



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2012-0035858  
 (43) 공개일자 2012년04월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/04* (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)  
*H01M 10/052* (2010.01) *C08J 7/04* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2011-0095272  
 (22) 출원일자 2011년09월21일  
 심사청구일자 2011년09월21일  
 (30) 우선권주장  
 1020100096839 2010년10월05일 대한민국(KR)

(71) 출원인  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**이주성**  
 대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 405동  
 1304호 (지족동, 열매마을4단지)  
**홍장혁**  
 대전광역시 서구 둔산3동 국화아파트 204동 503호  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
**특허법인필엔은지**

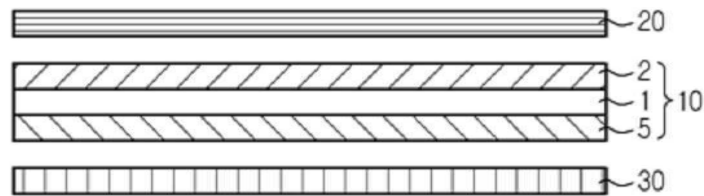
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **사이클 특성이 개선된 전기화학소자**

**(57) 요약**

본 발명에 따른 전기화학소자는, (a) 기공들을 갖는 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 일면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제1 다공성 코팅층 및 상기 다공성 기재의 타면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제2 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 제1 다공성 코팅층의 두께가 제2 다공성 코팅층의 두께보다 큰 복합 분리막; (b) 상기 제1 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 음극; 및 (c) 상기 제2 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 양극을 포함한다. 본 발명의 전기화학소자는 열적 안정성이 우수하면서도, 사이클 특성이 개선된다.

**대표도** - 도1



(72) 발명자

**김중훈**

대전광역시 서구 둔산동 샘머리아파트 218동 100  
2호

**유보경**

대전광역시 유성구 대덕대로603번길 19, LG 사원아  
파트 3-323 (도룡동)

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- (a) 기공들을 갖는 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 일면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제1 다공성 코팅층 및 상기 다공성 기재의 타면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제2 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 제1 다공성 코팅층의 두께가 제2 다공성 코팅층의 두께보다 큰 복합 분리막;
- (b) 상기 제1 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 음극; 및
- (c) 상기 제2 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 양극을 포함하는 전기화학소자.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께가 하기 수학적 식 1을 만족시키는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

<수학적 식 1>

$$0.1 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.8$$

상기 수학적 식 1에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다.

**청구항 3**

제2항에 있어서,

상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께가 하기 수학적 식 2를 만족시키는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

<수학적 식 2>

$$0.2 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.7$$

상기 수학적 식 2에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다.

**청구항 4**

제2항에 있어서,

상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합은 1.0 내지 20.0  $\mu\text{m}$  인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 6**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 바인더 고분자의 용해도 지수는 15 내지 45 Mpa<sup>1/2</sup>인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 8**

제 1항에 있어서,

상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 바인더 고분자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 9**

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자들의 평균입경은 0.001 내지 10 μm인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 10**

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자들과 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1 인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 양극은 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiCoPO<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiNiMnCoO<sub>2</sub> 및 LiNi<sub>1-x-y-z</sub>Co<sub>x</sub>M<sub>1</sub>yM<sub>2</sub>zO<sub>2</sub> (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 0 < x < 0.5, 0 < y < 0.5, 0 < z < 0.5임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 양극 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 12**

제1항에 있어서,

상기 양극은 LiCoO<sub>2</sub>, LiNiMnCoO<sub>2</sub> 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 13**

제1항에 있어서,

상기 음극은 천연흑연, 인조흑연, 탄소질 재료, LTO, 실리콘(Si) 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 음극 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**청구항 14**

제1항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 무기물 입자들과 바인더 고분자의 혼합물을 포함하는 다공성 코팅층이 다공성 기체에 코팅된 복합 분리막을 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.

[0003] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.

[0004] 이와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보이는데, 전기화학소자의 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기체는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.

[0005] 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 대한민국 특허공개공보 2007-0019958호에는 다공성 기체의 적어도 일면에, 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 된 다공성 코팅층을 코팅한 복합 분리막을 개시하고 있다. 복합 분리막에 있어서, 다공성 기체에 코팅된 다공성 코팅층 내의 무기물 입자들은 다공성 코팅층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 한다. 이에 따라 전기화학소자가 과열되는 경우에도 다공성 기체의 열 수축이 억제된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공이 형성된다.

[0006] 한편, 전술한 복합 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 전기화학소자를 구성하는데, 전기화학소자의 사용 횟수가 증가함에 따라 용량이 상당량 퇴화되는 현상이 나타난다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 다공성 기체에 다공성 코팅층을 도입함에 따라 열적 안정성이 우수하면서도, 사이클 특성이 개선된 전기화학소자를 제공하는데 있다.

**과제의 해결 수단**

[0008] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 전기화학소자는,

[0009] (a) 기공들을 갖는 다공성 기체, 상기 다공성 기체의 일면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제1 다공성 코팅층 및 상기 다공성 기체의 타면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제2 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 제1 다공성 코팅층의 두께가

제2 다공성 코팅층의 두께보다 큰 복합 분리막;

[0010] (b) 상기 제1 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 음극; 및

[0011] (c) 상기 제2 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 양극을 포함한다.

[0012] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께가 하기 수학적 식 1을 만족시키는 것이 바람직하다.

**수학적 식 1**

$$0.1 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.8$$

[0014] 상기 수학적 식 1에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다.

[0015] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께는 하기 수학적 식 2를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

**수학적 식 2**

$$0.2 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.7$$

[0017] 상기 수학적 식 2에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다.

[0018] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합은 1.0 내지 20.0  $\mu\text{m}$  인 것이 바람직하다.

[0019] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막인 것이 바람직하고, 다공성 기재의 두께는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ 인 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 양극은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$  (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ,  $0 < z < 0.5$ 임) 등의 양극 활물질 입자를 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 음극은 천연흑연, 인조흑연, 탄소질 재료, LTO, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등의 음극 활물질 입자를 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명의 전기화학소자는 다음과 같은 특성을 나타낸다.

[0022] 첫째, 전기화학소자 과열시, 다공성 코팅층이 다공성 기재가 열 수축되는 것을 억제하며, 열 폭주시 양 전극의 단락을 방지한다.

[0023] 둘째, 제2 다공성 코팅층보다 상대적으로 두꺼운 제1 다공성 코팅층을 음극에 대향하도록 하므로써, 부반응이 양극보다 상대적으로 심한 음극면의 실제적인 이온 전달 속도를 줄일 수 있게 되고, 이에 따라 전기화학소자의 사이클 특성이 개선된다. 즉, 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층을 동일한 두께로 형성한 복합 분리막을 채용하거나, 두께가 상대적으로 큰 제1 다공성 코팅층을 양극에 대향하도록 한 전기화학소자보다 용량 퇴화가 적게 된다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] 도 1은 본 발명에 따른 전기화학소자의 양극, 음극 및 복합 분리막의 구조를 개략적으로 도시한 분해 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0026] 본 발명에 따른 전기화학소자는, (a) 기공들을 갖는 다공성 기재, 상기 다공성 기재의 일면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제1 다공성 코팅층 및 상기 다공성 기재의 타면에 코팅되어 있으며 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된 제2 다공성 코팅층을 구비하고, 상기 제1 다공성 코팅층의 두께가 제2 다공성 코팅층의 두께보다 큰 복합 분리막; (b) 상기 제1 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 음극; 및 (c) 상기 제2 다공성 코팅층과 대향하도록 마련된 양극을 포함한다.

[0027] 도 1은 본 발명에 따른 전기화학소자의 양극, 음극 및 복합 분리막의 구조를 개략적으로 도시한 분해 단면도이다.

[0028] 복합 분리막(10)은 기공들을 갖는 다공성 기재(1)의 양면에 각각 코팅된 제1 다공성 코팅층(2) 및 제2 다공성 코팅층(5)을 구비한다. 다공성 기재(1)의 양면에 각각 코팅된 제1 다공성 코팅층(2) 및 제2 다공성 코팅층(5)은 서로 독립적으로 각각 무기물 입자들과 바인더 고분자를 포함하는 혼합물로 형성된다. 다공성 코팅층들(2, 5)에 존재하는 무기물 입자들은 다공성 코팅층들(2, 5)의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로서, 전기화학소자 과열시 다공성 기재(1)가 열 수축되는 것을 억제하거나 열 폭주시 양 전극의 단락을 방지하게 된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공을 형성하는 것이 바람직하다. 한편, 제1 다공성 코팅층(2)의 두께는 제2 다공성 코팅층(5)의 두께보다 크다.

[0029] 한편, 음극(20)은 전술한 구조의 복합 분리막(1)의 제1 다공성 코팅층(2)과 대향하도록 마련된다. 또한, 양극(30)은 전술한 구조의 복합 분리막(1)의 제2 다공성 코팅층(5)과 대향하도록 마련된다.

[0030] 이와 같이, 복합 분리막(10)의 제2 다공성 코팅층(5)보다 상대적으로 두꺼운 제1 다공성 코팅층(2)을 음극에 대향하도록 하므로써, 부반응이 양극보다 상대적으로 심한 음극면의 실제적인 이온 전달 속도를 줄일 수 있게 되고, 이에 따라 전기화학소자의 사이클 특성이 개선된다. 즉, 본 발명에 따른 복합 분리막(10)을 전술한 방법으로 배치한 전기화학소자는 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층을 동일한 두께로 형성한 복합 분리막을 채용하거나, 두께가 상대적으로 큰 제1 다공성 코팅층을 양극에 대향하도록 한 전기화학소자보다 용량 퇴화가 적게 된다.

[0031] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께는 하기 수학적 1을 만족시키는 것이 바람직하다.

[0032] <수학적 1>

[0033]  $0.1 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.8$

[0034] 상기 수학적 1에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다. 여기서, 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합은 1.0 내지 20.0  $\mu\text{m}$  인 것이 바람직하다.

[0035] 상기 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께는 하기 수학적 2를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0036] <수학적 2>

[0037]  $0.2 \leq (T_1 - T_2) / T_{tot} \leq 0.7$

[0038] 상기 수학적 2에서,  $T_1$ 은 제1 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_2$ 는 제2 다공성 코팅층의 두께이고,  $T_{tot}$ 은 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층의 두께의 총 합이다.

- [0039] 본 발명에 따른 전기화학소자에 있어서, 다공성 기재로는 다양한 고분자로 형성된 다공성 막이나 부직포 등 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어 전기화학소자 특히, 리튬 이차전지의 분리막으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 막이나, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유로 이루어진 부직포 등을 사용할 수 있으며, 그 재질이나 형태는 목적하는 바에 따라 다양하게 선택할 수 있다. 예를 들어 폴리올레핀계 다공성 막(membrane)은 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성할 수 있으며, 부직포 역시 폴리올레핀계 고분자 또는 이보다 내열성이 높은 고분자를 이용한 섬유로 제조될 수 있다. 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 바람직하게는 1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 5 내지 50  $\mu\text{m}$ 이고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 내지 50  $\mu\text{m}$  및 10 내지 95%인 것이 바람직하다. 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막인 것이 바람직하다.
- [0040] 제1 다공성 코팅층 및 제2 다공성 코팅층에 각각 포함되는 무기물 입자들은 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대,  $\text{Li}/\text{Li}^+$  기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0041] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  (PZT),  $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$  (PLZT, 여기서,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ 임),  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - $\text{PbTiO}_3$  (PMN-PT), 하프니아( $\text{HfO}_2$ ),  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiC}$  또는 이들의 혼합체 등이 있다.
- [0042] 또한, 무기물 입자로는 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자, 즉 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$  등과 같은 ( $\text{LiAlTiP}$ ) $_x\text{O}_y$  계열 glass ( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ),  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$  등과 같은 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$  등과 같은  $\text{SiS}_2$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ),  $\text{LiI}$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{P}_2\text{S}_5$  등과 같은  $\text{P}_2\text{S}_5$  계열 glass( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- [0043] 또한, 무기물 입자의 평균입경은 특별한 제한이 없으나 균일한 두께의 다공성 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 0.001 내지 10  $\mu\text{m}$  범위인 것이 바람직하다. 0.001  $\mu\text{m}$  미만인 경우 분산성이 저하될 수 있고, 10  $\mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 형성되는 코팅층의 두께가 증가할 수 있다.
- [0044] 제1 다공성 코팅층 및 제2 다공성 코팅층에 각각 포함되는 바인더 고분자는 유리 전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가 -200 내지 200 $^\circ\text{C}$  인 고분자를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 최종적으로 형성되는 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0045] 또한, 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것이 바람직하다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 바인더 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (측정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상인 것이 바람직하다.
- [0046] 전술한 기능 이외에, 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 겹화됨으로써 높은 전해액 함침율(degree of swelling)을 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 용해도 지수가 15 내지 45  $\text{MPa}^{1/2}$  인 고분자를 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직한 용해도 지수는 15 내지 25  $\text{MPa}^{1/2}$  및 30 내지 45  $\text{MPa}^{1/2}$  범위이다. 따라

서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들을 사용하는 것이 바람직하다. 용해도 지수가  $15 \text{ MPa}^{1/2}$  미만 및  $45 \text{ MPa}^{1/2}$  를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 함침 (swelling)되기 어렵기 때문이다.

[0047] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트 (polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈 (polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리아릴레이트 (polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트 (cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose) 등을 들 수 있으며, 이들을 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0048] 제1 다공성 코팅층 및 제2 다공성 코팅층에 각각 포함되는 무기물 입자들과 바인더 고분자의 중량비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 형성되는 다공성 코팅층의 기공 크기 및 기공도가 감소될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 바인더 고분자 함량이 적기 때문에 형성되는 다공성 코팅층의 내필링성이 약화될 수 있다.

[0049] 본 발명에 따른 전기화합소자에 있어서, 양극과 음극은 전기화합소자에 사용되는 통상적인 양극과 음극으로 구성할 수 있다. 일반적으로 양극과 음극은 양극 집전체 및 음극 집전체에 각각 양극 활물질 입자를 포함하는 슬러리와 음극 활물질 입자를 포함하는 슬러리를 각각 도포한 후 건조시켜 제조할 수 있다. 양극은  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{LiCoPO}_4$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiNiMnCoO}_2$ ,  $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$  ( $\text{M}_1$  및  $\text{M}_2$ 는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서  $0 < x < 0.5$ ,  $0 < y < 0.5$ ,  $0 < z < 0.5$ 임) 등의 양극 활물질 입자를 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 특히,  $\text{LiCoO}_2$  또는  $\text{LiNiMnCoO}_2$ 를 적어도 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.

[0050] 또한, 음극은 천연흑연, 인조흑연, 탄소질 재료, LTO, 실리콘(Si), 주석(Sn) 등의 음극 활물질 입자를 각각 단독으로 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0051] 전술한 전기화합소자는 다음과 같은 방법으로 제조할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 먼저, 바인더 고분자를 용매에 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하고, 무기물 입자들을 첨가하여 분산시켜 슬러리를 제조한다. 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 바인더 고분자 용액에 무기물 입자들을 첨가한 후, 무기물 입자들의 파쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자들의 입도는 전술한 바와 같이 0.001 내지  $10 \mu\text{m}$ 가 바람직하다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 바람직하다.

[0053] 그런 다음, 슬러리를 10 내지 80%의 습도 조건 하에서 다공성 기재의 양면에 코팅하고 건조시켜 제1 다공성 코팅층 및 제2 다공성 코팅층을 형성한다. 이 때, 제1 다공성 코팅층의 두께를 제2 다공성 코팅층의 두께보다 크게 형성한다.

[0054] 슬러리를 다공성 기재 상에 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 딥(Dip) 코팅 등을 이용할 수 있다. 제1 다공성 코팅층의 두께를 제2 다공성 코팅층의 두께보다 크게 형성하는 방법으로는, 예를 들어 슬러리에 다공성 기재를 침지시켜 양면에 슬러리를 코팅한 후, 와이어 사이즈(wire size)가 다른 메이어 바(Mayer bar)로 슬러리의 코팅 두께를 조절함으로써,

두께가 다른 다공성 코팅층을 각각 다공성 기재의 양면에 형성할 수 있다.

[0055] 이와 같이 제조된 복합 분리막은 양극과 음극 사이에 개재시키는데, 음극은 제1 다공성 코팅층과 대향하도록 하고, 양극은 제2 다공성 코팅층과 대향하도록 배치한다. 복합 분리막과 양 전극은 서로 물리적으로 접촉하면 충분하나, 필요에 따라 이들을 서로 라미네이션할 수 있다.

[0056] 본 발명의 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.

[0057] 전기화학소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 전술한 양극, 음극 및 복합 분리막으로 된 전극 구조체를 파우치 등의 외장재에 봉입한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.

[0058] 사용될 수 있는 전해액은  $AB^+$ 와 같은 구조의 염으로서,  $A^+$ 는  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고  $B^-$ 는  $PF_6^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $AsF_6^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $N(CF_3SO_2)_2^-$ ,  $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 ( $\gamma$ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[0059] 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0060] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[0061] **실시예 1**

[0062] 복합 분리막의 제조

[0063] PVdF-CTFE (폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체) 및 Cyanoethylpullulan (시아노에틸풀루란)을 10:2의 중량비로 각각 아세톤에 첨가하여 50℃에서 약 12시간 이상 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다.  $Al_2O_3$  분말과  $BaTiO_3$  분말을 9:1의 중량비로 혼합한 무기물 입자들을 고분자/무기물 입자 = 10/90 중량비가 되도록 제조된 고분자 용액에 첨가하고, 12시간 이상 ball mill법을 이용하여 무기물 입자들을 파쇄 및 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이렇게 제조된 슬러리의 무기물 입자의 입경은 평균 600nm이었다.

[0064] 이와 같이 제조된 슬러리에 두께 9 $\mu$ m의 폴리에틸렌 다공성 막(아사히사 ND209)를 침지시켜 딥 코팅한 후, 와이어 사이즈가 각각 0.5mm 및 0.7mm인 메이어 바를 사용하여 양면에 도포된 슬러리 코팅층의 두께를 각각 조절하고, 용매를 건조시켰다. 다공성 막의 양면에 각각 형성된 다공성 코팅층의 두께는 4.2 $\mu$ m(제1 다공성 코팅층) 및 2.6 $\mu$ m(제2 다공성 코팅층)이었다. 즉, 코팅층 두께의 차를 총 코팅층의 두께로 나눈 값인  $(T_1-T_2)/T_{tot}$ 은 약 0.24이다.

[0065] 전지의 제조

[0066] 전술한 방법으로 제조한 복합 분리막을 양극과 음극 사이에 개재시킨 다음 권취하여 조립하였다. 이 때, 제1 다공성 코팅층은 구리(Cu) 박막에 흑연으로 된 음극 활물질 입자가 코팅된 음극에 대향하도록 하고, 제2 다공성 코팅층은  $LiCoO_2$ 로 된 양극 활물질 입자가 코팅된 양극에 대향하도록 배치하였다.

[0067] 조립된 전지에 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)=1/2(부피비)로 된 유기용매에 리튬헥사플로로포

스페이트 (LiPF<sub>6</sub>) 1몰)을 용해시킨 비수 전해액을 주입하여, 리튬 이차전지를 제조하였다.

**실시예 2**

슬롯 코팅 방식을 이용하여 제1 다공성 코팅층을 5.3 $\mu$ m의 두께로 형성하고, 롤 코팅 방식을 이용하여 제2 다공성 코팅층을 1.5 $\mu$ m(마이크로미터)의 두께로 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 코팅층 두께의 차를 총 코팅층의 두께로 나눈 값인  $(T_1-T_2)/T_{tot}$ 은 약 0.56이다.

**실시예 3**

슬롯 코팅 방식을 이용하여 제1 다공성 코팅층을 3.9 $\mu$ m의 두께로 형성하고, 롤 코팅 방식을 이용하여 제2 다공성 코팅층을 3.1 $\mu$ m의 두께로 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 코팅층 두께의 차를 총 코팅층의 두께로 나눈 값인  $(T_1-T_2)/T_{tot}$ 은 약 0.11이다.

**실시예 4**

양극 활물질 입자로서 Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

**비교예 1**

와이어 사이즈가 각각 0.6mm인 메이어 바를 사용하여 양면에 도포된 슬러리 코팅층의 두께를 동일하게 조절하여, 다공성 막의 양면에 각각 3.4 $\mu$ m의 다공성 코팅층을 형성한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

**비교예 2**

2.6 $\mu$ m 두께의 제2 다공성 코팅층은 구리(Cu) 박막에 흑연으로 된 음극 활물질 입자가 코팅된 음극에 대향하도록 하고, 4.2 $\mu$ m인 제1 다공성 코팅층은 LiCoO<sub>2</sub>로 된 양극 활물질 입자가 코팅된 양극에 대향하도록 배치한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

**비교예 3**

양극 활물질 입자로서 Li(NiMnCo)O<sub>2</sub>를 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

**전지의 용량 평가**

실시예 및 비교예의 전지에 대하여 사이클 특성을 측정하여 각각 하기 표 1과 표 2에 나타냈다.

**표 1**

	cycle 조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
설계용량 대비 용량 유지율	23도, 300 cycle 후	76.05%	76.81%	75.12%	73.11%
	55도, 250 cycle 후	85.82%	86.98%	83.53%	78.62%

**표 2**

	cycle 조건	비교예 1	비교예 2	비교예 3
설계용량 대비 용량 유지율	23도, 300 cycle 후	74.60%	73.61%	72.62%
	55도, 250 cycle 후	82.79%	78.71%	77.74%

표 1 및 표2의 결과를 참조하면, 제2 다공성 코팅층보다 상대적으로 두꺼운 제1 다공성 코팅층을 음극에 대향한 실시예 1-3의 전지의 사이클 특성이, 제1 다공성 코팅층과 제2 다공성 코팅층을 동일한 두께로 형성한 비교예 1

의 전지와, 제2 다공성 코팅층보다 상대적으로 두꺼운 제1 다공성 코팅층을 양극에 대향한 비교예 2의 전지보다 사이클 특성이 개선되었음을 알 수 있다. 양극 활물질 입자의 종류를 변경한 실시예 4 역시 비교예 3보다 사이클 특성이 개선되었다.

**도면**

**도면1**

