



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0104268
(43) 공개일자 2014년08월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0018253
(22) 출원일자 2013년02월20일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
차준규
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
이범욱
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
(74) 대리인
리앤목특허법인

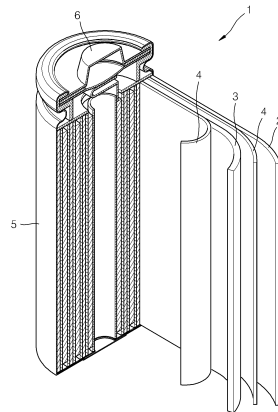
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 전지용 바인더, 이를 채운 음극과 리튬전지

(57) 요약

폴리우레탄입자; 및 바인더중합체;를 포함하는 전지용 바인더, 바인더 조성물, 이를 포함하는 음극 및 리튬전지가 제시된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

장범진

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

김명선

경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

특허청구의 범위

청구항 1

폴리우레탄입자; 및

바인더중합체;를 포함하는 전지용 바인더

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경이 10nm 내지 200nm인 전지용 바인더.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 바인더중합체에 대한 상기 폴리우레탄입자의 중량비가 100:10 내지 100:60인 전지용 바인더.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더가 2 이상의 유리전이온도를 가지는 전지용 바인더.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더가 적어도 30℃ 이하의 유리전이온도를 하나 이상 가지는 전지용 바인더.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더가 적어도 30℃ 초과와 유리전이온도를 하나 이상 가지는 전지용 바인더.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더의 제 1 유리전이온도가 -10℃ 내지 20℃이고 제 2 유리전이온도가 60℃ 도 이상인 전지용 바인더.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더의 제 1 유리전이온도가 -10℃ 내지 20℃이고 제 2 유리전이온도가 90℃ 이상인 전지용 바인더.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 전지용 바인더가 제 1 유리전이온도와 제 2 유리전이온도를 포함하며, 상기 제 1 유리전이온도와 상기 제 2 유리전이온도의 차이가 40℃ 이상인 전지용 바인더.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 결합제를 추가적으로 포함하는 전지용 바인더.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 결합제가 카르복실기와 반응성을 가지는 작용기를 포함하는 전지용 바인더.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 결합제가 카르보디이미드계(carbodiimide-based) 화합물인 전지용 바인더.

청구항 13

폴리우레탄입자;

바인더중합체입자; 및

용매를 포함하는 전지용 바인더 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 바인더중합체입자 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 10 내지 60 중량부를 포함하는 조성물.

청구항 15

제 13 항에 있어서, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경이 10nm 내지 200nm인 조성물.

청구항 16

제 13 항에 있어서, 상기 바인더중합체입자의 평균입경이 50nm 내지 500nm 조성물.

청구항 17

음극활물질; 및

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 전지용 바인더를 포함하는 음극.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 폴리우레탄입자가 분산된 전지용 바인더를 포함하는 음극.

청구항 19

제 17 항에 있어서, 상기음극활물질이 Si, Sn, Pb, Ge, Al, SiO_x ($0 < x \leq 2$), SnO_y ($0 < y \leq 2$), $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , LiTiO_3 및 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 음극.

청구항 20

제 17 항에 있어서, 상기 음극활물질이 탄소계 음극활물질을 추가적으로 포함하는 음극.

청구항 21

제 17 항에 따른 음극을 채용한 리튬전지.

명 세 서

기술 분야

[0001] 전지용 바인더, 이를 채용한 음극과 리튬 전지에 관한 것이다.

배 경 기술

[0002] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV) 등의 분야는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하고 장시간 사용되어야 하므로 방전용량 및 수명특성이 우수한 리튬전지가 요구된다.

[0003] 탄소계 재료는 다공성으로서 충방전 시의 부피 변화가 적어 안정하다. 그러나, 일반적으로 탄소계 재료는 탄소의 다공성 구조로 인해 전지 용량이 낮다. 예를 들어, 결정성이 높은 흑연의 이론적인 용량은 LiC_6 조성에서 372mAh/g 이다.

[0004] 상기 탄소계 재료에 비하여 전기 용량이 높은 음극활물질로서 리튬과 합금가능한 금속이 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al 등이다. 그러나, 상기 리튬과 합금 가능한 금속들은 열화되기 쉬워 수명특성이 낮다. 예를 들어, Sn은 충방전이 반복됨에 따라 Sn 입자들의 응집(agggregation) 및 파쇄 과정이 반복되어 Sn 입자들이 전기적으로 단절된다.

[0005] 따라서, 이러한 비탄소계 음극활물질의 부피변화를 수용 및/또는 억제하여 리튬전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 바인더가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 한 측면은 향상된 강도를 가지는 전지용 바인더를 제공하는 것이다.
- [0007] 다른 한 측면은 전지용 바인더 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 또 다른 한 측면은 상기 바인더를 포함하는 음극을 제공하는 것이다.
- [0009] 또 다른 한 측면은 상기 음극을 채용한 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 한 측면에 따라,
- [0011] 폴리우레탄입자; 및
- [0012] 바인더중합체;를 포함하는 전지용 바인더가 제공된다.
- [0013] 다른 한 측면에 따라,
- [0014] 폴리우레탄입자;
- [0015] 바인더중합체입자; 및
- [0016] 용매;를 포함하는 전지용 바인더 조성물이 제공된다.
- [0017] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0018] 상기 바인더를 포함하는 음극이 제공된다.
- [0019] 또 다른 한 측면에 따라,
- [0020] 상기 음극을 채용한 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0021] 한 측면에 따르면 폴리우레탄입자; 및 바인더중합체;를 포함하는 바인더를 포함함에 의하여 리튬전지의 사이클 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

<도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>

- | | |
|----------|-----------|
| 1: 리튬전지 | 2: 음극 |
| 3: 양극 | 4: 세퍼레이터 |
| 5: 전지케이스 | 6: 캡 어셈블리 |

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 전지용 바인더, 바인더 조성물, 이를 포함하는 음극, 상기 음극을 채용한 리튬전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0024] 일구현예에 다른 전지용 바인더는 폴리우레탄입자; 및 바인더중합체;를 포함한다. 상기 전지용 바인더는 폴리우레탄입자를 포함함에 의하여 높은 강도를 가질 수 있어, 충방전시 음극활물질의 부피변화를 수용 및/또는 억제함에 의하여 상기 바인더를 포함하는 리튬전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0025] 특히, 상기 전지용 바인더는 폴리우레탄 입자를 포함함에 의하여 50℃ 이상의 고온에서도 높은 탄성율(elastic modulus)을 유지할 수 있다. 특히, 60℃ 이상의 고온에서 높은 탄성율(elastic modulus)을 유지할 수 있다. 상기 전지용 바인더는 실질적으로 용매가 없는 상태로서, 바인더중합체는 특별한 형태를 가지지 않으며 일종의

메트릭스 역할을 할 수 있다.

- [0026] 상기 바인더에서 폴리우레탄입자의 평균입경이 10 μ m 내지 200nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경은 10nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경은 20nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 폴리우레탄입자의 평균입경이 너무 작으면 제조가 용이하지 않을 수 있으며, 평균입경이 너무 크면 바인더의 강도가 낮아질 수 있다.
- [0027] 상기 폴리우레탄입자는 입자 표면에 극성작용기를 가질 수 있다. 상기 극성작용기는 바인더중합체와 수소결합, 공유결합 등의 다양한 결합을 형성할 수 있다. 예를 들어, 상기 극성작용기는 카르복실기, 하이드록시기 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 바인더중합체와 결합을 형성할 수 있는 극성작용기라면 모두 가능하다.
- [0028] 상기 바인더중합체는 주쇄 및/또는 측쇄의 적어도 일부에 극성작용기를 가질 수 있다. 상기 극성작용기는 폴리우레탄입자와 수소결합, 공유결합 등의 다양한 결합을 형성할 수 있다. 상기 극성작용기는 카르복실기, 하이드록시기 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 폴리우레탄입자와 결합을 형성할 수 있는 극성작용기라면 모두 가능하다.
- [0029] 상기 폴리우레탄입자와 바인더중합체는 복합체(composite)를 형성할 수 있다. 즉, 상기 폴리우레탄입자와 바인더중합체는 반데르발스(van der Waals) 결합과 같은 물리적 결합 외에, 상기 폴리우레탄입자 표면의 극성작용기와 바인더중합체 말단의 극성작용기가 서로 반응하여 형성되는 화학적 결합을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0030] 상기 바인더에서 바인더중합체에 대한 상기 폴리우레탄입자의 중량비가 100:1 내지 100:60일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 1 내지 60중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 5 내지 60중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 10 내지 60중량부를 포함할 수 있다. 상기 폴리우레탄입자의 함량이 너무 작으면 바인더의 탄성이 저하될 수 있으며, 상기 폴리우레탄입자의 함량이 너무 높으면 전해액의 함침이 어려울 수 있다.
- [0031] 상기 전지용 바인더가 2 이상의 유리전이온도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더는 2개의 유리전이온도를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더는 3개의 유리전이온도를 가질 수 있다.
- [0032] 상기 전지용 바인더가 적어도 30℃ 이하의 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더가 적어도 20℃ 이하의 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더가 적어도 10℃ 이하의 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다.
- [0033] 상기 전지용 바인더가 적어도 30℃ 초과와 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더가 적어도 50℃ 초과와 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더가 적어도 50℃ 초과와 유리전이온도를 하나 이상 가질 수 있다.
- [0034] 상기 전지용 바인더의 제 1 유리전이온도가 -10℃ 내지 20℃이고 제 2 유리전이온도가 60℃도 이상일 수 있다. 예를 들어, 상기 전지용 바인더의 제 1 유리전이온도가 -10℃ 내지 20℃이고 제 2 유리전이온도가 90℃ 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 전지용 바인더가 제 1 유리전이온도와 제 2 유리전이온도를 포함하며, 상기 제 1 유리전이온도와 상기 제 2 유리전이온도의 차이가 40℃ 이상일 수 있다.
- [0036] 상기 폴리우레탄입자는 수분산성 작용기를 포함하며 우레탄반복단위를 포함하는 고분자입자이라면 특별히 한정되지 않는다. 상기 폴리우레탄입자는 유화 중합, 용액 중합 등의 다양한 방법으로 제조될 수 있으며 특별히 한정되지 않는다. 또한, 상기 방법에서 사용되는 반응조건도 당업자가 적절히 조절할 수 있다.
- [0037] 예를 들어, 상기 바인더중합체는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌프로필렌공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스틸렌, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로선폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 및 디아세틸셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나 이

들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 수계 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.

- [0038] 상기 바인더중합체를 제조하기 위하여 사용되는 단량체는 예를 들어 메틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산 알킬에스테르; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -시아노에틸 아크릴로니트릴 등의 시아노기 함유 에틸렌성 불포화 단량체; 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-에틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔, 클로로프렌 등의 공역디엔 단량체; 아크릴산, 메타크릴산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산 및 그 염; 스티렌, 일킬스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 플루오르에틸비닐에테르 등의 플루오로알킬비닐에테르; 비닐피리딘; 비닐노보넨, 디시클로펜타디엔, 1,4-헥사디엔 등의 비공역 디엔 단량체; 에틸렌, 프로필렌 등의 α -올레핀; 메타크릴아미드 등의 에틸렌성 불포화 아미드 단량체; 등이나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 단량체라면 모두 가능하다.
- [0039] 상기 바인더중합체는 유화 중합, 용액 중합 등의 다양한 방법으로 제조될 수 있으며 특별히 한정되지 않는다. 또한, 상기 방법에서 사용되는 반응조건도 당업자가 적절히 조절할 수 있다.
- [0040] 상기 바인더는 결합제를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 결합제는 폴리우레탄입자 및/또는 바인더중합체에 존재하는 극성작용기와 반응하여 공유결합을 형성할 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄입자와 바인더중합체는 결합제에 의하여 더욱 견고하게 결합될 수 있다. 상기 바인더에서 결합제는 폴리우레탄입자 및/또는 바인더중합체와의 반응결과물 형태로 존재한다.
- [0041] 상기 결합제는 극성작용기와 반응성을 가지는 작용기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 결합제는 카르복실기와 반응성을 가지는 작용기를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 결합제는 하이드록실기와 반응성을 가지는 작용기를 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 결합제는 카보디이미드계(carbodiimide-based) 화합물일 수 있다. 상기 결합제는 예를 들어 N,N'-디-o-톨일카보디이미드, N,N'-디페닐카보디이미드, N,N'-디옥틸테실카보디이미드, N,N'-디-2,6-디케틸페닐카보디이미드, N-톨일-N'-시클로헥실카보디이미드, N,N'-디-2,6-디이소프로필페닐카보디이미드, N,N'-디-2,6-디-터셔리-부틸페닐카보디이미드, N-톨일-N'-페닐카보디이미드, N,N'-디-p-니트로페닐카보디이미드, N,N'-디-p-아미노페닐카보디이미드, N,N'-디-p-히드록시페닐카보디이미드, N,N'-디-시클로헥실카보디이미드, N,N'-디-p-톨일카보디이미드, p-페닐렌-비스-디-o-톨일카보디이미드, p-페닐렌-비스디시클로헥실카보디이미드, 헥사메틸렌-비스디시클로헥실카보디이미드, 에틸렌-비스디페닐카보디이미드, 벤젠-2,4-디소시아나토-1,3,5-트리스(1-메틸에틸) 호모폴리머, 2,4-디소시아나토-1,3,5-트리스(1-메틸에틸)과 2,6-디이소프로필 디소시아네이트의 코폴리머 또는 이들의 조합일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 카보디이미드계 화합물로 사용할 수 있는 것이라면 모두 가능하다. 상기 바인더 내에서 상기 카보디이미드계 화합물은 폴리우레탄입자 및/또는 바인더중합체와의 반응결과물 형태로 존재한다. 예를 들어, 상기 카보디이미드계 화합물의 디이미드 결합이 폴리우레탄입자 표면의 극성작용기와 반응하여 새로운 공유결합이 형성된 반응결과물 형태로 존재할 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 바인더 제조에 사용되는 결합제의 함량은 건조중량을 기준으로 반응물 총 중량에 대하여 10중량% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 제조에 사용되는 결합제의 함량은 건조중량을 기준으로 반응물 총 중량에 대하여 5중량% 이하일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 제조에 사용되는 결합제의 함량은 건조중량을 기준으로 반응물 총 중량에 대하여 3중량% 이하일 수 있다.
- [0044] 다른 구현예에 따른 전지용 바인더 조성물은 폴리우레탄입자; 바인더중합체입자; 및 용매를 포함한다. 상기 바인더 조성물에서 폴리우레탄입자 및 바인더중합체입자가 입자 형태를 유지하면서 용매 내에 분산된 상태로 존재할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 조성물은 에멀전 상태일 수 있다. 상기 바인더 조성물은 안정성을 유지하기 위하여 pH 7 내지 11의 범위에 있을 수 있다. pH 조정제로서 암모니아, 알칼리금속의 수산화물 등이 사용될 수 있다. 상기 바인더 조성물에 분산된 폴리우레탄입자 및 바인더중합체입자의 입경이 지나치게 작으면 에멀전의 점도가 높아져 취급이 용이하지 않으며, 폴리우레탄입자 및 바인더중합체입자의 입경이 지나치게 크면 초기 접착력이 감소할 수 있다.
- [0045] 상기 바인더 조성물은 바인더중합체입자 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 1 내지 60 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 5 내지 60중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 조성물에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에

대하여 폴리우레탄입자 10 내지 60중량부를 포함할 수 있다. 상기 폴리우레탄입자의 함량이 너무 작으면 상기 조성물로부터 제조되는 바인더의 탄성이 저하될 수 있으며, 상기 폴리우레탄입자의 함량이 너무 높으면 상기 조성물로부터 제조되는 바인더가 전해액에 침침되기 어려울 수 있다.

[0046] 상기 바인더 조성물에서 폴리우레탄입자의 평균입경은 10nm 내지 200nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경은 10nm 내지 100nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리우레탄입자의 평균입경은 20nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 폴리우레탄입자의 평균입경이 너무 작으면 제조가 용이하지 않을 수 있으며, 평균입경이 너무 크면 바인더의 강도가 낮아질 수 있다.

[0047] 상기 바인더 조성물에서 바인더중합체입자의 평균입경은 50nm 내지 500nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더중합체입자의 평균입경은 60nm 내지 400nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더중합체입자의 평균입경은 70nm 내지 300nm일 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더중합체입자의 평균입경은 80nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 바인더중합체의 평균입경범위에서 상기 바인더 조성물로부터 얻어지는 바인더의 강도 및 탄성율이 향상될 수 있다.

[0048] 상기 바인더 조성물은 결합제를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 결합제는 폴리우레탄입자 및/또는 바인더중합체입자 표면에 존재하는 극성작용기와 반응하여 공유결합을 형성할 수 있다. 예를 들어, 폴리우레탄입자와 바인더중합체입자는 상기 결합제에 의하여 더욱 견고하게 결합될 수 있다. 상기 바인더 조성물에 사용되는 결합제는 상술한 바인더에 사용되는 결합제와 동일하다.

[0049] 예를 들어, 상기 바인더 조성물에서 바인더중합체입자 100 중량부에 대하여 결합제 0 초과 내지 10 중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 조성물에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 0 초과 내지 5중량부를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더 조성물에서 건조중량을 기준으로 바인더중합체 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 0 초과 내지 3중량부를 포함할 수 있다.

[0050] 예를 들어, 상기 바인더 조성물에서 바인더중합체입자, 폴리우레탄입자 및 결합제의 혼합 비율은 건조중량을 기준으로 바인더중합체입자 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 건조분 10 내지 50중량부 및 결합제 0.01 내지 5 중량부일 수 있다. 예를 들어, 상기 혼합 비율은 건조중량을 기준으로 바인더중합체입자 100 중량부에 대하여 폴리우레탄입자 10 내지 40중량부 및 결합제 0.01 내지 3중량부일 수 있다.

[0051] 또 다른 구현예에 따르는 음극은 음극활물질 및 상술한 전지용 바인더를 포함한다.

[0052] 상기 음극은 폴리우레탄입자가 분산된 전지용 바인더를 포함한다. 상기 음극에 포함된 전지용 바인더에서 바인더중합체가 매트릭스 역할을 하며 상기 매트릭스 내에 폴리우레탄입자가 분산된 형태를 가질 수 있다. 바인더 조성물이 전극활물질 슬러리에 첨가된 후 슬러리로부터 용매가 제거되어 음극이 제조되는 과정에서 바인더 조성물로부터 바인더가 형성된다.

[0053] 상기 음극은 예를 들어 음극활물질 및 상기 전지용 바인더를 포함하는 음극활물질 조성물이 일정한 형상으로 성형되거나, 상기의 음극활물질 조성물이 동박(copper foil) 등의 집전체에 도포되는 방법으로 제조될 수 있다.

[0054] 구체적으로, 음극활물질, 도전제, 상기 바인더 및 용매가 혼합된 음극활물질 조성물이 준비된다. 상기 음극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 음극판이 제조된다. 다르게는, 상기 음극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0055] 상기 음극활물질은 비탄소계 재료일 수 있다. 예를 들어, 상기 음극활물질은 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속, 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속의 합금 및 리튬과 합금을 형성할 수 있는 금속의 산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 리튬과 합금가능한 금속은 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13~16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13~16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

- [0058] 예를 들어, 상기 비전이금속 산화물은 SnO_2 , $\text{SiO}_x (0 < x < 2)$ 등일 수 있다.
- [0059] 구체적으로, 상기 음극활물질은 Si, Sn, Pb, Ge, Al, $\text{SiO}_x (0 < x \leq 2)$, $\text{SnO}_y (0 < y \leq 2)$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 , LiTiO_3 , $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 비탄소계 음극활물질로서 당해 기술분야에서 사용되는 것이라면 모두 가능하다.
- [0060] 또한, 상기 비탄소계 음극활물질과 탄소계 재료의 복합체도 사용될 수 있으며 상기 비탄소계 재료 외에 탄소계 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다.
- [0061] 상기 탄소계 재료로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 무정형(non-shaped), 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연일 수 있으며, 상기 비정질 탄소는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [0062] 상기 도전재로는 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소 섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 또한, 상술한 결정성 탄소계 재료가 도전재로 추가될 수 있다.
- [0063] 상기 바인더 외에 종래의 일반적인 바인더가 추가적으로 사용될 수 있다. 이러한 종래의 일반적인 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 결합제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0064] 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0065] 상기, 음극활물질, 도전재, 일반적인 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 일반적인 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0066] 또 다른 구현예에 따르는 리튬 전지는 상기의 음극을 채용한다. 상기 리튬 전지는 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.
- [0067] 먼저, 상기 음극 제조방법에 따라 음극이 준비된다.
- [0068] 다음으로, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체상에 직접 코팅 및 건조되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다.
- [0069] 상기 양극활물질로서 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극활물질이 사용될 수 있다.
- [0070] 예를 들어, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다);

$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiIO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

- [0071] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0072] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0073] 예를 들어, LiNiO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), LiFeO_2 , V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.
- [0074] 양극활물질 조성물에서 도전재, 바인더 및 용매는 상기 음극활물질 조성물의 경우와 동일한 것을 사용할 수 있다. 한편, 상기 양극활물질 조성물 및/또는 음극활물질 조성물에 가소제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0075] 상기 양극활물질, 도전재, 일반적인 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 일반적인 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0076] 다음으로, 상기 양극과 음극 사이에 삽입될 세퍼레이터가 준비된다. 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다.
- [0077] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0078] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합재에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0079] 다음으로 전해질이 준비된다.
- [0080] 예를 들어, 상기 전해질은 유기전해액일 수 있다. 또한, 상기 전해질은 고체일 수 있다. 예를 들어, 보론산화

물, 리튬옥시나이트라이드 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 고체 전해질로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용가능하다. 상기 고체 전해질은 스퍼터링 등의 방법으로 상기 음극상에 형성될 수 있다.

[0081] 예를 들어, 유기전해액이 준비될 수 있다. 유기전해액은 유기용매에 리튬염이 용해되어 제조될 수 있다.

[0082] 상기 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설포란, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0083] 상기 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x,y는 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

[0084] 도 1에서 보여지는 바와 같이 상기 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 상술한 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 상기 전지케이스(5)에 유기전해액이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬전지는 박막형전지일 수 있다. 상기 리튬전지는 리튬이온전지일 수 있다.

[0085] 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성될 수 있다. 상기 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 유기 전해액에 함침되고, 얻어진 결과물이 파우치에 수용되어 밀봉되면 리튬이온폴리머전지가 완성된다.

[0086] 또한, 상기 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성하고, 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다.

[0087] 특히, 상기 리튬전지는 고율특성 및 수명특성이 우수하므로 전기차량(electric vehicle, EV)에 적합하다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 적합하다.

[0088] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0089] (제 1 고분자 에멀전의 제조)

[0090] 제조예 1

[0091] 콘덴서, 온도계, 단량체 유화액 도입관, 질소가스 도입관 및 교반기를 장착한 플라스크 반응기의 내부에 질소를 치환한 후, 증류수 60중량부 및 도데실벤젠설포산소듐염 1.5중량부를 첨가해, 80℃로 온도를 상승시켰다. 이어서, 스티렌 2중량부를 반응기에 첨가하고 5분간 교반한 후, 과황산암모늄 5%수용액 10중량부를 반응기에 첨가하여 반응을 개시시켰다. 1시간 후 2-에틸헥실아크릴레이트 30중량부, 스티렌 68중량부, 아크릴산 2중량부, 도데실벤젠설포산 소듐염 0.5중량부 및 증류수 40중량부로 이루어진 단량체 유화액을 3시간 동안 반응기에 적하하였다. 이와 동시에, 과황산암모늄 5% 수용액 6중량부를 3시간 동안 반응기에 적하하였다. 단량체 유화액의 적하를 종료한 후, 반응을 2시간 동안 추가적으로 수행한 후 20℃로 냉각하고, 5중량% 수산화리튬 수용액으로 pH 8.5로 조정한 후, 감압하여 잔류 단량체를 제거한 후 고형분 농도 40%의 고분자 에멀전을 수득하였다. 에멀전에 분산된 고분자 입자의 입경은 100~200nm이었으며, 평균입경은 120nm이었다.

[0092] 제조예 2

[0093] 10L의 오토클레이브(autoclave) 반응기 내부에 질소를 치환한 후, 증류수 60중량부 및 도데실벤젠설포산 소듐염 1.5중량부를 첨가해, 70℃로 온도를 상승시켰다. 이어서, 스티렌 2중량부를 반응기에 첨가해, 5분간 교반한 후, 과황산칼륨 2%수용액 10중량부를 반응기에 첨가해 반응을 개시시켰다. 1시간 후 부타디엔 40중량부, 스티

렌 46중량부, 메틸메타크릴레이트 10중량부, 이타콘산3중량부, 히드록시에틸아크릴레이트 1중량부, 도데실벤젠 설포산 소듐염 0.5중량부, 증류수 40중량부로 이루어진 단량체 유화액을 4시간에 걸쳐 반응기에 적하하였다. 이와 동시에, 과황산칼륨의 2%수용액 10중량부를 3시간 동안 적하시켰다. 단량체 유화액의 적하를 종료한 후, 반응을 3시간 동안 추가적으로 수행한 후, 20℃로 냉각한 후 감압하여 잔류 단량체를 제거한 후, 고분자 에멀전을 얻었다. 중합율은 98.9%이었다. 상기 고분자 에멀전에 5중량% 수산화리튬 수용액을 투입하여 pH 7.5로 조정하여 고형분 농도를 40%로 조정하였다.

[0094] (바인더 조성물의 제조)

[0095] 실시예 1

[0096] 상기 제조예 1에서 제조된 고분자 에멀전(고형분 함량 40중량%)의 건조 중량 기준 100 중량부에 평균입경 50nm의 폴리우레탄 에멀전(고형분 함량 35중량%)의 건조 중량 기준 30중량부를 첨가하고 10 분간 교반하여 바인더 조성물을 제조하였다.

[0097] 상기 고형분 함량 35중량%의 폴리우레탄 에멀전은 상업적으로 입수된 폴리우레탄 에멀전(SUPERFLEX 130, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) 100 중량부에 이온교환수 150 중량부를 첨가한 후 감압하의 로타리증발기(rotary evaporator)에서 고형분 함량이 35중량%가 될 때까지 용매를 제거하여 제조하였다.

[0098] 실시예 2

[0099] 제조예 2에서 제조된 고분자 에멀전을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 바인더 조성물을 제조하였다.

[0100] 실시예 3

[0101] 상업적으로 입수된 폴리우레탄 에멀전(SUPERFLEX 170, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.)에서 용매를 제거하여 제조된 고형분 함량 35중량%의 폴리우레탄 에멀전을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 바인더 조성물을 제조하였다.

[0102] 실시예 4

[0103] 상기 제조예 1에서 제조된 고분자 에멀전(고형분 함량 40중량%)의 건조 중량 기준 100 중량부에 평균입경 50nm의 폴리우레탄 에멀전(고형분 함량 35중량%)의 건조 중량 기준 30중량부를 첨가하고 10 분간 교반한 후, 카보디이미드 결합제(Carbodilite V02L2, Nisshinbo Chemical Inc.)를 건조중량 기준 2 중량부를 추가로 첨가하고 10 분간 교반하여 바인더 조성물을 제조하였다.

[0104] 상기 고형분 함량 35중량%의 폴리우레탄 에멀전은 실시예 1 과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0105] 비교예 1

[0106] 상기 제조예 1에서 제조된 고분자 에멀전을 그대로 바인더로 사용하였다.

[0107] 비교예 2

[0108] 상기 제조예 2에서 제조된 고분자 에멀전을 그대로 바인더로 사용하였다.

[0109] (음극 및 리튬 전지의 제조)

[0110] 실시예 5

[0111] 평균입경(d50) 3 μ m의 Si-Fe 합금 활물질(3M, Minnesota, USA, CV3) 및 인조흑연(히타치화성, Tokyo, Japan, MAG), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 순수에서 혼합하고, 여기에 상기 실시예 1에서 제조된 바인더 조성물을 첨가하여 Si-Fe 합금:흑연:CMC:바인더(고형분)= 20:77:1:2의 중량비가 되도록 활물질 슬러리를 제조하였다.

[0112] 10 μ m 두께의 구리 호일 위에 상기 활물질 슬러리를 90 μ m 두께로 코팅한 후 110℃에서 0.5시간 건조시킨 다음 70 μ m의 두께로 압연하여 음극 극판을 제조한 후, 지름 32mm의 코인셀(CR2016 type)을 제조하였다.

[0113] 셀 제조시 대극(counter electrode)로는 금속 리튬을 사용하였으며, 격리막으로 두께 20 μ m 폴리에틸렌 격리막

(separator, Star[®] 20)을 사용하고, 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):EMC(에틸메틸카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:3:4 부피비) 혼합 용매에 1.15M LiPF₆이 용해된 것을 사용하였다.

[0114] 실시예 6

[0115] 실시예 2에서 제조된 바인더 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬전지를 제조하였다.

[0116] 실시예 7

[0117] 실시예 3에서 제조된 바인더 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬전지를 제조하였다.

[0118] 실시예 8

[0119] 실시예 4에서 제조된 바인더 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬전지를 제조하였다.

[0120] 비교예 3-4

[0121] 비교예 1-2에서 제조된 바인더 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬전지를 각각 제조하였다.

[0122] 평가예 1: 유리전이온도 시험

[0123] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 바인더 조성물을 기판 상에 코팅한 후 상온에서 24시간 건조시켜 용매를 제거한 후 기판으로부터 필름을 분리하여 바인더 시편을 각각 제조하였다. 상기 바인더 시편에 대하여 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter)를 사용하여 유리전이온도를 측정하였다.

[0124] 실시예 1의 바인더 조성물로부터 제조된 바인더 시편의 유리전이온도는 -5℃ 및 65℃이었다.

[0125] 비교예 1의 바인더 조성물로부터 제조된 바인더 시편의 유리전이온도는 18℃이었다.

[0126] 평가예 2: 고온 탄성율 측정

[0127] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 바인더 조성물을 기판 상에 코팅한 후 상온에서 24시간 건조시켜 용매를 제거한 후 기판으로부터 필름을 제거하여 바인더 시편을 각각 제조하였다. 상기 바인더 시편을 ASTM 규정에 따라 인스트론사(Instron)에서 제작한 인장시험기를 사용하여 응력에 따른 변형율 변화를 측정하고, 응력-변형율(stress-strain) 그래프의 기울기로부터 60℃에서의 바인더 탄성율(elastic modulus, E)을 계산하였다.

표 1

[0128]

	탄성율[10 ⁹ Pa]
실시예 1	8
실시예 2	12
실시예 3	9
실시예 4	10
비교예 1	3
비교예 2	2

[0129] 표 1에 보여지는 바와 같이, 실시예 1 내지 4의 바인더 조성물로부터 얻어진 바인더는 비교예 1 내지 2의 바인더에 비하여 탄성율이 현저히 향상되었다.

[0130] 평가예 3: 충방전 특성 및 전극 팽창율 평가

[0131] 상기 실시예 5-8 및 비교예 3-4에서 제조된 상기 코인셀을 25℃에서 0.2C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)

에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C의 정전류로 방전하였다.(화성단계)

[0132] 상기 화성단계를 거친 리튬전지를 25℃에서 0.5C rate의 전류로 전압이 0.01V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하고, 0.01V를 유지하면서 전류가 0.01C가 될 때까지 정전압 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 1.5V(vs. Li)에 이를 때까지 0.5C의 정전류로 방전하는 사이클을 30회 반복하였다.

[0133] 상기 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 2에 나타내었다. 용량유지율 및 전극팽창율은 하기 수학적 식 1 및 2로 정의된다.

[0134] 전극팽창율은 전지로 조립하기 전의 음극 두께와 30사이클 충방전 후 전지를 분해한 후 전해액을 제거한 음극의 두께를 각각 측정하여 하기 수학적 식 2로부터 계산하였다.

[0135] <수학적 식 1>

[0136] 용량 유지율[%]=[30th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

[0137] <수학적 식 2>

[0138] 전극팽창율[%]=[30th 사이클 충방전 후 음극의 두께/미사용 음극의 두께]×100

표 2

	30 th 사이클에서 용량유지율
실시예 5	88.9
실시예 6	90.1
실시예 7	89.1
실시예 8	89.9
비교예 3	83.7
비교예 4	83.8

[0140] 상기 표 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 5~8의 리튬전지는 비교예 3~4의 리튬전지에 비하여 향상된 수명특성을 나타내었다.

[0141] 또한, 실시예 5~8의 리튬전지의 전극팽창율은 비교예 3~4의 리튬전지의 전극팽창율에 비하여 현저히 감소하였다. 예를 들어, 실시예 5~8의 리튬전지의 전극팽창율은 40% 이하이었으나, 비교예 3~4의 리튬전지의 전극팽창율은 60% 이상이였다.

[0142] 따라서, 향상된 강도 또는 탄성율을 가지는 바인더를 포함하는 실시예의 리튬전지에서 전극팽창율이 감소함에 의하여 리튬전지의 수명특성이 향상되었다.

도면

도면1

