

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2012년 9월 7일 (07.09.2012)



(10) 국제공개번호
WO 2012/118338 A2

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) B60L 11/18 (2006.01)
H01M 10/0566 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/001560
- (22) 국제출원일: 2012년 3월 2일 (02.03.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0018757 2011년 3월 3일 (03.03.2011) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): **장성균 (CHANG, Sung-Kyun)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 청구나래아파트 106동 901호, 305-729 Daejeon (KR). **권요한 (KWON, YoHan)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 테크노벨리 한화꿈에그린아파트 107동 401호, 305-509 Daejeon (KR). **홍승태 (HONG, Seung-tae)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 205동 804호, 305-761 Daejeon (KR). **김제영 (KIM, Je Young)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 102동 1704호, 305-761 Daejeon (KR).
- (74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 서울특별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 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, 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, 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, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

(54) Title: INTEGRATED ELECTRODE ASSEMBLY AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 발명의 명칭: 일체형 전극조립체 및 이를 이용한 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides an integrated electrode assembly formed with a three-phase structure, comprising: an anode; a cathode; and an isolation layer which is integrated with the anode and the cathode between the anode and the cathode, wherein the isolation layer comprises: a liquefied component which includes ionic salt and partially flows from the isolation layer to an electrode so as to improve the ion conductivity of the electrode in a process for manufacturing the electrode assembly; a solid component which supports the isolation layer between the anode and the cathode; and a polymer matrix which has the affinity for the liquefied component and provides the binding strength for the anode and the cathode.

(57) 요약서: 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 양극과 음극에 일체화되어 있는 분리층을 포함하고 있고, 상기 분리층은, 이온성 염을 포함하고, 전극조립체의 제작 과정에서 분리층으로부터 전극으로 일부 유입되어 전극의 이온 전도도를 향상시키는 액상 성분; 상기 양극과 음극 사이에서 분리층을 지지하는 고상 성분; 및 상기 액상 성분에 대해 친화성을 가지며 양극과 음극에 대한 결합력을 제공하는 폴리머 매트릭스;를 포함하는 3상(three-phase)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체를 제공한다.



WO 2012/118338 A2

명세서

일체형 전극조립체 및 이를 이용한 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 일체형 전극조립체 및 이를 이용한 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 양극과 음극에 일체화되어 있는 분리층을 포함하고 있고, 상기 분리층은, 이온성 염을 포함하고, 전극조립체의 제작 과정에서 분리층으로부터 전극으로 일부 유입되어 전극의 wetting 특성이 매우 우수하게 개선되고 전극의 이온 전도도를 향상시키는 액상 성분; 상기 양극과 음극 사이에서 분리층을 지지하는 고상 성분; 및 상기 액상 성분에 대해 친화성을 가지며 양극과 음극에 대한 결합력을 제공하는 폴리머 매트릭스;를 포함하는 3상(three-phase)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격이 상승하고, 환경 오염의 관심이 증폭되면서 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다. 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산 기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력 저장 장치 또한 지대한 관심이 이어지고 있다. 이러한 전력 저장 장치로는 이차전지가 주로 사용되고 있고, 이차전지 중에서도 특히 리튬 이차전지의 경우, 휴대용 기기에 주로 사용되기 시작하여 경량, 높은 전압 및 용량으로 인한 수요가 증가하여 현재는 전기자동차 또는 하이브리드 전기자동차용, 그리드(grid)화를 통한 전력 보조전원 등으로 그 사용 영역이 크게 확대되고 있다.
- [3] 하지만, 대용량 전원으로 리튬 이차전지를 사용하기 위해 해결해야 할 많은 과제들이 남아 있으며, 그 중 가장 중요한 과제는 에너지 밀도 향상과 안전성의 증대라 할 수 있다. 또한, 대면적화로 인한 wetting의 균일화 및 공정시간의 단축 또한 해결해야 할 가장 중요한 과제이다. 이에 많은 연구자들이 에너지 밀도를 향상시키면서 저비용을 충족시킬 수 있는 재료의 연구에 박차를 가하고 있으며, 또한 안전성을 향상시키기 위한 재료의 연구에도 노력을 기하고 있다.
- [4] 에너지 밀도 향상을 위한 재료로는 기존에 사용하던 LiCoO_2 보다 높은 용량을 가지는 Ni계 물질 또는 Mn계 물질 등이 대표적으로 연구되고 있으며, 음극으로는 기존의 흑연계에서 벗어나 Si, Sn 등을 이용한 기존의 intercalation 반응이 아닌 Li alloy 반응에 의한 재료가 대표적으로 연구되고 있다.
- [5] 안전성을 향상시키기 위해서는 LiFePO_4 와 같은 안정한 올리빈계 양극 활물질 또는 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 와 같은 음극 활물질 등이 연구되고 있다. 하지만, 안전성을 향상시키기 위한 이러한 재료는 근본적으로 낮은 에너지 밀도를 가지게 되고,

또한 리튬 이차전지의 구조상 나타나는 안전성의 문제를 근본적으로 해소해 주지는 못하는 실정이다.

- [6] 이차전지의 안전성은 internal safety와 external safety로 크게 나눌 수 있고, 세분화하면 electrical safety, impact safety, thermal safety 등으로 나눌 수 있다. 이러한 다양한 안전성 문제들은 공통적으로 문제 발생시 온도 상승을 수반하게 되고, 이 경우 일반적으로 사용하는 연신 분리막의 수축이 필연적으로 일어나게 된다.
- [7] 이에 많은 연구자들이 안전성의 문제를 개선하기 위해서 all solid 형태의 전지를 제안하고 있으나, 실제 상용화된 전지를 대체하기에는 여러 가지 문제점을 내포하고 있다.
- [8] 첫째, 현재 사용하고 있는 전극 활물질은 고체 형태를 이루고 있으며, 또한 고체 전해질 혹은 폴리머 전해질을 사용할 경우 리튬 이동을 위한 활물질과의 접촉면이 매우 적어지게 된다. 그 결과 고체 전해질 혹은 폴리머 전해질 자체의 전도도가 현재 액체 전해질 수준인 10^{-5} S/cm를 가진다 하더라도 그 이온 전도도는 매우 낮아지는 문제점을 가지게 된다. 둘째, 상기와 같은 이유로 고체와 고체의 계면, 또는 고체와 폴리머의 계면에서 일어나는 이온 전도도는 더욱 낮아질 수 밖에 없다. 셋째, 전지로 구성하기 위해서는 결합력이 중요하고, 전도도가 높은 고체 전해질의 경우에도 폴리머 바인더가 필수적으로 필요하게 되고, 이로 인하여 이온 전도도는 더욱 낮아지게 된다. 넷째, 전지를 구성하기 위해서는 단순히 이온 전도도가 분리층에만 필요한 것이 아니다. 전극의 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 양극 및 음극 활물질에도 이온 전도도를 향상시켜 줄 수 있는 물질이 필요하고, 고체 전해질 또는 폴리머 전해질이 전극 성분으로 포함되는 경우 용량이 감소하는 문제가 발생하게 된다.
- [9] 따라서, 분리막 수축에 의한 단락을 방지하고 전지적 성능이 우수한 전지의 구조에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [11] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이온성 염을 포함하는 액상 성분과, 양극과 음극 사이에서 분리층을 지지하는 고상 성분, 및 상기 액상 성분과 고상 성분을 내장하는 폴리머 매트릭스의 3상(three-phase)으로 이루어진 분리층을 사용한 일체형 전극조립체의 경우, 분리막 수축에 의한 단락을 방지할 수 있고 전극의 wetting 특성이 매우 우수하게 개선되고 이온 전도도가 향상되는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

기술적 해결방법

- [12] 따라서, 본 발명에 따른 전극조립체는,
- [13] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 양극과 음극에 일체화되어 있는 분리층을 포함하고 있고,
- [14] 상기 분리층은,
- [15] 이온성 염을 포함하고, 전극조립체의 제작 과정에서 분리층으로부터 전극으로 일부 유입되어 전극의 wetting 특성이 매우 우수하게 개선되고 전극의 이온 전도도를 향상시키는 액상 성분;
- [16] 상기 양극과 음극 사이에서 분리층을 지지하는 고상 성분; 및
- [17] 상기 액상 성분에 대해 친화성을 가지며 양극과 음극에 대한 결합력을 제공하는 폴리머 매트릭스;
- [18] 를 포함하는 3상(three-phase)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체이다.
- [19] 본 발명자들의 실험에 따르면, 이차전지 내부에서 위험성이 극대화되는 순간은 에너지가 높아진 충전 상태이고, 충전 상태에서 분리막 수축 등으로 일어날 수 있는 단락의 상황은 (1) 충전된 양극과 충전된 음극, (2) 충전된 양극과 음극 집전체, (3) 음극 집전체와 양극 집전체, 및 (4) 양극 집전체와 충전된 음극이 만나는 4가지 경우이다.
- [20] 충전된 전극을 건조실(dry room)에서 상기 상황들을 모두 실험한 결과, 예상과는 다르게 충전된 음극과 양극 집전체의 접촉에서 가장 극심한 열폭주(thermal runaway)를 확인할 수 있었다. 심도있는 연구의 결과, 이는, 예를 들어, 양극 집전체인 Al-foil에서 $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 급격한 발열반응에 의한 것을 알 수 있었다. 실제 전지가 폭발된 모든 경우에서 Al-foil은 그 형태를 찾아볼 수 없었다.
- [21] 상기 실험에서는 충전된 음극과 양극 집전체의 접촉시에만 열폭주가 일어나는 것을 볼 수 있었지만, 다른 3가지 경우도 안전하다고 단정할 수는 없다. 전지에서는 양극과 음극의 어떠한 부분이라도 상호 접촉하는 것이 위험하다.
- [22] 반면에, 본 발명에 따른 일체형 전극조립체는 폴리머 매트릭스와 고상 성분이 고온에서 수축되지 않으므로, 상기 실험에서와 같은 폭발 등의 이벤트 발생을 방지할 수 있어 고온 안전성이 우수하다.
- [23] 뿐만 아니라, 상기 액상 성분이 전극조립체의 제작 과정, 예를 들어 라미네이션 과정에서 전극으로 유입되어 전극을 함침시키므로 전극의 이온 전도도가 향상되어 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 전해액이 전극에 균일하게 wetting 됨에 따라 대면적화에서 나타나는 가장 큰 문제점인 전해액의 불균일 침투에 따른 전극 퇴화를 최소화 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 전극조립체는, 전해액의 상태와 관련하여, 분리층으로부터 유래된 일부 액상 성분이 전극에 포함 내지 내장되어 있는 것으로 정의할 수도 있다. 이때, 분리층으로부터 유래되어 전극에 포함 내지 내장된 액상 성분의 양은 특별히 제한되는 것은 아니고, 예를 들어, 전극조립체 전체에 포함된 액상 성분의 전체량을 기준으로

10 내지 90%일 수 있다.

- [24] 상기 액상 성분과 폴리머 매트릭스의 비율은 바람직하게는 중량비로 3 : 7 내지 9 : 1일 수 있다. 액상 성분의 비율이 너무 적으면 전극으로 충분한 양이 유입되지 못하여 전극의 이온 전도도가 향상되지 못할 수 있고, 반대로 너무 많으면 과도한 액상 성분에 의해 공정상으로 바람직하지 않을 수 있다. 상기와 같은 이유로 상기 액상 성분과 폴리머 매트릭스의 비율은 중량비로 5 : 5 내지 8 : 2인 것이 더욱 바람직하다.
- [25] 상기 폴리머 매트릭스는 선형 고분자와 가교 고분자의 혼합 형태일 수 있다. 이 경우, 선형 고분자와 가교 고분자의 비율은 점탄성 구조체를 형성할 수 있는 비율이면 별도의 제한은 없지만, 바람직하게는 중량비로 1 : 9 내지 8 : 2일 수 있다. 상기 선형 고분자가 너무 적거나 많은 경우, 탄성이 약하여 기계적 물성이 저하되고 액상 성분의 함침 성능이 저하되므로 바람직하지 않다.
- [26] 본 발명에서 폴리머 매트릭스를 구성하는 고분자는 그 종류에 있어 별도의 제한이 있는 것은 아니지만, 바람직한 예로 옥사이드계의 비가교 고분자, 극성 비가교 고분자, 및 삼차원적인 네트워크 구조를 가지는 가교 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [27] 더욱 바람직하게는, 상기 폴리머 매트릭스는 옥사이드계의 비가교 고분자와 극성 비가교 고분자를 모두 포함하고 있을 수 있다.
- [28] 상기 옥사이드계 비가교 고분자의 비제한적인 예로 Poly(ethylene oxide), Poly(propylene oxide), Poly(oxymethylene) 및 Poly(dimethylsiloxane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.
- [29] 상기 극성 비가교 고분자의 비제한적인 예로 Polyacrylonitrile, Poly(methyl methacrylate), Poly(vinyl chloride), Poly(vinylidene fluoride), Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), Poly(ethylene imine) 및 Poly(p-phenylene terephthalamide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 들 수 있다.
- [30] 본 발명에서 폴리머 매트릭스를 구성하는 가교 고분자는 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체의 중합체, 또는 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체와 1개의 관능기를 가지는 극성 단량체의 공중합체일 수 있다.
- [31] 상기 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체는 그 종류에 있어 별도의 제한은 없지만, 바람직하게는 트리메티롤프로판 에톡실레이트, 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 디비닐벤젠, 폴리에스테르 디메타크릴레이트, 디비닐에테르, 트리메티롤프로판(trimethylolpropane), 트리메티롤프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 및 에톡시레이티드 비스 페놀A 디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

- [32] 상기 1개의 관능기를 가지는 극성 단량체는 그 종류에 있어 별도의 제한은 없지만, 바람직하게는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드, 및 비닐플로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [33] 상기 고상 성분은 바람직하게는 폴리머 매트릭스의 중량을 기준으로 2 내지 80 중량%로 포함될 수 있다. 상기 고상 성분이 폴리머 매트릭스의 중량을 기준으로 2 중량% 미만으로 포함되어 있는 경우에는 분리층을 지지하는 효과, 예를 들어, 분리층의 기계적 강도가 부족할 수 있고, 80 중량% 초과로 포함되어 있는 경우에는 이온 전도도가 저하되어 전지의 성능을 저하시키고 경직한 특성으로 인해 충방전 과정에서 취성이 나타날 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기와 같은 이유로 상기 고상 성분은 폴리머 매트릭스의 중량을 기준으로 20 내지 50 중량%로 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [34] 상기 액상 성분은 전극에 일부 유입되어 전극의 이온 전도도를 높일 수 있는 것이면 그 구성에 있어 별도의 제한은 없지만, 바람직하게는 이온성 염을 포함하는 전해액일 수 있다.
- [35] 상기 이온성 염은 예를 들어 리튬염일 수 있고, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 4페닐붕산리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [36] 상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 감마부티로락톤, 설포레인, 메틸아세테이트 및 메틸프로피오네이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [37] 상기 고상 성분은 리튬 이온과 반응성이 없는 고체 화합물로서, 바람직하게는, 10 nm 내지 5 μ m의 평균 입경을 가진 고상 입자일 수 있다. 고상 성분의 평균 입경이 지나치게 작으면 응집된 형태로 존재할 수 있고 분리층의 지지가 제대로 이루어지지 않을 수 있으며, 반대로 지나치게 크면 분리층의 두께가 필요 이상으로 두꺼워질 수 있으므로 바람직하지 않다. 상기와 같은 이유로 고상 성분의 평균 입경은 50 nm 내지 200 nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [38] 하나의 바람직한 예에서, 상기 고체 화합물은 리튬 이온과 반응성이 없는 산화물, 질화물 및 탄화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [39] 상기 리튬 이온과 반응성이 없는 산화물은 그 종류에 있어 별도의 제한이 있는 것은 아니지만, 바람직한 예로 MgO, TiO₂(rutile) 및 Al₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

- [40] 본 발명의 전극조립체에 있어서, 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 첨가하여 제조한 슬러리를 도포 및 건조하여 제작되며, 상기 양극 합제에는 선택적으로 바인더, 도전제, 충전제, 점도 조절제, 및 접착 촉진제를 더 포함할 수 있다.
- [41] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체는, 상기 음극 집전체에서와 마찬가지로, 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [42] 상기 양극 활물질은 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ga 이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$ 임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 등과 같이 $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$ (여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d < 1$ 임, $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$ 또는 Y 이고, $\text{A} = \text{F}, \text{P}$ 또는 Cl 임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$ (여기서, $\text{M} =$ 전이금속, 바람직하게는 $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$ 또는 Ni 이고, $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$ 또는 Ti 이고, $\text{X} = \text{F}, \text{S}$ 또는 N 이며, $-0.5 \leq x \leq +0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$ 임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [43] 상기 바인더의 예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체, 고분자 고검화 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [44] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그래파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의

도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(케보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

- [45] 상기 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [46] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [47] 상기 접착 충전제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [48] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질을 포함하는 음극 합제를 NMP 등의 용매에 첨가하여 제조한 슬러리를 도포 및 건조하여 제작되며, 상기 음극 합제에는 선택적으로 바인더, 도전재, 충전제, 점도 조절제, 및 접착 충전제 등과 같이 양극의 구성과 관련하여 설명한 기타 성분들을 더 포함할 수 있다.
- [49] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [50] 상기 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연 재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연 재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 활물질, 주석계 활물질, 규소계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.

- [51] 본 발명은 또한 상기 일체형 전극조립체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [52] 상기 일체형 전극조립체의 제조방법은,
- [53] (1) 선형 고분자, 가교 고분자용 단량체, 이온성 염을 포함하는 액상 성분, 고상 성분 및 중합 개시제를 균일하게 혼합하는 과정;
- [54] (2) 상기 혼합물을 하나의 전극 위에 코팅하는 과정;
- [55] (3) UV 조사 또는 열의 인가에 의해 중합반응을 수행하여 분리층을 형성하는 과정; 및
- [56] (4) 상기 분리층 위에 대응 전극을 탑재하고 가압하는 과정;
- [57] 을 포함한다.
- [58] 기존 양극 및 음극 사이에 공간을 형성하는 틀을 제조하고 상기 공간에 폴리머 단량체 혼합물을 주입하고 중합시키는 방법은 공정상 어려움이 많다.
- [59] 반면에, 상기와 같이 하나의 전극 위에 코팅하고 중합시키는 방법의 경우, 공정을 간소화시킬 수 있고, 상기 과정(4)의 가압하는 과정에서 분리층의 액상 성분이 전극으로 일부 유입되어 전극을 함침시킴으로써 전극의 이온 전도도가 향상될 수 있으므로 전지의 성능 향상에 바람직하다.
- [60] 상기 과정(1)에서 선형 고분자는 단량체가 아닌 고분자 형태로 혼합함으로써, 과정(3)에서 가교 고분자가 중합되는 동안 선형 고분자의 일부가 가교 고분자의 겔(g)에 침투한 형상으로 물리적 연결 구조를 이룰 수 있다. 이러한 구조는 우수한 구조적 안정성과 점탄성을 가진 분리층의 제조를 위해 더욱 바람직할 수 있으며, 가교 고분자의 겔에 침투한 선형 고분자의 부위는 선형 고분자 전체 크기를 기준으로 바람직하게는 50% 미만, 더욱 바람직하게는 5 내지 45%의 범위일 수 있다.
- [61] 본 발명은 또한, 상기 일체형 전극조립체를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 리튬 이차전지는 상기 일체형 전극조립체와 선택적으로 리튬염 함유 비수계 전해액을 포함할 수 있다. 바람직한 하나의 예에서, 상기 리튬 이차전지는 별도의 리튬염 함유 비수계 전해액을 포함하지 않거나, 소량만을 포함할 수 있다.
- [62] 이는 상기 과정(4)의 가압에 의해 분리층의 액상 성분이 전극으로 일부 유입되어 전극을 함침시킴으로써 가능한 것으로, 전극 함침 과정이 전지 제조 공정상 병목 공임을 감안하면 공정 효율성이 우수한 이차전지를 제공할 수 있다.
- [63] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 중대형 전지모듈 및 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [64] 상기 전지팩은 특히 높은 레이트 특성과 고온 안전성이 요구되는 다양한 중대형 디바이스에 사용될 수 있으며, 예를 들어, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV) 및 플러그인 하이브리드 전기차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; E-bike, E-scooter를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart) 등의 전원으로 사용될 수 있고,

전력저장용 시스템에 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

- [65] 도 1은 본 발명의 하나의 실시예에 따른 일체형 전극조립체의 단면을 나타내는 모식도이다;
- [66] 도 2는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 3상 분리층의 내부 확대도를 나타내는 모식도이다;
- [67] 도 3은 본 발명의 실험예 1에 따른 인장 강도 측정 결과 그래프이다;
- [68] 도 4는 본 발명의 실험예 2에 따른 충방전 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [69] 이하에서는, 본 발명의 실시예에 따른 도면을 참조하여 설명하지만, 이는 본 발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [70] 도 1에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 일체형 전극조립체의 단면도가 모식적으로 도시되어 있고, 도 2에는 본 발명의 하나의 실시예에 따른 3상 분리층의 내부 확대도가 모식적으로 도시되어 있다.
- [71] 이들 도면들을 참조하면, 본 발명의 하나의 실시예에 따른 전극조립체(100)는 양극(110), 음극(120) 및 3상 분리층(130)으로 구성되어 있다. 상기 양극(110)은 양극 집전체(111) 양측에 양극 합제(112, 113)가 도포되어 있는 구조이고, 상기 음극(120)은 음극 집전체(121) 양측에 음극 합제(122, 123)가 도포되어 있는 구조를 이루고 있으며, 상기 양극(110)과 음극(120) 사이에 3상 분리층(130)이 위치하는 구조로 이루어져 있다.
- [72] 상기 3상 분리층은 고상 성분(131); 액상 성분(132); 및 상기 고상 성분(131) 및 액상 성분(132)을 내장한 상태에서 선형 고분자(133)와 가교 고분자(134)가 점탄성 구조체를 형성하고 있는 폴리머 매트릭스;로 이루어져 있다.
- [73] 상기와 같은 일체형 전극조립체는 폴리머 매트릭스와 고상 성분이 고온에서 수축되지 않으므로, 폭발 등의 이벤트 발생을 방지할 수 있어 고온 안전성이 우수하다.
- [74] 뿐만 아니라, 상기 액상 성분(132)이 전극조립체의 제작 과정, 예를 들어, 라미네이션 과정에서 도 2의 화살표 방향으로 전극(110, 120)으로 유입되어 전극(110, 120)을 함침시키므로 전극(110, 120)의 이온 전도도가 향상되어 전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한, 전해액이 전극(110, 120)에 균일하게 wetting 됨에 따라서 대면적화에서 나타나는 가장 큰 문제점인 전해액의 불균일 침투에 따른 전극(110, 120) 퇴화를 최소화할 수 있다.
- [75]
- [76] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [77]

[78] <실시예 1>

[79] 1M LiPF₆, EC/DEC = 1/1 조성의 유기 전해액; PEO; PEGDMA; 및 Al₂O₃를 76:15.4:6.6:2 중량비의 혼합물을 준비한 후, 자외선 개시제인 벤조인을 PEGMDA 대비 3 중량% 첨가하여 3상 분리층 전구체를 제조하였다. 상기 전구체를 유리판에 코팅하여 1분간 자외선을 조사하여 광중합에 의하여 3상 분리층을 제조하였다.

[80]

[81] <비교예 1>

[82] 1M LiPF₆, EC/DEC = 1/1 조성의 유기 전해액; PVdF-HFP/PVdF-HFP; 및 Al₂O₃를 76:22:2 중량비로 하고, 용매로서 아세톤을 전체 중량 대비 20%가 되도록 첨가하여 서로 균일하게 혼합하였다. 이후, 상기 혼합물을 유리판에 캐스팅하여 글로브 박스 내의 아르곤 가스 분위기에서 10시간 동안 아세톤을 증발시켜 고체 형상의 전해질 막을 제조하였다.

[83]

[84] <실험예 1>

[85] 상기 실시예 1의 3상 분리층과 비교예 1의 고체 전해질 막에 대하여 각각 이온전도도 및 인장강도를 측정하였다.

[86]

[87] 그 결과, 이온전도도는 실시예 1과 비교예 1이 각각 1.2 mS/cm, 1.7 mS/cm로 유사한 수준으로 나타났다. 반면에, 인장강도를 측정한 결과는 도 3에서 보는 바와 같이, 점탄성 구조체를 가지는 실시예 1의 3상 분리층이 비교예 1의 고체 전해질 막에 비하여 신장도가 크게 향상된 것을 확인할 수 있다.

[88]

[89] <실시예 2>

[90] 흑연, PVdF, 카본블랙을 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 슬러리로 제조한 후 이를 구리 포일에 도포하고 약 130°C에서 2시간 동안 건조하여 음극을 제조하였다. 또한, Li(NiMnCo)O₂/LiMnO₂, PVdF, 카본블랙을 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 슬러리로 제조한 후 이를 구리 포일에 도포하고 약 130°C에서 2시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.

[91] 상기 음극 위에 실시예 1의 3상 분리층 전구체를 코팅하고 1분간 자외선을 조사하여 광중합에 의하여 3상 분리층을 제조하였다.

[92] 상기 3상 분리층이 코팅된 음극 위에 상기 양극을 위치한 후, 라미네이션하여 일체형 전극조립체를 제조하고, 별도의 함침 과정 없이 이를 파우치에 삽입하여 이차전지를 제조하였다.

[93]

[94] <비교예 2>

[95] 실시예 2의 음극과 양극 사이에 폴리올레핀계 분리막을 위치하여 파우치에 삽입한 후, 1M LiPF₆, EC/DEC = 1/1 조성의 전해액을 주액하여 이차전지를

제조하였다.

[96]

[97] <실험예 2>

[98] 상기 실시예 2 및 비교예 2의 이차전지를 충전시 0.1C의 전류밀도로 4.2V까지 정전류 충전한 후, 정전압으로 4.2V로 일정하게 유지시켜 전류밀도가 0.05C가 되면 충전을 종료하였다. 방전시 0.1C의 전류밀도로 2.5V까지 CC 모드로 방전을 완료하였다. 이후 동일한 조건으로 충방전을 50회 반복하여, 그 결과 그래프를 도 4에 나타내었다.

[99]

[100] 도 4를 참조하면, 상기 실시예 2의 3상 분리층을 사용한 일체형 전극조립체를 포함하는 이차전지는 별도의 함침 과정을 거치지 않고도, 액체 전해액 및 분리막을 사용한 비교예 2의 이차전지와 유사한 충방전 특성을 나타냄을 확인할 수 있다. 따라서, 고체 전해질의 단점으로 지적되어왔던 전해액 함침 불량 문제가 실시예 2의 이차전지에서는 발생하지 않는다.

산업상 이용가능성

[101] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 일체형 전극조립체는 분리막의 수축에 의한 단락을 방지할 수 있으며, 제조 과정에서 전해액이 전극에 함침되어 wetting에 의한 전극 불균일 분체 공정 시간 증대 문제를 극단적으로 개선할 수 있으며, 또한 전극의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

[102]

[103] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

청구범위

- [1] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에서 양극과 음극에 일체화되어 있는 분리층을 포함하고 있고,
상기 분리층은,
이온성 염을 포함하고, 전극조립체의 제작 과정에서 분리층으로부터 전극으로 일부 유입되어 전극의 이온 전도도를 향상시키는 액상 성분; 상기 양극과 음극 사이에서 분리층을 지지하는 고상 성분; 및
상기 액상 성분에 대해 친화성을 가지며 양극과 음극에 대한 결합력을 제공하는 폴리머 매트릭스;
를 포함하는 3상(three-phase)으로 이루어진 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 액상 성분과 폴리머 매트릭스의 비율은 중량비로 3 : 7 내지 9 : 1인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 폴리머 매트릭스는 옥사이드계 비가교 고분자, 극성 비가교 고분자, 및 삼차원적인 네트워크 구조를 가지는 가교 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [4] 제 3 항에 있어서, 상기 옥사이드계 비가교 고분자는 Poly(ethylene oxide), Poly(propylene oxide), Poly(oxymethylene) 및 Poly(dimethylsiloxane)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [5] 제 3 항에 있어서, 상기 극성 비가교 고분자는 Polyacrylonitrile, Poly(methyl methacrylate), Poly(vinyl chloride), Poly(vinylidene fluoride), Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), Poly(ethylene imine) 및 Poly(p-phenylene terephthalamide)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [6] 제 3 항에 있어서, 상기 가교 고분자는 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체의 중합체, 또는 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체와 1개의 관능기를 가지는 극성 단량체의 공중합체인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [7] 제 6 항에 있어서, 상기 2개 이상의 관능기를 가지는 단량체는
트리메티롤프로판 에톡실레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(polyethylene glycol dimethacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(polyethylene glycol diacrylate), 디비닐벤젠, 폴리에스테르 디메타크릴레이트, 디비닐에테르, 트리메티롤프로판(trimethylolpropane), 트리메티롤프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate), 및 에톡시레이티드

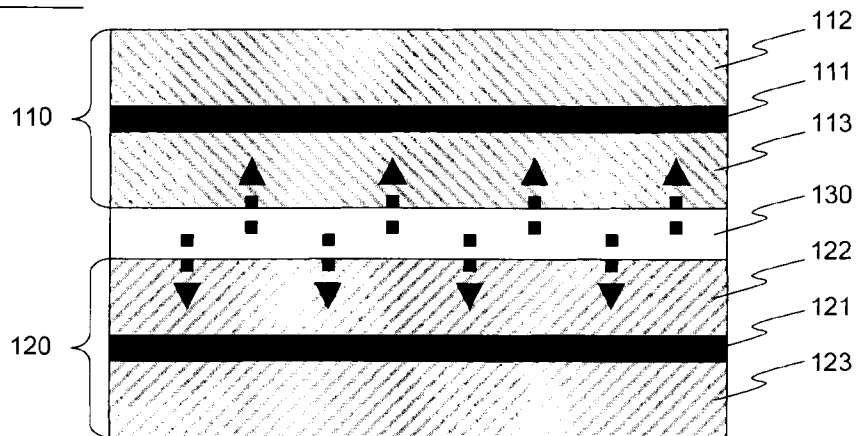
비스 페놀A 디메타크릴레이트(ethoxylated bis phenol A dimethacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.

- [8] 제 6 항에 있어서, 상기 1개의 관능기를 가지는 극성 단량체는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸에테르아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 메틸에테르메타크릴레이트, 아크릴로니트릴, 비닐아세테이트, 비닐클로라이드, 및 비닐플로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [9] 제 1 항에 있어서, 상기 고상 성분은 폴리머 매트릭스의 중량을 기준으로 2 내지 80 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [10] 제 1 항에 있어서, 상기 액상 성분은 이온성 염을 포함하는 전해액인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [11] 제 10 항에 있어서, 상기 이온성 염은 리튬염인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [12] 제 11 항에 있어서, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로보란리튬, 저급지방족카르본산리튬 및 4페닐붕산리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [13] 제 10 항에 있어서, 상기 전해액은 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 비닐렌카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 감마부티로락톤, 설포레인, 메틸아세테이트 및 메틸프로피오네이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [14] 제 1 항에 있어서, 상기 고상 성분은 리튬 이온과 반응성이 없는 고체 화합물로서 10 nm 내지 5 μ m의 평균 입경을 가진 고상 입자인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [15] 제 14 항에 있어서, 상기 고체 화합물은 리튬 이온과 반응성이 없는 산화물, 질화물 및 탄화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [16] 제 15 항에 있어서, 상기 리튬 이온과 반응성이 없는 산화물은 MgO, TiO₂ (rutile) 및 Al₂O₃로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체.
- [17] 제 1 항에 따른 일체형 전극조립체의 제조방법으로서,
(1) 선형 고분자, 가교 고분자용 단량체, 이온성 염을 포함하는 액상 성분, 고상 성분 및 중합 개시제를 균일하게 혼합하는 과정;

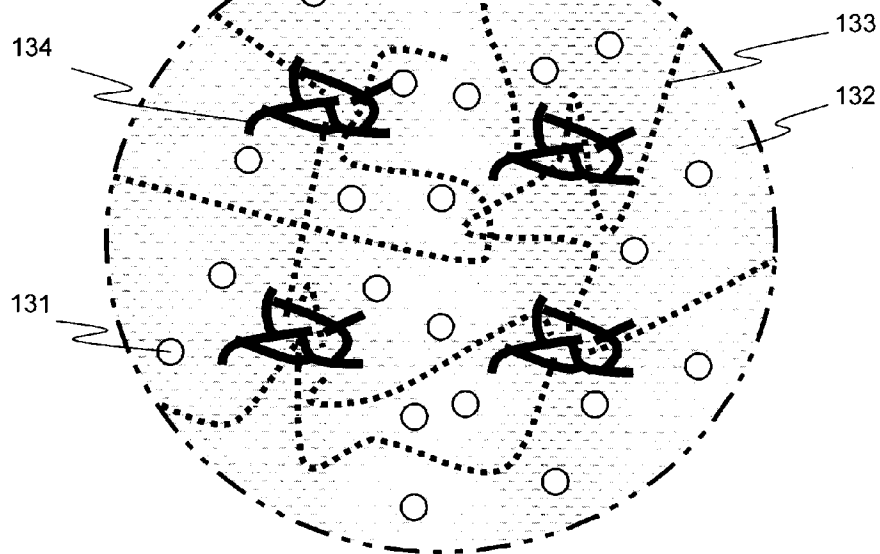
- (2) 상기 혼합물을 하나의 전극 위에 코팅하는 과정;
 - (3) UV 조사 또는 열의 인가에 의해 중합반응을 수행하여 분리층을 형성하는 과정; 및
 - (4) 상기 분리층 위에 대응 전극을 탑재하고 가압하는 과정;
- 를 포함하는 것을 특징으로 하는 일체형 전극조립체의 제조방법.

- [18] 제 1 항 내지 제 16 항 중 어느 하나에 따른 일체형 전극조립체를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.
- [19] 제 18 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.
- [20] 제 19 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.
- [21] 제 20 항에 있어서, 상기 전지팩은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전지팩.
- [22] 제 21 항에 있어서, 상기 중대형 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 전지팩.

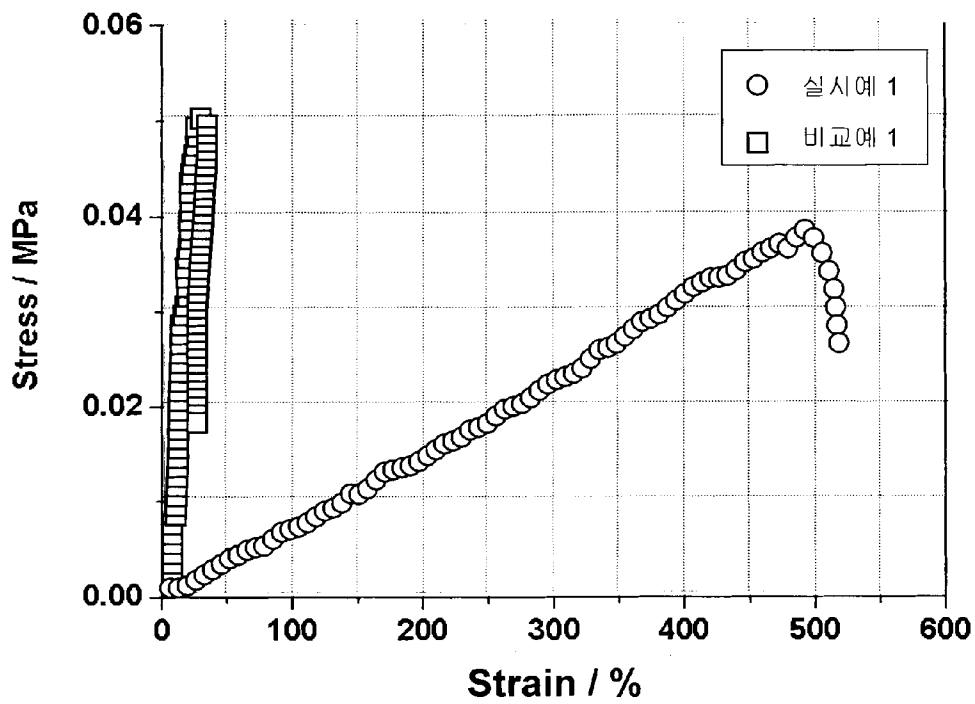
[Fig. 1]

100

[Fig. 2]

130

[Fig. 3]



[Fig. 4]

