

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/142328 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0587 (2010.01)
H01M 4/13 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001720
- (22) 국제출원일: 2017년 2월 16일 (16.02.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
2016-030398 2016년 2월 19일 (19.02.2016) JP
10-2016-0119205 2016년 9월 19일 (19.09.2016) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 노무라케이스케 (NOMURA, Keisuke); 〒230-0027 카나가와현 요코하마시 쓰루미쿠 스가사와초 2-7, Kanagawa (JP). 후카호리히로노부 (FUKAHORI, Hironobu); 〒230-0027 카나가와현 요코하마시 쓰루미쿠 스가사와초 2-7, Kanagawa (JP).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로 85길 70, 13층, 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

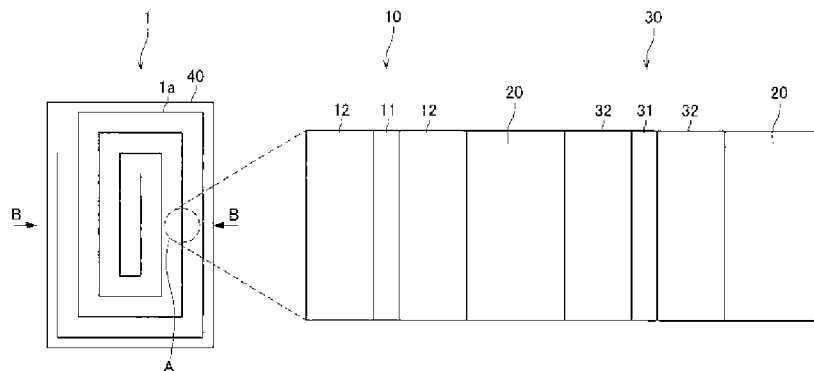
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, WINDING ELEMENT FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극, 리튬 이차 전지용 권회 소자, 및 리튬 이차 전지



(57) Abstract: Provided are a positive electrode for a lithium secondary battery, a winding element for a lithium secondary battery, and a lithium secondary battery, wherein the positive electrode contains a positive electrode active material and a mixing binder including a first binder, a second binder, and a third binder, the first binder containing at least one selected from copolymers including polyvinylidene fluoride, acid-modified polyvinylidene fluoride, and acid-modified polyvinylidene fluoride, the mixing binder including the first binder at a proportion of 30-60 wt% relative to the total weight of the mixing binder and, at the same time, having a tensile modulus of 200-600 MPa.

(57) 요약서: 리튬 이차 전지용 양극, 리튬 이차 전지용 권회 소자 및 리튬 이차 전지를 제공하는 것으로서, 상기 양극은 양극 활물질 및 제 1 바인더, 제 2 바인더, 및 제 3 바인더를 포함하는 혼합 바인더를 포함하고, 제 1 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체로부터 선택되는 어느 1 종 이상을 포함하고, 혼합 바인더는 제 1 바인더를, 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 30 중량% 내지 60 중량%의 비율로 포함하고, 동시에, 인장 탄성율이 200MPa 내지 600MPa 인 것이다.



WO 2017/142328 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 양극, 리튬 이차 전지용 권회 소자, 및 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 리튬 이차 전지용 양극, 리튬 이차 전지용 권회 소자, 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대폰, 노트북 등의 정보 처리 장치가 소형화됨에 따라, 이들 정보 처리 장치의 전원으로 이용할 수 있는 비수 전해질 이차전지의 고에너지 밀도화가 요구되고 있다.
- [3] 예를 들면, 일본특허공개 2012-146590호 및 일본특허공개 2015-109154호에 양극 활물질층을 고밀도화하여, 비수전해질 이차전지의 특성(용량, 사이클 특성)을 향상시키는 내용이 기술되어 있다.
- [4] 이를 보다 구체적으로 설명하면, 일본특허공개 2012-146590호에는 평균 입경이 서로 다른 복수 종류의 활물질 입자를 소정의 배합비로 배합하고, 카본블랙과 팽창 흑연을 소정의 배합비로 배합하는 구성이 기술되어 있고,
- [5] 일본특허공개 2015-109154호에는 양극 활물질 입자의 표면에 특정 도전재를 복합화시키고, 바인더의 인장 탄성율을 특정 범위내의 값으로 조절하는 구성이 기술되어 있다.
- [6] 그러나 이와 같이 단순히 양극 활물질층을 고밀도화한 것만으로는 비수전해질 이차전지의 특성을 충분히 향상시킬 수 없었다. 이에 양극 활물질층을 고밀도화하면서, 양극 활물질층을 두껍게 형성하는 방안이 제안되고 있다.
- [7] 그러나 양극 활물질층을 고밀도화하면서, 두껍게 형성하는 경우 양극 활물질층의 유연성이 저하되고, 이로 인하여 권회형 비수전해질 이차전지 제조시 양극이 손상될가능성이 있다. 특히, 양극과 권회 소자의 중심과의 거리가 가까울수록, 양극의 곡률반경이 작아지므로, 양극이 손상되기 쉬워진다.
- [8] 이 때문에, 양극 활물질층의 유연성을 유지하면서, 비수전해질 이차전지의 특성을 향상시킬 수 있는 기술이 강하게 요구되고 있다.
- [9] 양극 활물질층의 유연성을 확보하는 기술로는 양극 활물질층의 바인더로 저탄성율의 바인더를 사용하는 것이 고려되고 있다. 그러나 저탄성율의 바인더는 비수전해질 이차전지의 특성, 특히 사이클 특성을 저하시키는 요인이 될 수 있다. 따라서, 저탄성율의 바인더를 사용하면 양극 활물질층을 두껍게 형성하더라도 비수전해질 이차전지의 특성을 향상시킬 수는 없다.
- [10] 양극 활물질의 유연성 확보를 위한 다른 방안으로 WO2011/052126호에 집전체의 표면 및 이면에 각각 양극 활물질 층을 형성하면서, 표면층의 양극 활물질층에 포함되는 바인더와 이면층의 양극 활물질층에 포함되는 바인더로,

탄성율이 상이한 바인더를 사용하는 구성이 기술되어 있다. 그러나 이 방안으로도 상기의 문제를 근본적으로 해결할 수 없었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 일 구현예는 양극 활물질층의 유연성을 유지하면서, 비수전해질 이차전지의 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [12] 다른 일 구현예는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지용 권회 소자를 제공하는 것이다.
- [13] 또 다른 일 구현예는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 일 구현예에 따르면, 양극 활물질; 및 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더를 포함하는 혼합 바인더를 포함하고, 상기 제1 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체로부터 선택되는 어느 1종 이상을 포함하고, 상기 혼합 바인더는 제1 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 30 중량% 내지 60 중량%의 비율로 포함하고, 인장 탄성율이 200MPa 내지 600MPa인 리튬 이차 전지용 양극을 제공한다.
- [15] 상기 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로 프로필렌(HFP), 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상의 모노머를 포함할 수 있다.
- [16] 상기 제2 바인더는 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(수소화NBR)일 수 있다. 상기 혼합 바인더는 제2 바인더를, 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 40 중량%의 비율로 포함할 수 있다.
- [17] 상기 제3 바인더는 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 제3 바인더는 인장 탄성율이 150MPa 내지 600MPa일 수 있다.
- [18] 상기 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 및 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌-아크릴레이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상일 수 있다.
- [19] 다른 일 구현예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차 전지용 권회 소자를

제공한다.

- [20] 또 다른 일 구현예에 따르면, 상기 권회 소자를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [21] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 양극은 양극 활물질층의 유연성을 유지하면서, 리튬 이차 전지의 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 개략적인 구성을 나타낸 평단면도.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 일 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

- [24] 한편, 본 명세서 및 도면에 있어서, 실질적으로 동일한 기능 구성을 갖는 구성 요소에 대해서는 동일한 부호가 부여되는 것에 의해 중복 설명을 생략한다.

- [25] <1. 비수전해질 이차전지의 구성>

- [26] 먼저, 도 1을 참조하여, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구성에 대하여 설명한다.

- [27] 도 1은 권회 소자(1a)의 평단면도와, 권회 소자(1a)의 영역A를 확대한 확대도를 나타낸다.

- [28] 리튬 이차 전지는 권회 소자(1a), 비수전해질 및 외장재(40)를 포함한다.

- [29] 상기 권회 소자(1a)는 띠형 양극(10), 세퍼레이터(20), 띠형 음극(30), 및 세퍼레이터(20)가, 이 순서대로 적층된 전극 적층체를 길이 방향으로 감고, 화살표 B 방향으로 압축한 것이다. 물론, 각 구성 요소의 적층순서는 이에 한정되지 않는다.

- [30] 상기 띠형 양극(10)(이하, 「양극(10)」라고 한다)은 양극 집전체(11)와 양극 활물질층(12)을 포함한다.

- [31] 상기 양극 집전체(11)는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들면 알루미늄(Al), 스테인리스강철, 또는 니켈 도금 강철 등일 수 있다.

- [32] 상기 양극 집전체(11)에는 양극단자가 접속될 수 있다.

- [33] 상기 양극 활물질층(12)은 양극 활물질 및 혼합 바인더를 포함하고, 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.

- [34] 상기 양극 활물질은 리튬이온을 가역적으로 흡장 및 방출하는 것이 가능한 물질이라면 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 리튬 함유 전이금속산화물, 황화 니켈, 황화구리, 황, 산화철, 산화 바나듐 등을 들 수 있다.

- [35] 상기 리튬 함유 전이금속산화물의 예로는 리튬 코발트 옥사이드(LCO), 리튬 니켈 옥사이드, 리튬 니켈코발트 옥사이드, 리튬 니켈 코발트알루미늄 옥사이드(이하, 「NCA」이라 함), 리튬 니켈코발트망간 옥사이드(이하,

- 「NCM」이라 함), 리튬 망간 옥사이드, 인산철 리튬 등을 들 수 있다. 이들 양극 활물질은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.
- [36] 상기 양극 활물질은 이들 중에서 상기 리튬 함유 전이금속산화물이 적절하고, 특히 층상암염형 구조를 갖는 리튬 함유 전이금속산화물이 보다 적절하다.
- [37] 상기 양극 활물질은 고전압시의 전해액과의 부반응을 억제하기 위해, 상기 물질에 표면 처리를 실시하여 사용할 수도 있다.
- [38] 상기 양극 활물질의 평균 입자 입경은 양극 활물질의 안전성이나 충전성의 관점에서 10 μm 내지 30 μm 이 적절하다.
- [39] 상기 양극 활물질이 1차 입자가 조립된 2차 입자의 형태인 경우, 상기 평균 입자 입경은 2차 입자의 입경일 수 있다. 이때, 양극 활물질의 평균 입자 입경은, 양극 활물질의 1차 입자가 응집한 2차 입자를 구체로 간주했을 경우, 직경 분포의 50% 부피 적산값(D50값)이며, 이는 레이저(laser)회절·산란법으로 측정할 수 있다.
- [40] 상기 양극 활물질의 양극 활물질층(12)에 있어서의 함유량(예를 들면 부피밀도)은 특별히 제한되지 않고, 종래 리튬 이차 전지의 양극 활물질층에 적용되는 함유량이라면 어떠한 것이어도 된다.
- [41] 상기 혼합 바인더는 양극 활물질 및 도전제끼리를 결합하는 동시에, 양극 활물질 및 도전제와, 양극 집전체(11)를 결합할 수 있다.
- [42] 상기 혼합 바인더는 적어도 후술하는 제1 내지 제3 바인더를 포함할 수 있다. 이와 같이, 제1 내지 제3 바인더를 혼합 사용하므로, 양극 활물질층(12)의 유연성을 유지하면서, 리튬 이차 전지(1)의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [43] 상기 제1 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체로부터 선택되는 어느 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [44] 상기 혼합 바인더는 제1 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 30 중량% 내지 60 중량%의 비율로 포함할 수 있다.
- [45] 상기 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드는 산변성 모노머로서, 아크릴산, 말레인산 등의 카르복시기, 또는 무수 말레인산 등의 카르본산무수물기를 갖는 모노머를 포함할 수 있다.
- [46] 또한, 상기 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로 프로필렌(HFP), 및 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)로부터 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상의 모노머를 포함할 수 있다. 예를 들면, 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 산변성 PVdF-HFP 공중합체일 수 있다.
- [47] 상기 제1 바인더는 양극 활물질, 도전제와 양극 집전체(11)를 견고하게 결합시킬 수 있다. 즉, 상기 제1 바인더는 양극 활물질층(12)의 양극 집전체(11)에 대한 박리 강도를 높일 수 있는 바인더이다. 특히 산변성 타입의 바인더는 결합력이 강하고, 바인더의 총량을 줄일 수 있기 때문에 양극(10)의 후막 고밀도화에 적합하다.

- [48] 또한, 상기 제1 바인더는 전기 화학 안정성이 높은 것이므로, 제1 바인더를 사용해도 전지 특성 저하가 미미하다.
- [49] 단, 상기 제1 바인더는 상기 제2 및 제3 바인더에 비해 유연성이 낮으므로, 상기 제1 바인더를 과잉 사용하면 양극 활물질층(12)의 유연성이 저하될 가능성이 있다. 이를 고려하여, 상기 제1 바인더는 상기 비율로 혼합 바인더에 포함되는 것이 적절하다.
- [50] 상기 제2 바인더는 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(수소화 NBR)일 수 있다.
- [51] 상기 혼합 바인더는 상기 제2 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 40 중량%의 비율로 포함할 수 있다.
- [52] 상기 제2 바인더는 양극 활물질층(12)의 유연성을 높일 수 있다. 또한, 상기 제2 바인더의 연신성이 높기 때문에, 앵커 효과 따라서 양극 활물질 및 도전재와 양극 집전체(11)과의 결합력도 높일 수 있다.
- [53] 단, 상기 제2 바인더는 상기 제1 바인더에 비해 전기 화학 안정성이 낮기 때문에, 과잉 사용하면, 전지특성이 저하될 가능성이 있다. 이에 상기 제2 바인더는 상기 비율로 혼합 바인더에 포함되는 것이 적절하다.
- [54] 상기 제3 바인더는 비닐리덴 플로오라이드를 포함하는 공중합체일 수 있다. 또한, 상기 제3 바인더는 인장 탄성율이 150MPa 내지 600MPa일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 제3 바인더의 인장 탄성율은 200MPa 내지 350MPa일 수도 있다.
- [55] 상기 혼합 바인더는 상기 제3 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 15 중량% 내지 35 중량%의 비율로 포함할 수 있다.
- [56] 상기 비닐리덴 플로오라이드를 포함하는 공중합체는 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌(VdF-TFE)공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-헥사플루오로 프로필렌(VdF-HFP)공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-클로로트리플루오로에틸렌(VdF-CTFE)공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌(VdF-TFE-HFP)공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-헥사플루오로 프로필렌-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 및 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌-아크릴레이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상일 수 있다.
- [57] 상기 제3 바인더는 양극 활물질층(12)의 유연성을 높일 수 있다.
- [58] 또한, 상기 제3 바인더는 유연한 바인더임에도 불구하고, 전기 화학 안정성이 높다. 따라서, 상기 제3 바인더를 사용해도 전지 특성의 저하가 미미하다.
- [59] 단, 상기 제3 바인더는 상기 제2 바인더에 비해 연신성이 작으므로, 앵커 효과에 의한 결합력이 낮다. 따라서, 제3 바인더를 과잉 사용하면, 양극 활물질층(12)의

양극 집전체(11)에 대한 박리 강도가 저하될 가능성이 있다.

- [60] 그러나 상기 제1 및 제2 바인더의 중량비가 상술한 범위 내의 값이 될 경우, 제3 바인더의 중량비 또한 적절한 범위에 포함될 수 있다.
- [61] 상기 혼합 바인더가 상기 제1 내지 제3 바인더만으로 이루어질 경우, 이들 중량%의 합계 값은 100 중량%이다.
- [62] 상기 혼합 바인더의 인장 탄성율은 200MPa 내지 600MPa인 것이 적절하고, 250MPa 내지 450MPa인 것이 보다 적절하다.
- [63] 상기 혼합 바인더가 상기 요건을 만족하는 경우, 양극 활물질층(12)의 유연성을 유지하면서, 리튬 이차 전지(1)의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [64] 한편, 상기 제1 바인더는 상기 제2 및 상기 제3 바인더에 비해 대단히 단단한 바인더로서, 일 구현예에서는 상기 제1 바인더에 상기 제2 및 상기 제3 바인더를 적량(구체적으로는 상술한 중량비로) 혼합하여, 혼합 바인더의 인장 탄성율을 적절하게 조정하였다.
- [65] 또한, 상기 혼합 바인더의 양극 활물질층(12)에 있어서의 함량은 특별히 제한되지 않지만, 양극 활물질층(12)의 총 중량에 대하여 0.3 중량% 내지 5 중량%인 것이 적절하고, 0.5 중량% 내지 2 중량%인 것이 보다 적절하다.
- [66] 상기 혼합 바인더의 함량이 상기 범위에 포함되면, 양극 활물질층(12)의 유연성을 유지하면서, 리튬 이차 전지(1)의 특성을 향상시킬 수 있다.
- [67] 도전제는 예를 들면 케첸 블랙(ketjen black), 아세틸렌 블랙(acetylene black) 등의 카본블랙, 천연흑연, 인조흑연, 카본 나노튜브, 그래펜 등을 들 수 있으나, 양극의 도전성을 높이기 위한 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [68] 양극 활물질층(12)의 두께는 특별히 제한되지 않고, 적어도 종래의 리튬 이차 전지와 동일한 정도의 두께로 할 수 있다. 일 구현예에서 양극 활물질층(12)이 우수한 유연성을 가지고 있으므로, 종래보다 양극 활물질층(12)의 후막화가 가능하다.
- [69] 또한, 양극 활물질층(12)의 공극율은 특별히 제한되지 않지만, 10 부피% 내지 20 부피%일 수 있다.
- [70] 세퍼레이터(20), 락형 음극(30)(이하, 「음극30」이라고 함), 전해액, 및 외장재에 대해서는 일반적인 리튬 이차 전지에서 사용 가능한 것을 임의로 사용할 수 있다.
- [71] 이들에 대해서, 개략적으로 설명하면 이하와 같다.
- [72] 상기 세퍼레이터(20)는 특별히 제한되지 않고, 일반적으로 리튬 이차 전지의 세퍼레이터로 사용되는 것이라면, 어떠한 것이어도 된다. 예를 들면, 세퍼레이터로 우수한 고율방전 성능을 나타내는 다공막이나 부직포 등을, 단독으로 또는 병용하여 사용할 수 있다.
- [73] 또한, 세퍼레이터는 Al_2O_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, SiO_2 등의 무기물이 코팅된 것일 수도 있다.
- [74] 세퍼레이터를 구성하는 재료로는 예를 들면, 폴리에틸렌(polyethylene),

폴리프로필렌(polypropylene) 등으로 대표되는 폴리올레핀(polyolefin)계 수지, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(polyethylene terephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트(polybutylene terephthalate) 등으로 대표되는 폴리에스테르(polyester)계 수지, 폴리비닐리덴 디플로오라이드(polyvinylidene difluoride), 비닐리덴 플로오라이드-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-페플루오로 비닐에테르 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-헥사플루오로 아세톤 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-트리플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플로오라이드-에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등을 사용 할 수 있다.

- [75] 상기 세퍼레이터의 기공을 또한 특별히 제한되지 않으며, 리튬 이차 전지의 세퍼레이터가 갖는 기공율을 임의로 적용 가능하다.
- [76] 상기 음극(30)은 음극집전체(31)와 음극 활물질층(32)을 포함한다.
- [77] 상기 음극집전체(31)는 예를 들면, 구리(Cu), 니켈(Ni) 등을 포함할 수 있다.
- [78] 상기 음극 활물질층(32)은 리튬 이차 전지의 음극 활물질층으로 사용되는 것이라면 어떠한 것이어도 된다. 예를 들면, 상기 음극 활물질층(32)은 음극 활물질을 포함하고, 음극용 바인더를 추가로 포함할 수 있다.
- [79] 상기 음극 활물질은 예를 들면, 흑연 활물질(인조흑연, 천연흑연, 인조흑연과 천연흑연과의 혼합물, 인조흑연을 피복한 천연흑연 등), 규소(Si) 또는 주석(Sn) 또는 이들의 산화물 미립자와 흑연 활물질의 혼합물, 규소 또는 주석의 미립자, 규소 또는 주석을 기본재료로 한 합금, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 산화 티탄(TiO_x)계 화합물 등을 사용 할 수 있다. 상기 규소 산화물은 SiO_x ($0 \leq x \leq 2$)로 표시될 수 있다.
- [80] 또, 음극 활물질로는 이들 이외에, 예를 들면 금속 리튬 등을 사용할 수도 있다.
- [81] 상기 음극용 바인더는 예를 들면, 폴리비닐리덴 디플로오라이드(polyvinylidene difluoride), 에틸렌프로필렌디엔 삼원공중합체(ethylene-propylene-diene terpolymer), 스티렌 부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 아크릴로니트릴 부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 플루오르 고무(fluoro elastomer), 폴리비닐 아세테이트(polyvinyl acetate), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리에틸렌(polyethylene), 니트로셀룰로오스(nitrocellulose) 등을 들 수 있다.
- [82] 상기 음극용 바인더는 음극 활물질 및 도전제를 음극집전체(31) 위로 결합시킬 수 있는 것이라면, 특별히 제한되지 않는다.
- [83] 상기 음극용 바인더의 함유량은 특별히 제한되지 않고, 리튬 이차 전지의 음극

활물질층에 적용되는 함유량이라면 어떠한 것이어도 된다.

- [84] 상기 전해액은 종래부터 리튬 이차전지에 이용할 수 있는 비수전해액은 특별히 한정하지 않고, 사용할 수 있다.
- [85] 상기 전해액은 비수용매에 전해질염을 함유시킨 조성을 가진다.
- [86] 상기 비수용매로는 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 부틸렌 카보네이트(buthylene carbonate), 클로로에틸렌 카보네이트(chloroethylene carbonate), 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate) 등의 환형탄산에스테르(ester)류 γ -부티로락톤(butyrolactone), γ -발레로락톤(valerolactone) 등의 환형에스테르류 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate) 등의 쇠상 카보네이트(carbonate)류 포름산 메틸(methyl formate), 아세트산 메틸(methyl acetate), 부티르산 메틸(methyl butyrate) 등의 쇠상에스테르류 테트라하이드로푸란(tetrahydrofuran) 또는 그 유도체 1,3-디옥산(1,3-dioxane), 1,4-디옥산(1,4-dioxane), 1,2-디메톡시에탄(1,2-dimethoxyethane), 1,4-디부톡시에탄(1,4-dibutoxyethane), 메틸 디글라임(methyldiglyme) 등의 에테르(ether)류 아세토니트릴(acetonitrile), 벤조니트릴(benzonitrile) 등의 니트릴(nitrile)류 디옥솔란(dioxolane) 또는 그 유도체 에틸렌 설파이드(ethylene sulfide), 설폴란(sulfolane), 술통(sultone) 또는 그 유도체 등을 단독으로, 또는 2종 이상을 혼합해서 사용할 수 있으며, 이들에 한정되지 않는다.
- [87] 상기 전해질염은 예를 들면, LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiPF_6 , LiSCN , LiBr , LiI , Li_2SO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, NaClO_4 , NaI , NaSCN , NaBr , KClO_4 , KSCN 등의 리튬(Li), 나트륨(Na) 또는 칼륨(K)의 1종을 포함하는 무기 이온 염 LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBF}_4$, $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NClO}_4$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NI}$, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NBr}$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$, $(\text{n-C}_4\text{H}_9)_4\text{NI}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-말레에이트}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-벤조에이트}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N-프탈레이트}$, 리튬 스테아릴 설페이트(lithium stearyl sulfate), 리튬 옥틸 설페이트(lithium octyl sulfate), 리튬 도데실벤젠 설포네이트(lithium dodecylbenzene sulphonate) 등의 유기 이온 염 등을 사용할 수 있고, 이들의 이온성 화합물을 단독 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [88] 상기 전해질염의 농도는 종래의 리튬 이차 전지에서 사용되는 비수전해액과 동일하면 되며, 특별히 제한할 필요는 없다.
- [89] 일 구현예에서, 적당한 리튬 화합물(전해질염)을 0.5mol/L 내지 2.0mol/L 정도의 농도로 함유시킨 전해액을 사용할 수 있다.
- [90] 상기 외장재(40)는 예를 들면 알루미늄 라미네이트를 들 수 있으나, 금속제의 외장재를 사용할 수도 있다.
- [91] <2. 리튬 이차 이차전지의 제조 방법>
- [92] 이하 리튬 이차 전지의 제조 방법에 대하여 설명한다.

- [93] (띠형 양극의 제조 방법)
- [94] 양극(10)은 예를 들면, 이하의 방법에 의해 제작된다.
- [95] 먼저, 양극 집전체(11) 위에 양극 활물질층(12)을 형성한다. 다시 말해, 양극 활물질층(12)의 재료를 유기 용매나 물에 분산시켜 양극 합제 슬러리를 형성하고, 상기 양극 합제 슬러리를 상기 양극 집전체(11) 위에 도포하여 도포층을 형성한다.
- [96] 이어서, 도포층을 건조한다. 이 공정에 따라 양극 활물질층(12)이 양극 집전체(11) 위에 형성된다.
- [97] 상기 도포 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들면, 닥터 블레이드(doctor blade)법, 슬롯 다이(slot die)법, 나이프 코팅(knife coater)법, 그라비아 코팅(gravure coater)법 등을 사용할 수 있다.
- [98] (띠형 음극의 제조 방법)
- [99] 음극(30)은 예를 들면, 이하의 방법에 의해 제작된다.
- [100] 음극 활물질층의 재료를 용매(예를 들면 물)에 분산시켜 음극 합제 슬러리를 형성하고, 이 음극 합제 슬러리를 집전체위에 도포하여, 도포층을 형성한다. 이어서, 도포층을 건조하고, 건조한 도포층을 음극집전체(31)와 함께 압연한다. 이 공정에 따라 음극(30)이 제조된다.
- [101] (권회 소자 및 전지의 제조 방법)
- [102] 양극(10), 세퍼레이터(20), 음극(30), 및 세퍼레이터(20)를 이 순으로 적층하여 전극 적층체를 제조한다. 이 전극 적층체를 감아(권회하여), 권회 소자(1a)를 제작한다. 이어서, 상기 권회 소자(1a)를 예를 들면 화살표B 방향으로 눌러 으깨는 것으로 편평형의 권회 소자(1a)를 제작한다.
- [103] 이어서, 상기 편평형의 권회 소자(1a)를 비수전해액과 함께 외장체(예를 들면 라미네이트 필름)(40)에 삽입하고, 외장체를 밀봉하는 것으로, 비수전해질 이차전지(1)를 제작한다. 이때, 외장체 밀봉시 각 집전체에 도통하는 단자를 외장체의 외부에 돌출시킬 수 있다.
- [104] 권회 소자형의 리튬 이차 전지를 나타내었으나, 본 발명은 이에 한정되지 않으며, 예를 들면, 적층형 리튬 이차 전지, 구체적으로는 원통형, 각형, 라미네이트(laminate)형, 버튼(button)형 등 어떠한 형태일 수도 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [105] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [106] [실시예]
- [107] <1. 실시예 1>
- [108] 하기 공정으로 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지(1)를 제조하였다.
- [109] (1-1. 양극의 제작)
- [110] 리튬 코발트 산화물, 카본블랙, 및 혼합 바인더를 고형분의

중량비 97.8:1.2:1.0로 N-메틸 피롤리돈(NMP) 중에 용해 분산시켜 양극 합제 슬러리를 제조하였다.

- [111] 상기 혼합 바인더로는 하기 표 1에 나타낸 것과 같이, 아크릴산 변성 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF, 제1 바인더), 수소화 NBR(제2 바인더), 및 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(VdF-TFE-HFP) 공중합체(제3 바인더)을 0.4:0.3:0.3의 중량비로 포함하는 것을 사용하였다.
- [112] 이때, 상기 아크릴산 변성 PVdF의 인장 탄성율은 1200MPa이었다. 또한, 상기 수소화 NBR의 인장 탄성율은 180MPa이었으며, 상기 VdF-TFE-HFP 공중합체의 인장 탄성율은 250MPa, 상기 혼합 바인더의 인장 탄성율은 420MPa이었다.
- [113] 여기에서, 각 바인더의 인장 탄성율은 하기 방법으로 측정하였다.
- [114] 먼저, 바인더의 캐스트 필름을 제조하고, 이 캐스트 필름을 이용하여 시험폭 5mm의 덤벨형의 시험편을 제조하였다. 이어서, 이 시험편을 시마즈 제작소의 오토그래프 AGS-100NX에서 시험속도 2mm/min으로 1축 연장하고, 응력, 뒤틀림값을 측정하였다. 얻어진 측정값에 따라, 인장 탄성율을 산출하였다.
- [115] 상기 양극 합제 슬러리를 두께 12 μ m의 알루미늄 박 집전체의 양면에 도포하여, 도포층을 제조하였다. 이어서, 도포층의 고형분의 밀도가 4.1g/cc가 되도록 압연하여 양극(10)을 제조하였다.
- [116] 이어서, 알루미늄 리드 선을 양극 단부에 용접하였다.
- [117] (1-2. 음극의 제조)
- [118] 흑연, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 카르복시메틸셀룰로오스의 나트륨 염을 고형분의 중량비 98:1:1로 물 용매 중에 용해 분산시켜, 음극 합제 슬러리를 제조하였다.
- [119] 이어서, 상기 음극 합제 슬러리를 두께 6 μ m의 구리박 집전체(음극집전체(31))의 양면에 도포한 후, 건조하여 도포층을 제조하였다. 이어서, 건조된 도포층을 압연하여 음극을 제조하였다. 이어서, 니켈 리드 선을 음극(30)의 단부에 용접하였다.
- [120] (1-3. 권회 소자의 제조)
- [121] 양극, 세퍼레이터(ASAHI KASEI E- MATERIALS社 제조 ND314), 음극 및 세퍼레이터를 이 순서로 적층하고, 직경 3cm의 심지를 이용하여, 이 적층체를 길이 방향으로 감았다. 단부를 테이프로 고정된 후, 심지를 제거하고, 두께 3cm의 2장의 금속 플레이트의 사이에 원통상 전극 권회 소자를 끼우고, 3초간 유지하여 편평형의 권회 소자를 제조하였다.
- [122] (1-4. 리튬 이차 전지의 제조)
- [123] 상기 전극 권회 소자를 폴리프로필렌/알루미늄/나일론의 3층으로 이루어진 라미네이트 필름에, 2개의 리드 선이 밖으로 나오도록 전해액과 함께 감압밀봉하여, 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [124] 이때, 전해액으로는 에틸렌 카보네이트/ 디메틸 카보네이트를 3 : 7(부피비)로

혼합한 용매에, 10 부피%의 FEC(플루오로에틸렌 카보네이트) 및 1.3M의 LiPF_6 을 용해시킨 것을 사용하였다.

- [125] 상기 리튬 이차 전지를 90°C로 가열한 두께 3cm의 2장의 금속 플레이트의 사이에 끼우고, 5분간 보유하였다.
- [126] 상기 공정에 따라 리튬 이차 전지(1)를 제조하였다.
- [127] (1-5. 양극의 유연성평가 시험)
- [128] 제조한 양극을 180° 구부리는 것으로, 양극의 유연성을 평가하였다.
- [129] 양극의 가요성이 낮으면, 180° 절곡 후에 양극 집전체(11)가 파단되는 결과가 얻어지고, 양극 집전체(11)가 파단된 양극은 권회 소자 제조시에도 동일한 파단이 발생하며, 이에 전지를 제조할 수 없다.
- [130] 따라서, 본 시험에서는 180° 절곡 후에 양극 집전체(11)의 파단(핀홀을 포함함)의 유무를 육안으로 확인하고, 파단을 확인할 수 없으면 유연성을 「0」 이라 평가하고, 파단을 확인할 수 있으면 유연성을 「X」 라 평가하였다.
- [131] 한편, 유연성이 「X」 가 되었을 경우, 전지를 제조할 수 없으므로, 후술하는 사이클 시험은 행하지 않았다.
- [132] (1-6. 사이클 시험)
- [133] 먼저, 1사이클째에서, 전압이 4.4V가 될 때까지 0.1C에서 CC-CV충전(정전류 정전압 충전)을 실시하고, 전압이 2.75V가 될 때까지 0.1C에서 CC방전(정전류 방전)을 실시하였다. 이어서, 2사이클째에서, 전압이 4.4V가 될 때까지 0.2C에서 CC-CV충전을 실시하고, 전압이 2.75V가 될 때까지 0.2C에서 CC방전을 실시하였다. 또한, 3사이클째 이후에서, 전압이 4.4V가 될 때까지 1.0C에서 CC-CV충전을 실시하고, 전압이 3.00V가 될 때까지 1.0C에서 CC방전을 실시하는 사이클을 반복했다.
- [134] 300사이클째의 방전 용량을 3사이클째의 방전 용량으로 나눈 수치를 용량유지율로 정의하였다.
- [135] 상기 방법으로 측정된 유연성 및 용량유지율의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [136] <2. 실시예 2>
- [137] 제3 바인더를 VdF-아크릴레이트 공중합체(인장 탄성율:200MPa)로 변경한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 400MPa이었다.
- [138] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [139] <3. 실시예 3>
- [140] 제1 바인더를 아크릴산 변성PVdF-HFP 공중합체(인장 탄성율:1100MPa)로 변경한 것 이외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 350MPa이었다.
- [141] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[142] <4. 실시예 4>

[143] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.33:0.33:0.33로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 250MPa이었다.

[144] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[145] <5. 실시예 5>

[146] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.5:0.35:0.15로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 450MPa이었다.

[147] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[148] <6. 실시예 6>

[149] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.5:0.15:0.35로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 450MPa이었다.

[150] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[151] <7. 실시예 7>

[152] 제3 바인더를 비닐리덴 플로오라이드-테트라플루오로에틸렌(VdF-TFE) 공중합체(인장 탄성율: 350MPa)로 변경하고, 또한 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.4:0.35:0.25로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 420MPa이었다.

[153] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[154] <8. 실시예 8>

[155] 제3 바인더를 비닐리덴 플로오라이드-헥사플루오로 프로필렌(VdF-HFP)-아크릴레이트 공중합체(인장 탄성율: 200MPa)로 변경하고, 또한 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.5:0.3:0.2로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 440MPa이었다.

[156] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[157] <9. 실시예 9>

[158] 리튬 코발트 산화물, 카본블랙, 및 혼합 바인더의 고형분 중량비를 97.4:1.2:1.4으로 변경하고, 제1 바인더는 PVdF를 사용하고, 제3 바인더는 VdF-HFP-아크릴레이트 공중합체(인장 탄성율: 200MPa)를 사용하고, 또한 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.58:0.21:0.21로 변경한 것 외에는

실시에 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 500MPa이었다.

[159] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[160] <10. 비교예 1>

[161] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.4:0.6:0로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 비교예 1에서는 제3 바인더를 사용하지 않았다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 300MPa이었다.

[162] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[163] <11. 비교예 2>

[164] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.4:0:0.6로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 비교예 2에서는 제2 바인더를 사용하지 않았다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 400MPa이었다.

[165] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[166] <12. 비교예 3>

[167] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.4:0:0.6로 변경한 것 외에는 상기 실시예 2과 동일하게 실시하였다. 즉, 비교예 3에서는 제2 바인더를 사용하지 않았다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 300MPa이었다.

[168] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[169] <13. 비교예 4>

[170] 제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더의 중량비를 0.8:0.1:0.1로 변경한 것 외에는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 즉, 비교예 4에서는 제1 바인더의 중량%를 60 중량%보다 큰 80 중량%로 하였다. 이때, 혼합 바인더의 인장 탄성율은 제1 바인더의 중량비가 크기 때문에 900MPa이었다.

[171] 상기 실시예 1과 동일하게 유연성 및 용량유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[172] 표 1

[표1]

	제1바인더	제2바인더	제3바인더	제3바인더의 탄성률(MPa)	바인더 혼합비(중량비)(제1바인더/제2바인더/제3바인더)	혼합바인더의 탄성률(MPa)	용량 유지율(%)	유연성
실시예1	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE-HFP 공중합체	250	0.4/0.3/0.3	420	85	○
실시예2	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-아크릴레이트 공중합체	200	0.4/0.3/0.3	400	84	○
실시예3	아크릴산 변성 PVdF-HFP 공중합체	수산화NB R	VdF-TFE-HFP 공중합체	250	0.4/0.3/0.3	350	84	○
실시예4	아크릴산 변형 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE-HFP 공중합체	250	0.33/0.33/0.33	250	81	○
실시예5	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE-HFP 공중합체	250	0.5/0.35/0.15	450	83	○
실시예6	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE-HFP 공중합체	250	0.5/0.15/0.35	450	87	○
실시예7	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE 공중합체	350	0.4/0.35/0.25	420	83	○
실시예8	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-HFP-아크릴레이트 공중합체	200	0.5/0.3/0.2	440	84	○

실시 예9	PVdF	수산화NB R	VdF-HFP- 아크릴레이트 공중합체	200	0.58/0.21/0.2 1	500	87	○
비교 예1	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	-	-	0.4/0.6/0	300	20	○
비교 예2	아크릴산 변성 PVdF	-	VdF-TFE- HFP 공중합체	250	0.4/0/0.6	400	20	○
비교 예3	아크릴산 변성 PVdF	-	VdF-아크릴 레이트 공중합체	200	0.4/0/0.6	300	20	○
비교 예4	아크릴산 변성 PVdF	수산화NB R	VdF-TFE- HFP 공중합체	250	0.8/0.1/0.1	900	평가 불가	X

[173]

[174] 상기 표 1의 결과를 보면, 실시예 1 내지 9는 양극 활물질층(12)의 유연성을 유지하면서, 비수전해질 이차전지(1)의 특성을 향상시킴을 알 수 있다.

[175] 이에 대하여, 혼합 바인더에 제2 또는 제3 바인더가 포함되어 있지 않은 비교예 1 내지 3의 전지는 혼합 바인더의 유연성이 실시예 1 내지 9와 동일한 수준으로 얻어졌으므로, 유연성의 평가는 양호한 결과가 얻어졌다. 그러나 비교예 1 내지 3에 따른 전지의 특성이 현저하게 저하된 결과가 얻어졌다.

[176] 비교예 4에서 사용한 혼합 바인더는 과도하게 단단한 것이므로, 유연성평가 시험에 있어서 양극 집전체(11)가 파단된 결과가 얻어졌음을 알 수 있다.

[177] 본 발명이 속하는 기술의 분야에 있어서의 통상의 지식을 갖는 자라면, 특허청구의 범위에 기재된 기술적 사상의 범주 내에 있어서, 각종 변경예 또는 수정예에 이를 수 있는 것은 명확해서, 이것들에 대해서도, 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것이라고 이해된다.

[178] [부호의 설명]

[179] 1: 비수전해질 이차전지

[180] 1a: 권회 소자

[181] 10: 양극

[182] 11: 양극 집전체

[183] 12: 양극 활물질층

[184] 20: 세퍼레이터

- [185] 30: 음극
- [186] 31: 음극 집 전체
- [187] 32: 음극 활물 질층

청구범위

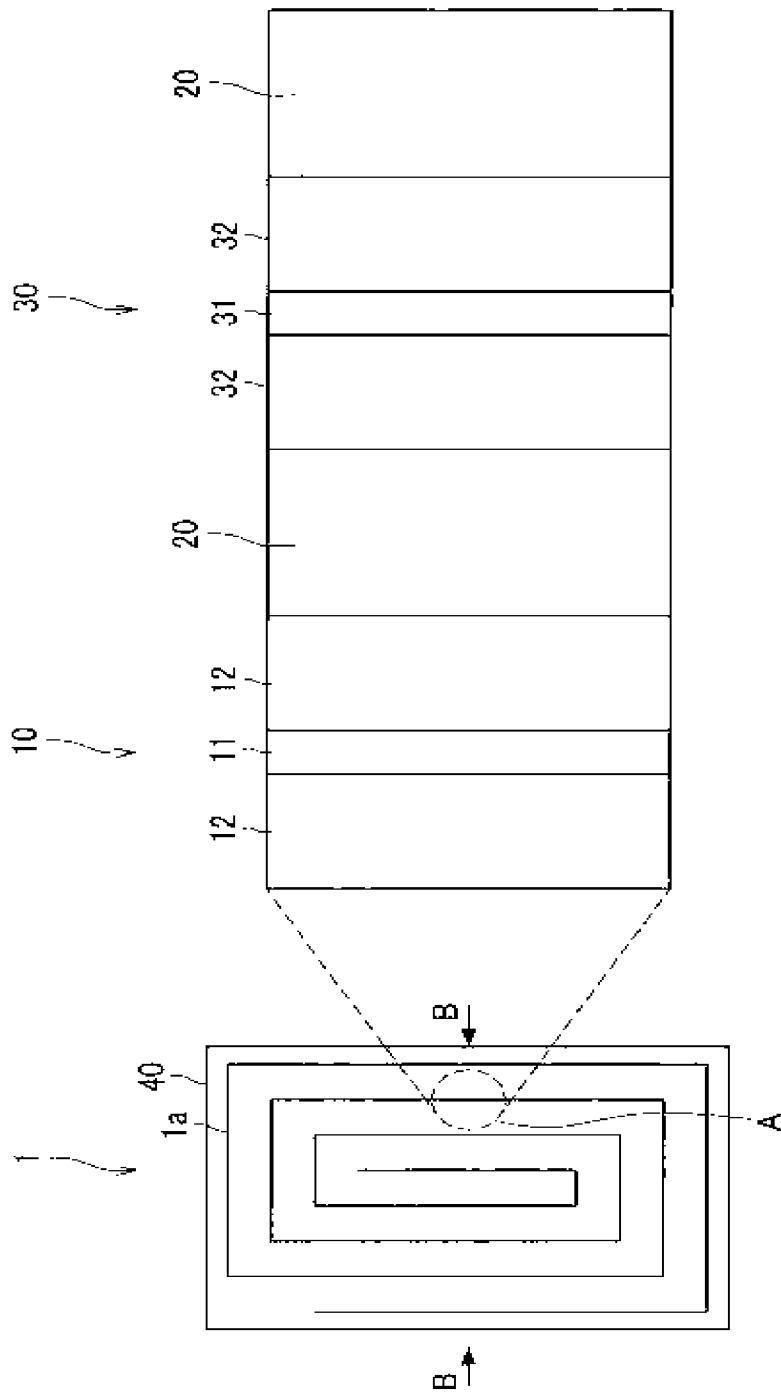
- [청구항 1] 양극 활물질; 및
제1 바인더, 제2 바인더, 및 제3 바인더를 포함하는 혼합 바인더를 포함하고,
상기 제1 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드, 및 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체로부터 선택되는 어느 1종 이상을 포함하고,
상기 혼합 바인더는 상기 제1 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 30 중량% 내지 60 중량%의 비율로 포함하고, 인장 탄성율이 200MPa 내지 600MPa인 것인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 산변성 폴리비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로 프로필렌, 및 클로로트리플루오로에틸렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 1종 이상의 모노머를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제2 바인더는 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔 고무인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 혼합 바인더는 상기 제2 바인더를, 상기 혼합 바인더의 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 40 중량%의 비율로 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제3 바인더는 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제3 바인더는 인장 탄성율이 150MPa 내지 600MPa인 리튬 이차 전지용 양극.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 비닐리덴 플루오라이드를 포함하는 공중합체는 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로 프로필렌 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌-아크릴레이트 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-아크릴레이트 공중합체, 및

비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로
프로필렌-아크릴레이트 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는
어느 1종 이상인 리튬 이차 전지용 양극.

[청구항 8] 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 양극을 포함하는 것인 리튬 이차
전지용 권회 소자.

[청구항 9] 제8항의 권회 소자를 포함하는 것인 리튬 이차전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/001720

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/0587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/62; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0562; H01M 10/0587

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, cathode, flexibility, adhesion, mixed binder, acid-modified polyvinylidene, polyvinylidene fluoride, tensile modulus, hydrogenated acrylonitrile butadiene rubber, vinylidene fluoride, spirally winding element

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0033439 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 01 April 2015 See paragraphs [0024], [0025], [0032], [0035], [0036], [0039], [0040], [0059]-[0061], [0130]-[0137], [0150], [0151]; table 1; and claims 1-3, 5, 7, 10-12, 15, 16, 19.	1-9
X	KR 10-2015-0083726 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 20 July 2015 See paragraphs [0022]-[0031], [0039]-[0041], [0061]-[0063], [0132]-[0138], [0150], [0151]; table 1; and claims 1-4, 6, 7, 9-12, 15-17, 19.	1-9
A	KR 10-2014-0142694 A (ZEON CORP.) 12 December 2014 See paragraphs [0051]-[0059], [0067]-[0077]; and claims 1-8.	1-9
A	KR 10-2014-0074176 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 17 June 2014 See the entire document.	1-9
A	JP 2015-149225 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 20 August 2015 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 MAY 2017 (16.05.2017)

Date of mailing of the international search report

16 MAY 2017 (16.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/001720

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0033439 A	01/04/2015	US 2015-0083975 A1	26/03/2015
KR 10-2015-0083726 A	20/07/2015	US 2015-0200399 A1	16/07/2015
KR 10-2014-0142694 A	12/12/2014	CN 104137311 A	05/11/2014
		CN 104137311 B	11/05/2016
		EP 2822067 A1	07/01/2015
		EP 2822067 A4	16/12/2015
		US 2015-0050555 A1	19/02/2015
KR 10-2014-0074176 A	17/06/2014	JP 2014-116154 A	26/06/2014
		US 2014-0162139 A1	12/06/2014
JP 2015-149225 A	20/08/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/0587(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/62; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0562; H01M 10/0587

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지, 양극, 유연성, 접착력, 혼합 바인더,

산변성 폴리비닐리덴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 인장 탄성율, 수소화 아크릴로니트릴 부타디엔 고무, 비닐리덴 플루오라이드, 권회 소자

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0033439 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.04.01 단락 [0024], [0025], [0032], [0035], [0036], [0039], [0040], [0059]-[0061], [0130]-[0137], [0150], [0151]; 표 1; 및 청구항 1-3, 5, 7, 10-12, 15, 16, 19 참조.	1-9
X	KR 10-2015-0083726 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.07.20 단락 [0022]-[0031], [0039]-[0041], [0061]-[0063], [0132]-[0138], [0150], [0151]; 표 1; 및 청구항 1-4, 6, 7, 9-12, 15-17, 19 참조.	1-9
A	KR 10-2014-0142694 A (제온 코포레이션) 2014.12.12 단락 [0051]-[0059], [0067]-[0077]; 및 청구항 1-8 참조.	1-9
A	KR 10-2014-0074176 A (삼성전자주식회사) 2014.06.17 문헌 전체 참조.	1-9
A	JP 2015-149225 A (MITSUBISHI RAYON CO., LTD.) 2015.08.20 문헌 전체 참조.	1-9

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 05월 16일 (16.05.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 16일 (16.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

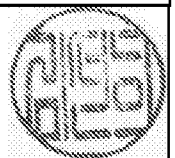
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0033439 A	2015/04/01	US 2015-0083975 A1	2015/03/26
KR 10-2015-0083726 A	2015/07/20	US 2015-0200399 A1	2015/07/16
KR 10-2014-0142694 A	2014/12/12	CN 104137311 A	2014/11/05
		CN 104137311 B	2016/05/11
		EP 2822067 A1	2015/01/07
		EP 2822067 A4	2015/12/16
		US 2015-0050555 A1	2015/02/19
KR 10-2014-0074176 A	2014/06/17	JP 2014-116154 A	2014/06/26
		US 2014-0162139 A1	2014/06/12
JP 2015-149225 A	2015/08/20	없음	