 따른 전극 조립체는 전극 및 분리막 사이에 3차원 네트워크 구조의 이온 도전성 고분자를 형성함으로써 전극 및 분리막의 젖음성이 향상되고, 분리막의 세라믹 공정시 포함되는 접착성 고분자의 사용 함량을 줄일 수 있어 분리막의 통기도의 증가의 효과를 가지며, 전극 및 분리막 사이의 접착력이 증가 및 계면 특성이 향상되어, 이를 포함하는 전지 성능이 우수하다.

[0069] 본 발명에 따른 전극 조립체는 공지의 방법에 의하여 이를 포함하는 이차전지, 전지 모듈 및 전지 팩에 사용될 수 있다.

[0070] 구체적인 예로, 양극 및 음극에는 전극 활물질을 사용할 수 있으며, 전극 활물질 중 양극 활물질은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질이라면 특별히 제한을 하는 것은 아니나, 바람직하게는 LiCoO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNi<sub>1-y</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub> (0 < y < 1), Li<sub>1+x</sub>Ni<sub>a</sub>Mn<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>O<sub>2</sub> (-0.05 ≤ x ≤ 0.1, 0 ≤ a ≤ 1, 0 ≤ b ≤ 1, 0 ≤ c ≤ 1), LiFe<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>PO<sub>4</sub> (M=Mg, Mn 또는 Co, 0 ≤ x ≤ 0.1) 등의 복합 금속 산화물을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있고, 전극 활물질 중 음극 활물질로는 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 리튬합금, 카본, 코크, 활성화 카본, 메조카본파이버, 그래파이트 실리콘, 주석 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0071] 또한 도전재는 전극재료 간의 전도성 접촉을 부여하기 위한 것으로, 전기 전도성이 높고, 비표면적이 큰 특성이 있는 물질이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 비제한적 예로는 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 파네스블랙, 서멀블랙 등의 카본 블랙, 천연흑연, 인조흑연 등을 들 수 있다.

[0072] 전극의 형성에 사용되는 바인더는 극판에 활물질의 접착력 및 결합력을 부여하기 위해 사용되며, 열가소성 수지 또는 열경화성 수지 또는 이들을 혼합하여 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, SBR(styrene-butadiene rubber) 등을 사용할 수 있고, 분산매로는 아이소프로필 알코올, N-메틸 피롤리돈, 아세톤, 물 등을 사용할 수 있다.

[0073] 집전체는 전극 활물질의 전기화학 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 하는 것으로, 일반적으로 전도성이 높은 금속이 사용되며, 바람직하게는 알루미늄, 구리, 니켈, 스테인레스 스틸 등으로 이루어진 메쉬 또는 호일 등을 사용할 수 있다.

[0074] 이차 전지 중 리튬 이온 전지의 경우 전해질로 액체인 유기용매를 사용한 전지를 말하는데, 본 발명의 경우 전해질로 리튬염과 유기용매를 포함하는 비수 전해액을 사용할 수 있다. 상기 리튬염의 비제한적인 예로는 LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiSCN, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub> 등을 들 수 있으며, 상기 유기용매의 비제한적인 예로는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌 카보네이트, 감마부틸로락톤, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸설폭

사이드 등 또는 이들의 혼합용매 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 본 발명의 전극 조립체는 대용량의 전지 모듈 및 전지 팩에도 사용 가능하며, 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 본 발명에 따른 전극 조립체를 포함하는 다수의 이차전지를 직렬 또는 병렬로 연결하여 제조할 수 있다.

[0076] 상기 대용량의 전지 팩은 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등의 전기차; 이-바이크(E-bike) 또는 이-스쿠터(E-scooter) 등의 전기 이륜차; 전기 골프 카트(Electric golf cart); 전기 트럭; 및 전기 상용차 등의 중대형 디바이스 전원으로 사용 가능하다.

[0077] 이하, 실시예를 통하여 발명을 더욱 상세하게 설명하나 본 발명의 범위가 실시예의 범위로 한정되는 것은 아니다.

[0078] 실시예 - 본 발명의 전극 조립체 제조

[0079] N-메틸 피롤리돈 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 15g을 넣고 2시간 동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 LiCoO<sub>2</sub> 470g과 카본 블랙(Super-P) 15g을 부가한 다음, 이를 5시간 동안 불밀링하여 양극 활물질 조성물을 형성하였다.

[0080] 상기 양극 활물질 조성물을 320 $\mu$ m 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 147 $\mu$ m이고 폭이 4.9cm인 알루미늄 박막 상에 코팅 및 건조하여 양극을 만들었다.

[0081] 한편 음극은 다음 과정에 따라 제조하였다.

[0082] N-메틸 피롤리돈 600ml에 폴리비닐리덴플루오라이드 30g을 넣고 2시간 동안 혼합하여 용해하였다. 이 혼합물에 메조카본파이버(MCF) 470g을 넣은 다음, 이를 5시간 동안 불밀링하여 음극 활물질 조성물을 형성하였다.

[0083] 상기 음극 활물질 조성물을 420 $\mu$ m 갭의 닥터 블레이드를 사용하여 두께가 178 $\mu$ m이고 폭이 5.1cm인 구리 박막 상에 코팅 및 건조하여 음극을 만들었다.

[0084] 이와 별도로 분리막으로는 두께가 25 $\mu$ m이고 폭이 5.35cm인 폴리에틸렌 분리막을 사용하였다.

[0085] 한편, 에틸렌옥사이드 노모머 100 중량부에 대하여 폴리(에틸렌글리콜) 디(메트)아크릴레이트 5 중량부, LiPF<sub>6</sub> 30 중량부를 200 중량부의 에틸렌 카보네이트 용매에 넣어 고분자 형성 조성물을 제조하였다.

[0086] 상기 고분자 형성 조성물을 양극 및 음극에 도포하고, 고분자 형성 조성물을 도포한 면에 분리막이 닿도록 양극 및 음극 사이에 분리막을 개재하였다.

[0087] 상기 단계에서 만든 양극판/분리막/음극판 적층 구조를 100 $^{\circ}$ C, 100,000 N/cm<sup>2</sup> 압력하에서 10분 동안 열 라미네이션 공정을 거쳐 전극 조립체를 완성하였다.

[0088] 비교예 - 종래 전극 조립체 제조

[0089] 고분자 형성 조성물을 전극에 도포하는 공정을 제외하고는 실시예와 동일한 양극, 음극 및 분리막을 사용하여, 실시예와 동일한 조건에서 열 라미네이션을 거쳐 전극 조립체를 완성하였다.

[0090] 실험예 - 전극 조립체의 젖음성 평가

[0091] 실시예 및 비교예에서 제조한 전극 조립체를 이차전지의 전해액으로 주로 사용되는 1.3M 농도의 LiPF<sub>6</sub>이 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)/디에틸렌 카보네이트(DEC)/프로필렌 카보네이트(PC)(EC:DEC:PC의 혼합부피비는 41:49:10임)의 혼합 유기용매 15g에 침지시킨 후, 완전히 젖을 때까지의 시간을 측정하였고, 실시예에 따른 전극 조립체가 완전히 젖는데 까지 걸린 시간을 기준으로 비교예에 따른 전극 조립체가 완전히 젖는데 걸린 상대적 시간을 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예	비교예
전극 조립체의 습윤화 상대적 시간	1	1.5 ~ 1.7

[0092]

[0093]

상기 표 1에서도 볼 수 있듯이 본원발명에 따른 전극 조립체는 전극 및 분리막 사이에 이온 도전성 고분자를 포함함으로써 전해액에 대한 젖음성이 향상되며, 전극 조립체가 완전히 습윤화 되기까지의 시간이 단축되므로 이차전지의 제조 공정 시간이 단축되는 효과까지 누릴 수 있음을 확인할 수 있었다.

[0094]

이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의하여 해석되어야 하며 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.