



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0136601  
(43) 공개일자 2022년10월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/13 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/62 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2021-0042440  
(22) 출원일자 2021년04월01일  
심사청구일자 2021년04월01일

(71) 출원인  
김재광  
충청북도 청주시 청원구 율량로 135, 609동 1303호 (주성동, 대원칸타빌3차아파트)  
(72) 발명자  
김재광  
충청북도 청주시 청원구 율량로 135, 609동 1303호 (주성동, 대원칸타빌3차아파트)  
(74) 대리인  
김시연

전체 청구항 수 : 총 11 항

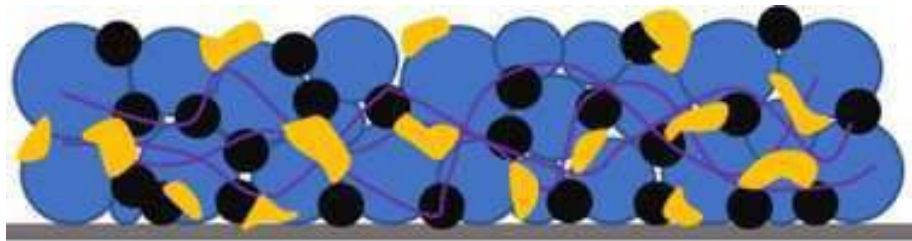
(54) 발명의 명칭 산화-환원 반응이 가능한 유기 고분자 전극 첨가제를 포함하는 이차전지

(57) 요약

무기물 기반의 리튬 혼합 전극 물질은 전하 전달 속도가 느려 고속 충전 또는 고속 방전 특성이 떨어진다. 양극 활물질로는 LCO(리튬코발트산화물,  $\text{LiCoO}_2$ ), NCM(니켈코발트망간,  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ), NCA(니켈코발트알루미늄,  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ ), LMO(리튬망간산화물,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), LFP(리튬인산철,  $\text{LiFePO}_4$ ) 등을 사용할 수 있다. 니켈을 많이 사

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



-  무기전극 입자
-  카본 도전제
-  바인더
-  유기 고분자 전극 첨가제

용하면 리튬 이온의 용량을 높일 수 있어서 하이니켈 기술이 주목받고 있다. 그러나 니켈의 함량이 증가하면 반응성이 높아져 전지의 폭발 위험이나 수명 특성이 떨어지는 단점이 있다. 음극 활물질로는 탄소, 전이금속 산화물, 니켈 금속, 실리콘-니켈 합금 등을 사용할 수 있다. 탄소로는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본 등을 사용할 수 있다. 전이금속 산화물로는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  등을 사용할 수 있다.

이러한 기존 이차전지의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 분자 구조 내에 자유 라디칼을 포함하는 고분자 첨가물을 전극 내에 포함시킨다. 이 고분자 첨가물은 자유 라디칼이 있어서 이온 상호 작용에 의하여 산화-환원 반응을 한다. 이 고분자 첨가물을 전극 내에 포함시키면 고속 충전과 고속 방전 특성이 향상되고 전극의 안정성이 향상된다. 전극의 안정성이 향상되면 전극의 수명 특성이 향상된다. 이 고분자 첨가물은 전기화학 반응에 참여하기 때문에 니켈의 실질적 용량을 증가시키고 용매에 녹았을 때 점도를 증가시켜 바인더의 역할을 할 수도 있다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/4235* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전극활물질; 바인더; 도전재; 및 분자 구조 내에 자유 라디칼을 포함하고, 전기화학적 산화-환원 반응을 통해 전자를 받아들이거나 내놓을 수 있는 유기 고분자 첨가제;

를 포함하는 이차전지 전극.

#### 청구항 2

전극활물질; 바인더; 도전재; 및 산소 원자 옆에 자유 라디칼이 붙어 있는 구조를 분자 구조 내에 포함하고, 전기화학적 산화-환원 반응을 통해 전자를 받아들이거나 내놓을 수 있는 유기 고분자 첨가제;

를 포함하는 이차전지 전극.

#### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 유기 고분자 첨가제가 니트로시드 라디칼을 포함하는 것인 이차전지 전극.

#### 청구항 4

제2항에 있어서, 상기 유기 고분자 첨가제가 설포닐옥시 라디칼을 포함하는 것인 이차전지 전극.

#### 청구항 5

제2항에 있어서, 상기 유기 고분자 첨가제가 페녹실 라디칼을 포함하는 것인 이차전지 전극.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항에 있어서, 상기 유기 고분자 첨가제는 용매에 녹아 점도를 나타냄으로써 바인더의 역할을 할 수 있는 것인 이차전지 전극.

#### 청구항 7

제1항 내지 제5항에 있어서, 상기 전극 전체를 100 중량%라 하였을 때, 상기 전극활물질은 45 중량% 내지 99 중량%의 양으로 포함되고, 상기 유기 고분자 첨가제는 45 중량% 내지 0.5 중량%의 양으로 포함되는 이차전지 전극.

#### 청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전극 전체를 100 중량%라 하였을 때, 상기 전극활물질은 80 중량% 내지 95 중량%의 양으로 포함되고, 상기 유기 고분자 첨가제는 19.5 중량% 내지 2 중량%의 양으로 포함되는 이차전지 전극.

#### 청구항 9

제1항 내지 제5항에 있어서, 상기 전극활물질은 리튬 원소를 가지고 있는 산화물, 유황 혼합물, 나트륨 원소를 가지고 있는 산화물, 탄소계, 리튬금속계, 나트륨금속계, 알루미늄금속계, 아연금속계, 공기를 포함하는 탄소 또는 이들의 혼합물인 아차전지 전극.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 상기 리튬 원소를 가지고 있는 산화물은  $\text{LiMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x>0.5, y<0.2$ ) (NCM),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $x>0.5, y<0.2$ ) (NCA), 층상구조 화합물, 스핀넬 구조 화합물, 및 올리빈 구조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 혼합물이고, 상기 나트륨 원소를 가지고 있는 산화물은  $\text{NaMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{NaM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{NaMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),

$\text{NaNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x>0.5$ ,  $y<0.2$ ) (NCM),  $\text{NaNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $x>0.5$ ,  $y<0.2$ ) (NCA), 층상 구조 화합물, 스핀넬 구조 화합물, 및 올리빈 구조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 혼합물인 이차전지 전극.

## 청구항 11

제1항 내지 제5항의 이차전지 전극을 포함하는 이차전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 기존의 무기물 기반의 전극에 자유 라디칼을 포함하는 유기 고분자 전극 첨가제를 첨가하여 전극을 제조하는 기술에 관한 것이다. 본 발명의 전극을 사용하면 이차전지의 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 자유 라디칼을 가지고 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 이온 상호 작용에 의하여 산화 환원 반응을 하므로 이차전지의 전기화학 반응 속도를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 전극 제조에 사용되는 용매에 녹아 점도를 상승시키므로 바인더의 역할을 할 수 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 양극에도 사용할 수 있고 음극에도 사용할 수 있다. 양극에 사용되는 유기 고분자 전극 첨가제는 3V~4V에서 산화-환원 반응을 한다. 음극에 사용되는 유기 고분자 전극 첨가제는 0V~2V에서 산화-환원 반응을 한다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 전기화학반응에 참여하여 전자를 저장하거나 방출할 수 있기 때문에 나트륨, 리튬 등의 이온을 저장할 수 있다. 그래서 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 이차전지의 실질적 용량을 증가시킬 수 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 안정한 구조를 가지고 있다. 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제를 전극 활물질에 코팅하면 전극의 안정성을 향상시켜 이차전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.

### 배경 기술

[0002]

종래의 이차전지 전극은 산화-환원 반응을 하는 무기계 전극 물질, 전자를 이동시키기 위한 도전재, 무기 전극 물질과 도전재를 묶어 주는 바인더로 이루어진다. 이 중 단지 무기 전극 물질만이 전기화학 반응에 참여한다. 또는 전기전도도가 낮은 무기 전극 물질에 전도성 고분자를 코팅하여 전기 전도도를 향상시킨 후 도전재, 바인더와 함께 전극을 형성한다. 도전재로는 카본블랙, 탄소나노튜브(CNT) 등을 사용하였다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0003]

무기물 기반의 리튬 혼합 전극 물질은 전하 전달 속도가 느려 고속 충전 또는 고속 방전 특성이 떨어진다. 양극 활물질로는 LCO(리튬코발트산화물,  $\text{LiCoO}_2$ ), NCM(니켈코발트망간,  $\text{Li}(\text{NiCoMn})\text{O}_2$ ), NCA(니켈코발트알루미늄,  $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$ ), LMO(리튬망간산화물,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), LFP(리튬인산철,  $\text{LiFePO}_4$ ) 등을 사용할 수 있다. 니켈을 많이 사용하면 리튬 이온의 용량을 높일 수 있어서 하이니켈 기술이 주목받고 있다. 그러나 니켈의 함량이 증가하면 반응성이 높아져 전지의 폭발 위험이나 수명 특성이 떨어지는 단점이 있다. 음극 활물질로는 탄소, 전이금속 산화물, 니켈 금속, 실리콘-니켈 합금 등을 사용할 수 있다. 탄소로는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 하드카본 등을 사용할 수 있다. 전이금속 산화물로는  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{NiO}$  등을 사용할 수 있다.

### 과제의 해결 수단

[0004]

이러한 기존 이차전지의 문제점을 해결하기 위하여 본 발명은 분자 구조 내에 자유 라디칼을 포함하는 고분자 첨가물을 전극 내에 포함시킨다. 이 고분자 첨가물은 자유 라디칼이 있어서 이온 상호 작용에 의하여 산화-환원 반응을 한다. 이 고분자 첨가물을 전극 내에 포함시키면 고속 충전과 고속 방전 특성이 향상되고 전극의 안정성이 향상된다. 전극의 안정성이 향상되면 전극의 수명 특성이 향상된다. 이 고분자 첨가물은 전기화학 반응에 참여하기 때문에 니켈의 실질적 용량을 증가시키고 용매에 녹았을 때 점도를 증가시켜 바인더의 역할을 할 수도 있다.

### 발명의 효과

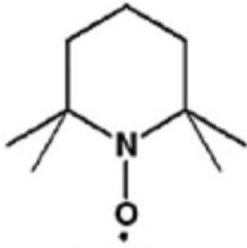
[0005]

본 발명은 자유 라디칼을 포함하는 고분자 물질을 전극에 포함시킴으로써 이차전지의 실질적 용량을



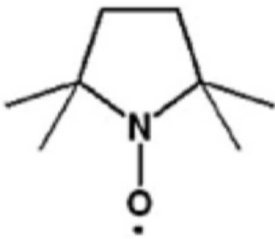
2-yloxy) 기를 포함하는 물질, 화학식 4의 N-tert-부틸-N-옥실아미노 페닐(N-tert-butyl-N-oxylamino phenyl) 기를 포함하는 물질 등이 있다.

### 화학식 1



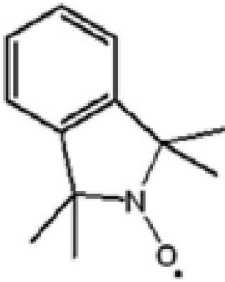
[0012]

### 화학식 2



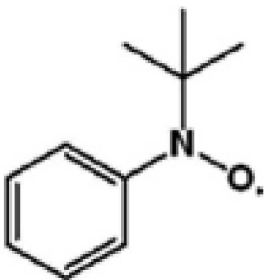
[0013]

### 화학식 3



[0014]

### 화학식 4

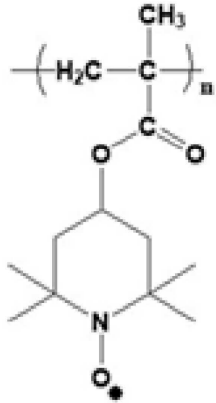


[0015]

[0016] 니트록시드 라디칼을 갖는 고분자의 구체적인 예에는 화학식 5의 PTMA(폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-

4-일메타크릴레이트)[poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidinyloxy-4-ylmethacrylate)]), 화학식 6의 PTVE(폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일-1-옥실 비닐 에테르)[poly(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl-1-oxy vinyl ether)]), 화학식 7의 PTNB(폴리[2,3-비스(2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥시카보닐)-노보넨][poly[2,3-bis(2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxycarbonyl)-norbornene]]) 등이 있다.

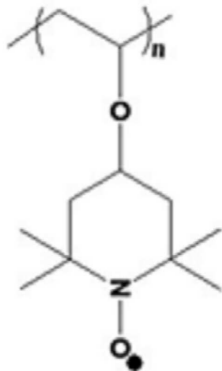
### 화학식 5



[0017]

[0018] (n은 5~1000이다)

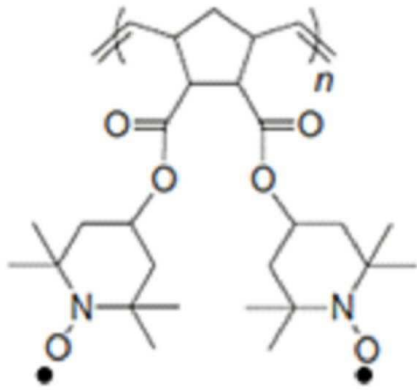
### 화학식 6



[0019]

[0020] (n은 5~1000이다)

화학식 7

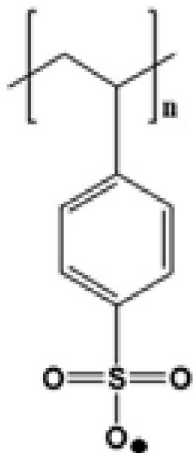


[0021]

[0022] (n은 5~1000이다)

[0023] 설포닐옥시 라디칼을 갖는 고분자의 구체적인 예에는 화학식 8의 PSS(폴리(4-스티렌설포네이트)[poly(4-styrenesulfonate)]) 등이 있다.

화학식 8

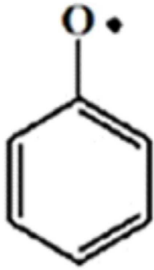


[0024]

[0025] (n은 5~1000이다)

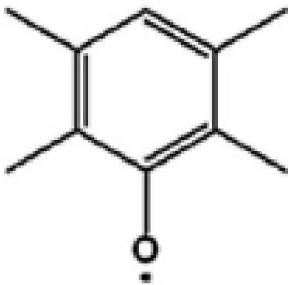
[0026] 페녹실 라디칼을 갖는 고분자에는 화학식 9의 페녹실(phenoxy) 기를 포함하는 물질, 화학식 10의 테트라메틸페녹실(tetramethylphenoxy) 기를 포함하는 물질 등이 있다. 페녹실 라디칼을 갖는 고분자는 반복 단위를 5~1000개 가질 수 있다.

화학식 9



[0027]

화학식 10

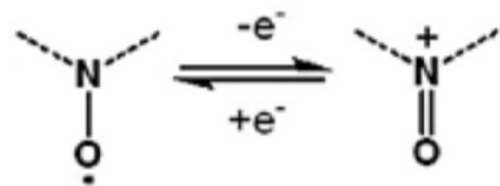


[0028]

[0029] 상기 니트록시드 라디칼을 갖는 고분자, 페녹실 라디칼을 갖는 고분자는 양극과 음극에 모두 사용할 수 있다. 상기 설포닐옥시 라디칼을 갖는 고분자는 음극에 사용할 수 있다.

[0030] 니트록시드 라디칼을 갖는 고분자를 양극에 사용하면 아래 화학식 11과 같은 반응에 의해 충전시에는 니트록시드 라디칼이 전자를 잃어 옥소암모늄 양이온(oxoammonium cation)이 되고 방전시에는 옥소암모늄 양이온이 전자를 얻어 니트록시드 라디칼이 된다.

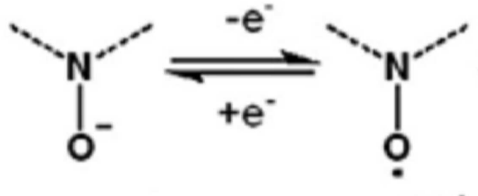
화학식 11



[0031]

[0032] 니트록시드 라디칼을 갖는 고분자를 음극에 사용하면 아래 화학식 12와 같은 반응에 의해 충전시에는 니트록시드 라디칼이 전자를 얻어 아미녹실 음이온(aminoxyl anion)이 되고 방전시에는 아미녹실 음이온이 전자를 잃어 니트록시드 라디칼이 된다.

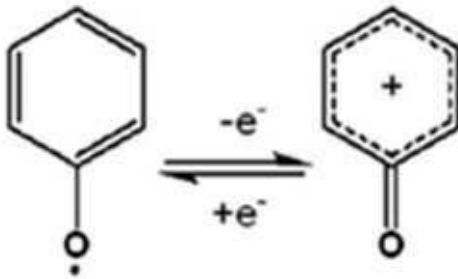
화학식 12



[0033]

[0034] 페녹실 라디칼을 갖는 고분자를 양극에 사용하면 아래 화학식 13과 같은 반응에 의해 충전시에는 페녹실 라디칼이 전자를 잃어 페녹실 양이온(phenoxyl cation)이 되고 방전시에는 페녹실 양이온이 전자를 얻어 페녹실 라디칼이 된다.

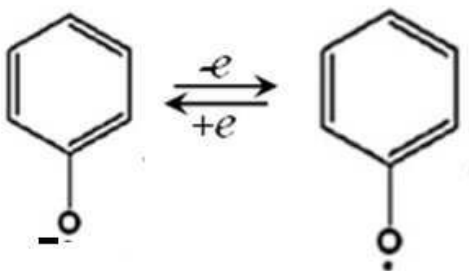
화학식 13



[0035]

[0036] 페녹실 라디칼을 갖는 고분자를 음극에 사용하면 아래 화학식 14와 같은 반응에 의해 충전시에는 페녹실 라디칼이 전자를 얻어 페녹실 음이온(phenoxyl anion)이 되고 방전시에는 페녹실 음이온이 전자를 잃어 페녹실 라디칼이 된다.

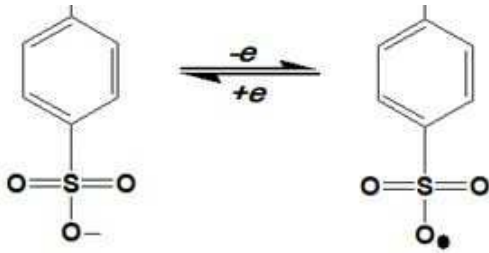
화학식 14



[0037]

[0038] 설포닐옥시 라디칼을 갖는 고분자를 음극에 사용하면 아래 화학식 15와 같은 반응에 의해 충전시에는 설포닐옥시 라디칼이 전자를 얻어 설포닐옥시 음이온(sulfonyloxy anion)이 되고 방전시에는 설포닐옥시 음이온이 전자를 잃어 설포닐옥시 라디칼이 된다.

화학식 15

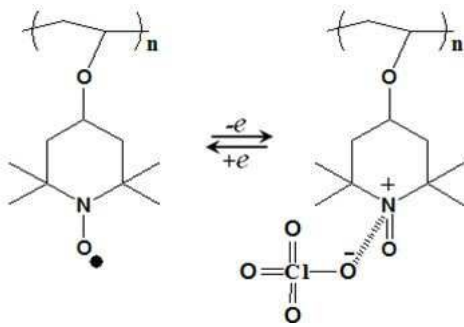


[0039]

[0040]

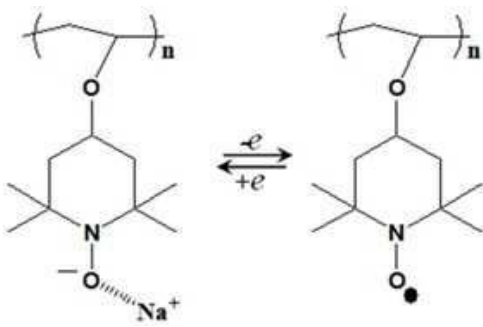
예를 들어 자유 라디칼을 포함하는 본 발명의 고분자 첨가물로 화학식 6의 PTVE 고분자 첨가물을 사용하고 전해질로 NaClO<sub>4</sub>염을 사용하면 양극에서는 화학식 16과 같은 반응이 일어나고, 음극에서는 화학식 17과 같은 반응이 일어난다.

화학식 16



[0041]

화학식 17



[0042]

[0043]

상기 자유 라디칼을 포함하는 본 발명의 고분자 첨가물을 첨가하는 양극과 음극은 종래의 양극과 음극을 사용할 수 있다. 예를 들면 양극은 양극활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 알루미늄 극판에 도포한 것일 수 있다. 음극은 음극활물질, 도전재, 바인더를 혼합하여 구리 극판에 도포한 것일 수 있다.

[0044]

전극활물질은 LCO(리튬코발트산화물, LiCoO<sub>2</sub>), NCM(니켈코발트망간, Li(NiCoMn)O<sub>2</sub>), NCA(니켈코발트알루미늄, Li(NiCoAl)O<sub>2</sub>), LMO(리튬망간산화물, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), LFP(리튬인산철, LiFePO<sub>4</sub>) 등일 수 있다. 보다 구체적으로, 전극활물질은 리튬 원소를 가지고 있는 산화물, 유황 혼합물, 나트륨 원소를 가지고 있는 산화물, 탄소계, 리튬금속계, 나트륨금속계, 알루미늄금속계, 아연금속계, 공기를 포함하는 탄소 또는 이들의 혼합물 등일 수 있다.

[0045]

상기 리튬 원소를 가지고 있는 산화물은 LiMO<sub>2</sub> (M=Co, Mn, Ni, Fe 등), LiNi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-x-y</sub>O<sub>2</sub> (x>0.5, y<0.2)

(NCM),  $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $x \geq 0.5$ ,  $y < 0.2$ ) (NCA), 층상구조 화합물, 스핀넬 구조 화합물, 및 올리빈 구조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0046] 상기 나트륨 원소를 가지고 있는 산화물은  $\text{NaMO}_2$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{NaM}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{NaMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Fe}$  등),  $\text{NaNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.5$ ,  $y < 0.2$ ) (NCM),  $\text{NaNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$  ( $x \geq 0.5$ ,  $y < 0.2$ ) (NCA), 층상 구조 화합물, 스핀넬 구조 화합물, 및 올리빈 구조 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 물질 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0047] 상기 유황 혼합물에는 S,  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{CuS}_2$  등이 있다.

[0048] 상기 탄소계에는 흑연, 하드카본, 탄소나노튜브, 그래핀 등이 있다.

[0049] 상기 리튬금속계에는 Li 등이 있다.

[0050] 상기 나트륨금속계에는 Na 등이 있다.

[0051] 상기 알루미늄금속계에는 Al 등이 있다.

[0052] 상기 아연금속계에는 Zn 등이 있다.

[0053] 상기 공기를 포함하는 탄소에는 Air-C,  $\text{CO}_2\text{-C}$  등이 있다.

[0054] 음극활물질은 탄소, 전이금속 산화물, 실리콘 산화물, 니켈 금속, 실리콘-니켈 합금 등일 수 있다.

[0055] 도전재는 카본블랙, 아세틸렌블랙, 흑연계, 비정질 탄소계, 결정질 탄소계, 탄소나노섬유계, 기상성장 탄소섬유(VGCF, Vapor Grown Carbon Fiber), 그래핀계, 전도성을 갖는 고분자계 또는 이들의 조합 등일 수 있다.

[0056] 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)계 또는 그 공중합체, 폴리[(비닐리덴플루오라이드코-트리플루오로에틸렌)]계 또는 그 공중합체, 폴리에틸렌 글리콜(PEO)계 또는 그 공중합체, 폴리아크릴로니트릴(PAN)계 또는 그 공중합체, 폴리(메틸메타크릴레이트)(PMMA)계 또는 그 공중합체, 폴리비닐 클로라이드계 또는 그 공중합체, 폴리비닐피롤리돈(PVP)계 또는 그 공중합체, 폴리아미드(PI)계 또는 그 공중합체, 폴리에틸렌(PE)계 또는 그 공중합체, 폴리우레탄(PU)계 또는 그 공중합체, 폴리프로필렌(PP)계 또는 그 공중합체, 폴리(프로필렌 옥사이드)(PPO)계 또는 그 공중합체, 폴리(에틸렌 이민)(PEI)계 또는 그 공중합체, 폴리(에틸렌 설파이드)(PES)계 또는 그 공중합체, 폴리(비닐 아세테이트)(PVAc)계 또는 그 공중합체, 폴리(에틸렌숙시네이트)(PESc)계 또는 그 공중합체, 폴리에스테르계 또는 그 공중합체, 폴리아민계 또는 그 공중합체, 폴리설파이드계 또는 그 공중합체, 실록산(Siloxane-based)계 또는 그 공중합체, 스티렌 부타디엔 고무(SBR)계 또는 그 공중합체, 카르복시메틸셀룰로즈(CMC)계 또는 그 공중합체, 또는 이들의 유도체, 또는 이들의 조합 등일 수 있다.

[0057] 전극활물질, 도전재, 바인더는 용매를 사용하여 혼합할 수 있다. 전극 제작을 위한 혼합 용매는 DMF(디메틸포름아미드, dimethylformamide), NMP (N-메틸-2-피롤리돈, N-methyl-2-pyrrolidone), DMAc(N,N-디메틸아세트아미드, N,N-dimethylacetamide), 아세톤, 에탄올, 메탄올, 부탄올, 증류수, PC(프로필렌 카보네이트, propylene carbonate), DMC(디메틸 카보네이트, dimethyl carbonate), VC(비닐렌 카보네이트, vinylene carbonate), DME(1,2-디메톡시에탄, 1,2-dimethoxyethane), THF(테트라히드로푸란, tetrahydrofuran), 헥산올, 클로로포름, DMSO(디메틸 설펝사이드, dimethyl sulfoxide), DEC(디에틸 카보네이트, diethyl carbonate), 이들의 유도체, 또는 이들의 조합 등일 수 있다.

[0058] 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 전극활물질 45 중량% 내지 99 중량%에 대하여 45 중량% 내지 0.5 중량%를 사용하고, 그 나머지에 대해 도전재와 바인더를 사용할 수 있다. 바인더는 소량 넣을 수도 있고 넣지 않을 수도 있다. 발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 전극활물질 80 중량% 내지 95 중량%에 대하여 19.5 중량% 내지 2 중량% 사용하고, 그 나머지에 대해 도전재와 바인더를 사용하는 것이 보다 바람직할 수 있다. 바인더는 소량 넣을 수도 있고 넣지 않을 수도 있다.

[0059] 본원발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 용매에 녹았을 때 점도를 증가시켜 바인더의 역할을 할 수 있다. 본원발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 용매에 녹았을 때 3cP~50cP 범위의 점도를 가질 수 있다. 본원발명의 유기 고분자 전극 첨가제는 용매에 녹았을 때 5cP~30cP 범위의 점도를 가지는 것이 더 바람직할 수 있다.

[0060] 본 발명에 따른 전극의 구조를 도 1에 나타내었다. 전극활물질, 도전재, 바인더와 함께 본 발명의 유기 고분자 전극 첨가제를 혼합한 후 이 혼합물을 전극판에 도포하여 전극을 만듦을 알 수 있다.

- [0061] 실시예
- [0062] 본 발명의 첨가제를 전극에 포함시킨 이차전지를 실시예로 구성하였고, 본 발명의 첨가제를 전극에 포함시키지 않은 이차전지를 비교예로 구성하였다.
- [0063] 실시예 1과 비교예 1
- [0064] LMO 전극 물질로서  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  85 중량%, PTMA 5 중량%, PVdF 바인더 3 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 7 중량%의 비율로 실시예 1의 양극을 구성하였다. 비교예 1의 양극은  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  85 중량%, PVdF 바인더 8 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 7 중량%의 비율로 구성하였다. 실시예 1과 비교예 1 모두 음극으로 리튬 금속을 사용하였다. 실시예 1과 비교예 1의 이차전지로 0.5C 전류밀도와 1C 전류밀도에서 충전-방전 테스트를 하였다. 그 결과를 도 2와 도 3에 나타내었다.
- [0065] 도 2와 도 3에서 보는 것처럼 PTMA 유기 고분자 전극 첨가제를 사용한 이차전지는 PTMA 첨가제를 넣지 않은 이차전지보다 높은 용량과 높은 고율 특성을 보였다. PTMA를 첨가한 실시예 1의 이차전지는 1C의 고율에서도 140 mAh/g 이상의 높은 용량을 유지하였지만, PTMA를 첨가하지 않은 비교예 1의 이차전지는 105 mAh/g의 낮은 용량을 나타내었다.
- [0066] 실시예 2와 비교예 2
- [0067] NCM 전극물질로서  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  88 중량%, PTVE 3 중량%, PVdF 바인더 2 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 7 중량%의 비율로 실시예 2의 양극을 구성하였다. 비교예 2의 양극은  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  88 중량%, PVdF 바인더 5 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 7 중량%의 비율로 구성하였다. 실시예 2와 비교예 2 모두 음극으로 리튬 금속을 사용하였다. 실시예 2와 비교예 2의 이차전지로 0.5C 전류밀도에서 충전-방전 테스트를 하였다. 실시예 2와 비교예 2의 이차전지로 0.5C 전류밀도에서 100 사이클까지 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 4와 도 5에 나타내었다.
- [0068] PTVE를 첨가한 실시예 2의 NCM 이차전지는 0.5C의 전류 밀도에서 180 mAh/g의 용량을 보였고, PTVE를 첨가하지 않은 비교예 2의 NCM 이차전지는 160 mAh/g의 낮은 용량을 보였다(도 4). PTVE를 첨가한 실시예 2의 NCM 이차전지는 100사이클까지 용량 유지율이 PTVE를 첨가하지 않은 비교예 2의 NCM 이차전지보다 우수한 것을 도 5의 이차전지 수명 그래프를 통하여 알 수 있었다.
- [0069] 실시예 3과 비교예 3
- [0070] LMNO(리튬니켈망간옥사이드) 전극물질로서  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  80 중량%, PTNB 5 중량%, PVdF 바인더 5 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 10 중량%의 비율로 실시예 3의 양극을 구성하였다. 비교예 2의 양극은  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  80 중량%, PVdF 바인더 10 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 10 중량%의 비율로 구성하였다. 실시예 3과 비교예 3 모두 음극으로 리튬 금속을 사용하였다. 실시예 3과 비교예 3의 이차전지로 0.5C 전류밀도에서 충전-방전 테스트를 하였다. 실시예 3과 비교예 3의 이차전지로 0.5C 전류밀도에서 100 사이클까지 방전 용량을 측정하였다. 그 결과를 도 6과 도 7에 나타내었다.
- [0071] PTNB를 첨가한 실시예 3의 LMNO 이차전지는 0.5C의 전류 밀도에서 127 mAh/g의 용량을 보였지만, PTNB를 첨가하지 않은 비교예 3의 LMNO 이차전지는 119mAh/g의 낮은 용량을 보였다(도 6). PTNB를 첨가한 실시예 3의 LMNO 이차전지는 100 사이클 까지의 수명 평가에서 PTNB를 첨가하지 않은 비교예 3의 LMNO 이차전지보다 우수한 수명과 높은 용량 유지율을 나타내었다(도 7).
- [0072] 실시예 4와 비교예 4
- [0073] 탄소계 전극물질로서 하드카본 46 중량%, PSS 46 중량%, PVdF 바인더 4 ?량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 4 중량%의 비율로 실시예 4의 음극을 구성하였다. 비교예 4의 음극은 하드카본 92 중량%, PVdF 바인더 4 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전재 4 중량%의 비율로 구성하였다. 실시예 4와 비교예 4 모두 반쪽 셀의 기준 전극으로 나트륨 금속을 사용하였다. 실시예 4와 비교예 4의 이차전지로 0.2C, 0.5C, 1C의 전류밀도에서 충전-방전 테스트를 하였다(도 8, 도 10). 실시예 4와 비교예 4의 이차전지로 0.2C, 0.5C, 1C, 10C의 전류밀도

에서 50 사이클까지 방전 용량을 측정하였다(도 9, 도 11). 도 8과 도 10은 PSS를 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지와 PSS를 첨가한 실시예 4의 이차전지의 충전-방전 그래프이다. 도 9와 도 11은 PSS를 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지와 PSS를 첨가한 실시예 4의 이차전지의 방전 전류 밀도에 따른 용량 변화를 보여주는 율특성 그래프이다.

[0074] 도 8과 도 10에서 보듯이 PSS를 음극에 첨가한 실시예 4의 이차전지는 0.2C, 0.5C, 1C 모두에서 PSS를 음극에 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지보다 높은 용량을 나타내었다. 도 9에서 보듯이 PSS를 음극에 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지는 0.2C의 전류밀도에서 350 mAh/g의 용량을 보였고, 10C로 전류밀도가 상승하자 100 mAh/g 이하로 용량이 급속하게 감소하였다. 그러나 도 11에서 보듯이 PSS를 음극에 첨가한 이차전지는 0.2C의 전류밀도에서 500 mAh/g의 높은 용량을 보였고, 10C의 높은 방전 전류 밀도에서도 300 mAh/g의 높은 용량을 보였다. 이로부터 본원발명의 첨가제를 첨가하면 급속 충방전 특성이 좋아짐을 알 수 있다.

[0075] 도 9를 보면 PSS를 음극에 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지는 1C에서 209 mAh/g의 용량을 보였으므로 209 mAh/g의 용량으로 충전하는데 1시간이 걸렸다. 10C에서 99 mAh/g의 용량을 보였으므로 99 mAh/g의 용량으로 충전하는데 6분이 걸렸다. 즉 6분 동안 1C 용량의 약 1/2이 충전되었다. 반면에 PSS를 음극에 첨가한 실시예 4의 이차전지는 1C에서 405 mAh/g의 용량을 보였으므로 405 mAh/g의 용량으로 충전하는데 1시간이 걸렸다. 10C에서 300 mAh/g의 용량을 보였으므로 300 mAh/g의 용량으로 충전하는데 6분이 걸렸다. 즉 6분 동안 1C 용량의 약 3/4이 충전되었다. 이로부터 본원발명의 첨가제를 첨가하면 이차전지를 급속 충전할 수 있음을 알 수 있다.

[0076] 도 9에서 보듯이 PSS를 음극에 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지는 10C 후 다시 0.2C로 전류밀도를 낮추자 용량은 329 mAh/g로 처음 0.2C에서의 용량보다 낮았다. 그러나 도 11에서 보듯이 PSS를 음극에 첨가한 이차전지는 10C 후 다시 0.2C로 전류밀도를 낮추자 용량은 491 mAh/g로 처음 0.2C에서의 용량과 차이가 거의 27%였다. 이로부터 본원발명의 첨가제를 첨가하면 급속 충방전을 하여도 이차전지의 특성이 그대로 유지됨을 알 수 있다.

[0077] PSS를 음극에 첨가한 실시예 4의 이차전지와 PSS를 음극에 첨가하지 않은 비교예 4의 이차전지를 0.5C로 100 사이클까지 충방전하고 매 방전 용량을 측정하였다(도 12). 도 12에서 보듯이, PSS를 음극에 첨가한 실시예 4의 이차전지는 1 사이클에서 452 mAh/g의 용량이었는데 100 사이클 후에도 451 mAh/g의 용량이어서 용량 감소가 0.2%에 불과하였다. 그러나 PSS를 음극에 첨가하지 않은 실시예 4의 이차전지는 1 사이클에서 254 mAh/g의 용량이었는데 100 사이클 후에는 217 mAh/g의 용량이어서 용량 감소가 15%이었다. 이로부터 본원발명의 첨가제를 첨가하면 이차전지의 용량 유지율, 즉 수명 특성이 개선됨을 알 수 있다.

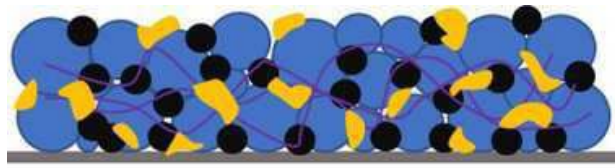
[0078] 실시예 5와 비교예 5

[0079] 탄소계 전극물질로서 흑연 80 중량%, PTVE 5 중량%, PVdF 바인더 5 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전제 10 중량%의 비율로 실시예 5의 음극을 구성하였다. 비교예 5의 음극은 흑연 80 중량%, PVdF 바인더 10 중량%, TIMCAL사의 SUPER-P<sup>TM</sup> 카본 도전제 10 중량%의 비율로 구성하였다. 실시예 5와 비교예 5 모두 반쪽 셀의 기준 전극으로 리튬 금속을 사용하였다. 실시예 5와 비교예 5의 이차전지로 0.2C와 2C의 전류 밀도에서 충전-방전 테스트를 하였다(도 13, 도 14). PTVE를 첨가하지 않은 흑연 음극을 사용한 비교예 5의 이차전지는 0.2C에서 303 mAh/g의 방전 용량을 보였지만, 2C의 높은 전류 밀도에서는 방전 용량이 120 mAh/g으로 급격하게 감소하였다(도 13). 그러나 PTVE를 첨가한 흑연 음극을 사용한 실시예 5의 이차전지는 0.2C에서 324mAh/g의 높은 방전 용량을 보였고, 2C의 높은 전류밀도에서도 222 mAh/g의 높은 방전 용량을 유지하였다(도 14).

[0080] 실시예와 비교예에서 보는 것처럼 유리 라디칼을 포함하는 본원발명의 유기 고분자 첨가제를 양극이나 음극에 첨가하면 이차전지의 전기화학적 특성이 향상된다. 그 이유는 고분자 첨가제가 유리 라디칼을 가지고 있어서 전하를 빠르게 전달할 수 있기 때문이다. 또한 전극활물질의 일부에 안정적인 고분자 첨가제가 코팅됨으로써 전극 활물질의 안정성이 향상되기 때문이다. 또한 본 발명의 고분자 첨가제는 전자를 받아들이거나 내놓을 수 있어 이차전지의 전기화학반응에 참여하면서 이차전지의 용량을 증가시키는 역할을 하기 때문이다.

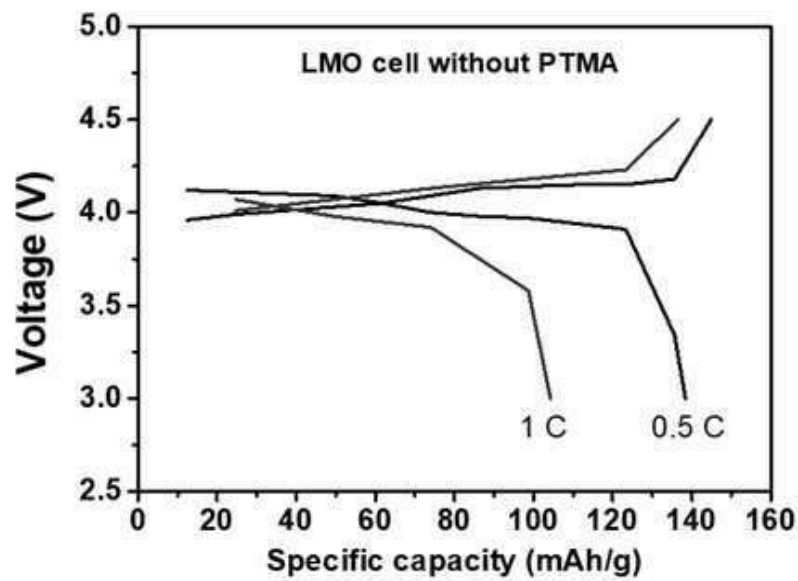
도면

도면1

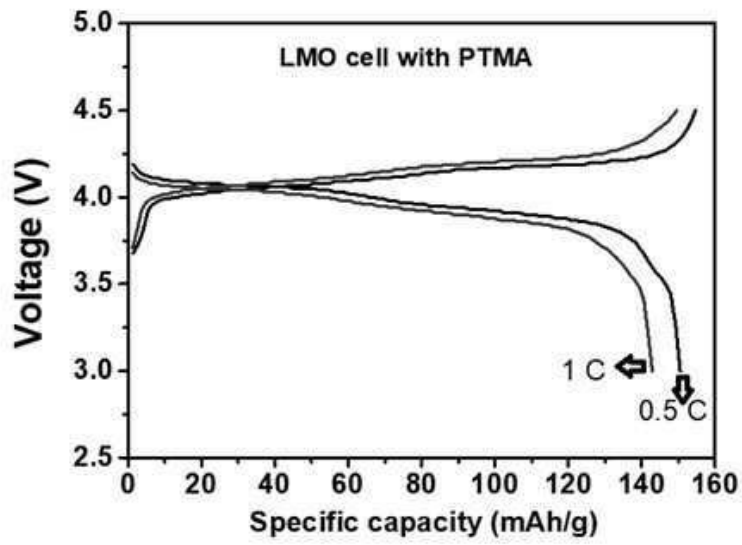


- 무기전극 입자
- 카본 도전제
- 바인더
- 유기 고분자 전극 첨가제

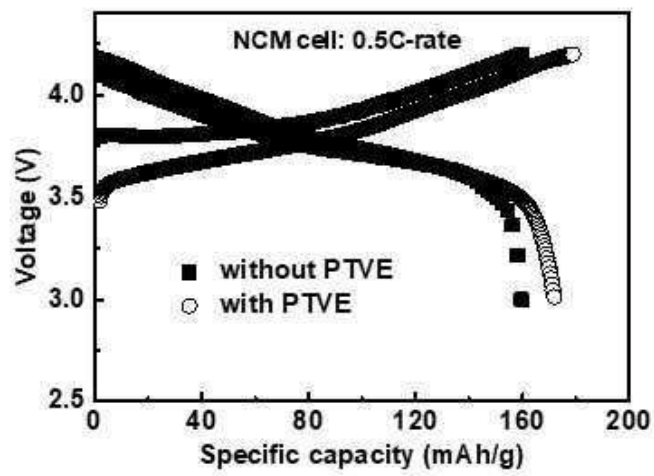
도면2



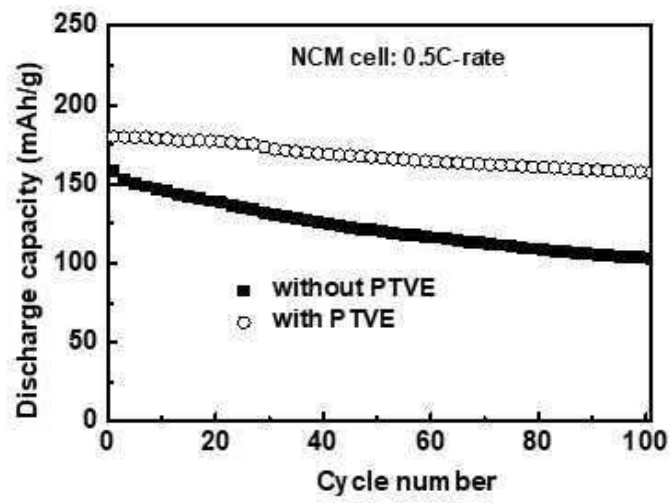
도면3



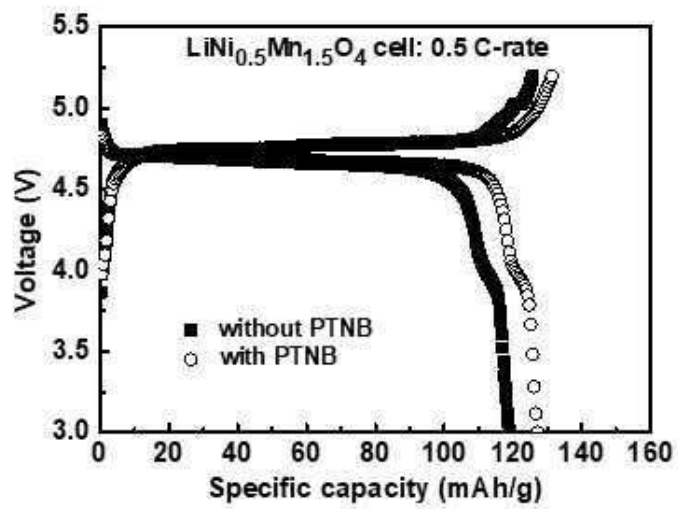
도면4



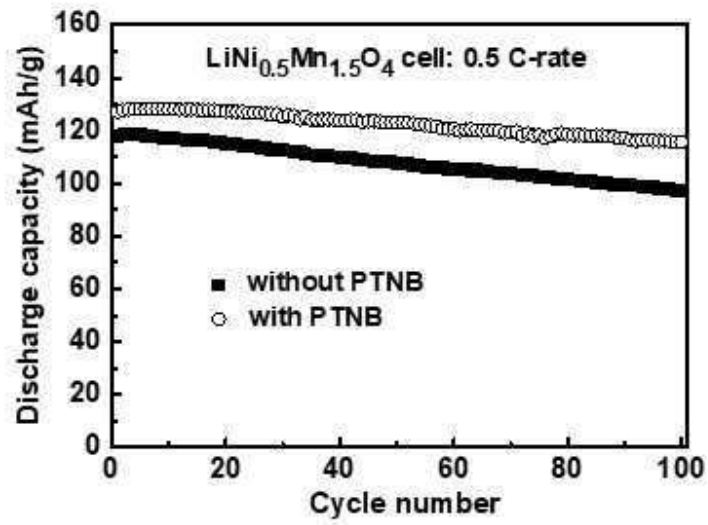
도면5



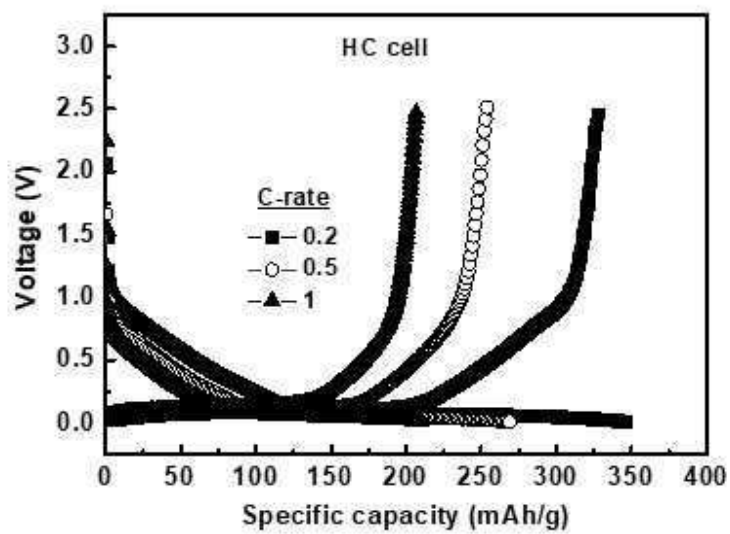
도면6



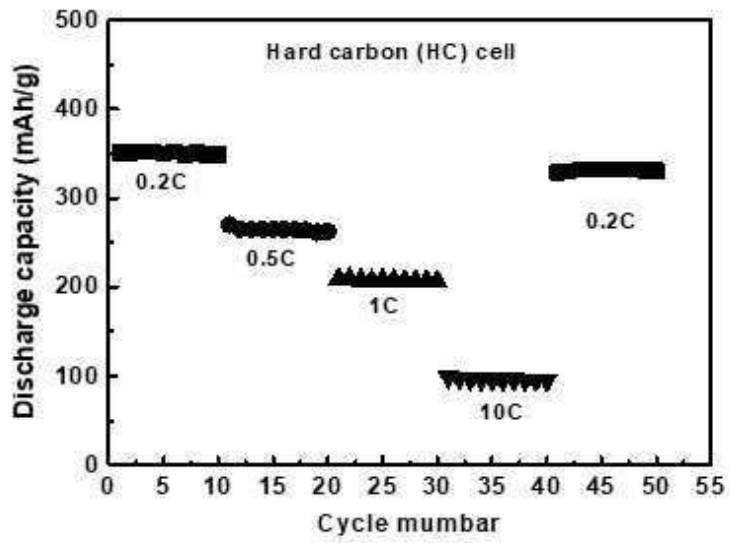
도면7



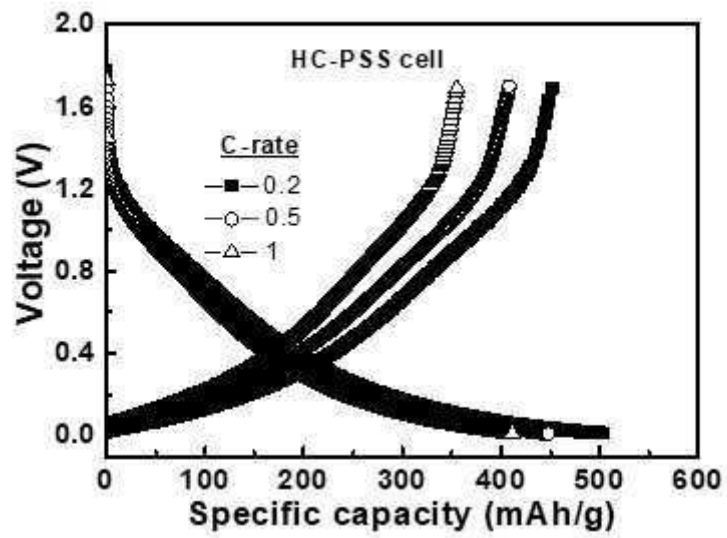
도면8



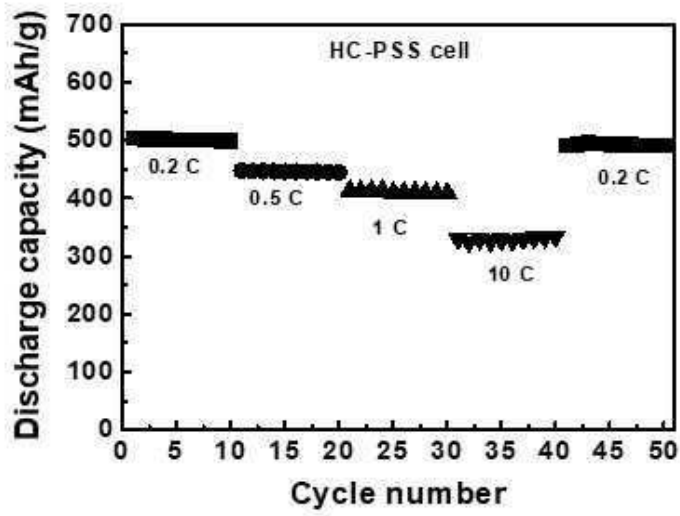
도면9



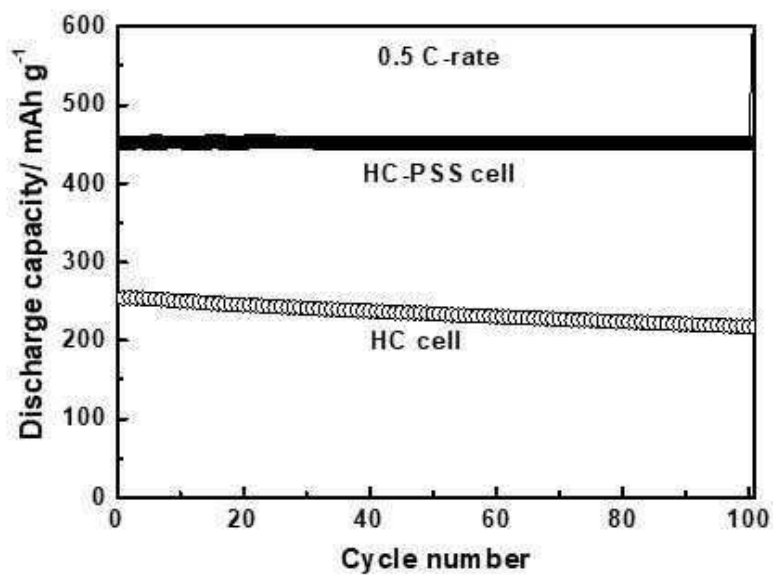
도면10



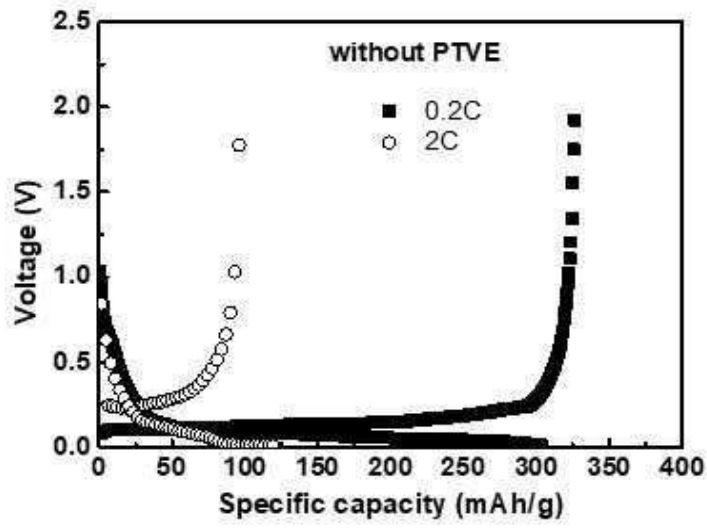
도면11



도면12



도면13



도면14

