

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019년 8월 1일 (01.08.2019)



(10) 국제공개번호
WO 2019/146968 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/000807

(22) 국제출원일: 2019년 1월 21일 (21.01.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0008017 2018년 1월 23일 (23.01.2018) KR

(71) 출원인: 충남대학교산학협력단 (THE INDUSTRY & ACADEMIC COOPERATION IN CHUNGNAM NATIONAL UNIVERSITY) [KR/KR]; 34134 대전시 유성구 대학로 99, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 송승완 (SONG, Seung Wan); 30104 세종시 다솜로 290, 304-401, Sejong-Si (KR). 팜광휴 (QUANG PHAM, Hieu); 34134 대전시 유성구 대학로 99, 304호, Daejeon (KR). 정현민 (JUNG, Hyun Min); 34078 대전시 유성구 노은동로234번길 5-30, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 플러스 (PLUS INTERNATIONAL IP LAW FIRM); 35209 대전시 서구 한밭대로 809, 10층, Daejeon (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, JO, JP, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

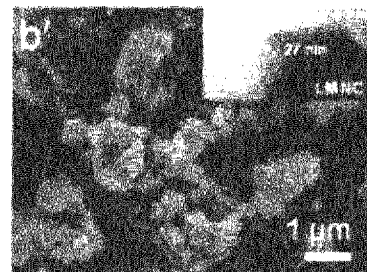
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: BINDER FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, ELECTRODE COMPRISING SAME AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 리튬 이차전지

[도6]



(57) Abstract: The present invention relates to a binder for a lithium secondary battery, an electrode comprising the same, and a lithium secondary battery comprising the electrode. More specifically, the present invention provides a binder for a lithium secondary battery having excellent cycle life and high energy density, an anode for a lithium secondary battery comprising the same, and a lithium secondary battery prepared therefrom.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는 본 발명은 우수한 사이클 수명과 고에너지밀도를 가지는 리튬이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬이차전지용 양극 및 이로부터 제조된 리튬이차전지를 제공하는 것이다.



WO 2019/146968 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근, 스마트폰을 비롯하여 노트북과 같은 휴대용 전자기기의 보급이 확대됨에 따라 이들 전자기기의 경량화 소형화 추세화에 맞춰 배터리의 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 나아가, 전기자동차 등의 차량용 전원에서부터 에너지저장시스템으로까지의 에너지 저장기술의 적용분야가 갈수록 확대되고 중대형화 되면서 더욱 많은 양의 전기에너지를 저장할 수 있는 이차전지의 고에너지 밀도화가 필요한 실정이다. 특히, 고에너지 밀도화 뿐만 아니라 폭 넓은 온도 범위에서도 동작할 수 있는 전지가 요구되고 있다.
- [3] 일반적으로 리튬이온 이차전지는 양극으로서 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2), 음극으로서 카본전극, 전해질로서 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 등의 유기용매에 리튬 이온을 용해시킨 비수계 전해액이 사용되고 있다. 이외에, 양극 활물질로는 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)이 알려져 있다.
- [4] 양극 활물질의 용량과 안정성은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리 반응에 의해 결정된다. 충전 전압을 상승시킴으로써 양극 활물질로부터 리튬의 탈리를 증대시키면 용량이 증가한다. 하지만, 양극 활물질로부터 리튬 탈리를 증대시키면 양극 활물질의 결정 구조가 파괴되거나 충전 전압의 상승으로 인해 바인더와 유기 전해질의 산화 분해가 발생할 수 있으며, 이는 고율 방전 특성과 사이클 특성 등의 전지 특성을 저하시킬 수 있다.
- [5] 이러한 전지 특성 개선을 위해 양극 활물질 또는 음극 활물질, 전해질 등을 개량하는 기술들이 다수 제안되어 왔으나, 바인더, 특히 양극 바인더에 대한 것은 제한되어 있다.
- [6] 리튬이온 이차전지의 전극은 활물질, 바인더, 도전재를 포함한 전극 조성물을 집전체에 도포 및 건조하여 제조된다. 일례로, 양극은 활물질로 LiCoO_2 , 바인더로 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVdF, polyvinylidene difluoride), 도전재로 카본 블랙을 분산시킨 슬러리를 알루미늄 박막의 집전체 상에 도포하여 건조시켜 제조될 수 있다.
- [7] 이때, PVdF는 물에 용해되지 않거나 분산이 어려워 유기용매가 필요하다. 또한, PVdF는 고온, 고전압 환경에서 전해액에 의해 팽윤되어 활물질과의 결합력이 약해지고 내구성을 저하시키며 전극 저항을 상승시킬 수 있다. 또한,

고온 안정성의 한계로 인해 이차전지의 열 폭주가 발생하는 경우 PVdF 또한 발화되어 열 폭주를 촉진함으로써 화재 및 폭발을 야기할 수 있다.

- [8] 한편, 음극은 활물질로 그래파이트(graphite), 수계바인더로 소듐카르복시메틸셀룰로스, 스티렌부타다이엔리버, 또는 비수계바인더로 PVdF, 폴리아크릴산 또는 폴리비닐알코올, 도전재로 카본 블랙을 분산시킨 슬러리를 구리박 집전체 상에 도포하여 건조시켜 제조될 수 있다.
- [9] 음극과 달리 양극은 수계 바인더를 사용하는 경우 양극 활물질이 수분에 취약할 수 있고, 충전 시 산화분해가 발생할 수 있다. 또한, 슬러리를 균일하게 분산시키기 어렵고, 전극에 균열이 발생하여 도전 경로를 충분히 확보하지 못해 고율 방전 특성이 저하되거나 양극 활물질의 리튬이 용출되는 등 양극 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성이 저하될 수 있다. 이러한 문제는 고온, 고전압 충전 조건에서 심화될 수 있다.

- [10] 이에, 안정성과 성능이 확보된 리튬이차전지 양극용 바인더에 대한 연구 개발이 더욱 필요한 상황이다.

- [11] (선행기술문헌) 일본등록특허공보 제5259373호(2013.05.02.)

발명의 상세한 설명

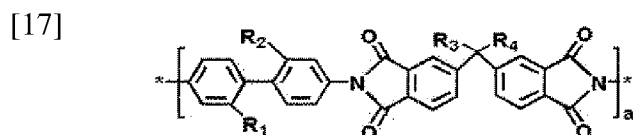
기술적 과제

- [12] 본 발명은 우수한 사이클 수명과 고에너지밀도를 가지는 리튬이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬이차전지용 양극 및 이로부터 제조된 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 또한, 본 발명은 활물질과의 계면에서의 접착력이 우수하여 내구성을 향상시킬 수 있으며, 활물질 표면에 안정한 표면 보호층을 형성시킬 수 있으며, 반복되는 충방전시 발생하는 활물질의 부피 팽창을 수용하여 전극 구조 안정성과 전지 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지 바인더, 이를 포함하는 전극 및 이로부터 제조된 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

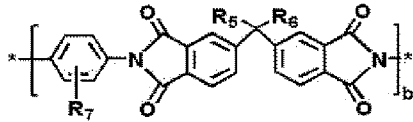
- [14] 상기과 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태는
- [15] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유한 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지 바인더를 제공하는 것에 관한 것이다.

- [16] [화학식 1]



- [18] [화학식 2]

- [19]

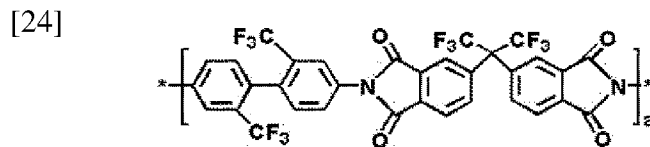


[20] (상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 H , $-CH_{3-x}F_x$ 및 $-F$ 중에서 선택되는 어느 하나의 작용기이며, R_7 은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기이다. 또한, 상기 x 는 1 내지 3의 정수이며, 상기 a , b 는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

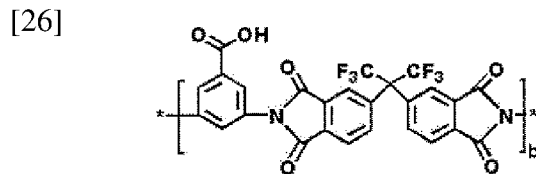
[21] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)가 1 내지 10인 것일 수 있다.

[22] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[23] [화학식 3]



[25] [화학식 4]



[27] (상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a , b 는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

[28] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 g/mol인 것일 수 있다.

[29] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기의 리튬이차전지용 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극에 관한 것이다.

[30] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 바인더는 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량% 포함되는 것일 수 있다.

[31] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질은 $LiCoO_2$, $xLi_2MnO_3 \cdot (1-x)LiMn_{1-y-z}Ni_yCo_zO_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $Li_aNi_{1-x-y}Co_xMn_yM_bO_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M 은 Al , Cr , Fe , Mg , Ti , V , Cu , Zn , Ca , La , Ce , Sr , Sn , Si 및 이들의 조합 중에서 선택되는 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.), $LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, $Li_aMn_{2-x}M_xNbO_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M 은 Ni , Co , Cr , Fe , V , Cu , Zn 및

이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 및 LiMPO_4 (M= Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[32] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질 표면은 Al, Zr, Sn, Si, Zn, Nb, Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속의 산화물, 불화물, 인화물 또는 황화물로 코팅되어 있는 양극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.

[33] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기의 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.

[34] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 충전 컷 오프 전압이 4.1V 내지 6.0V인 것일 수 있다.

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 작동 온도가 -60°C 내지 100°C인 것일 수 있다.

[36] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 리튬 금속, 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 실리콘, 주석, 게르마늄, 실리콘, 주석 또는 게르마늄이 포함된 흑연, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 TiO_2 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 음극활물질을 함유하는 음극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[37] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 바인더는 활물질과의 계면 접착력 향상은 물론 열적 안정성이 뛰어나며, 고전압에도 전극 구조 안정성을 확보할 수 있어 내구성을 증진시킬 수 있는 장점을 가진다.

[38] 또한, 본 발명에 따른 상기 바인더를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하여 제조된 리튬이차전지는 고용량 및 고용의 전지 특성, 나아가 고전압 조건에서 반복적인 충방전에도 우수한 용량 유지 특성, 사이클 특성 및 향상된 수명특성을 구현하는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

[39] 도 1 내지 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 사이클 특성을 나타낸 것이다.

[40] 도 4는 비교예 1에 따른 전극 활물질 입자의 형태 변화($a \rightarrow a'$)를 나타낸 것이다.

[41] 도 5는 비교예 1에 따른 입자 변화를 개략적으로 도시한 것이다.

[42] 도 6은 실시예 1에 따른 전극 활물질 입자의 형태 변화($b \rightarrow b'$)를 나타낸 것이다.

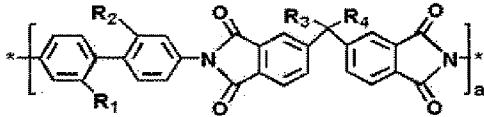
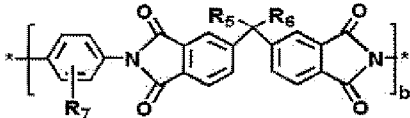
[43] 도 7은 실시예 1에 따른 입자 변화를 개략적으로 도시한 것이다.

[44] 도 8은 제조예 1에서 제조된 폴리이미드 공중합체의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[45] 도 9는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 리튬이차전지의 사이클 특성을 나타낸

것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] 이하, 본 발명의 리튬이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- [47] 본 발명의 발명자들은 리튬이차전지의 안정성과 성능을 개선시키고자 안전한 높은 에너지밀도를 갖는 리튬이차전지, 구체적으로 리튬이차전지의 전극에 사용되는 바인더에 대한 연구를 심화한 결과, 불소 기능기를 포함한 특성의 작용기의 조합을 갖는 폴리이미드를 포함하는 바인더를 전극 조성물의 구성성분으로서 제공함으로써 활물질과의 접착력을 통한 내구성을 향상시킬 수 있고, 이와 동시에 바인더가 양극표면에 표면 보호층을 형성하고 상기 보호층이 다기능 역할을 수행함으로써 전극 안정성 특히 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보할 수 있으면서 이를 통해 양극의 용량을 대폭 높일 수 있으며, 우수한 용량 유지 특성, 사이클 특성 및 수명 특성을 갖는 것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [48] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 리튬이차전지용 바인더는 산기 및 플루오린기를 동시에 갖는 폴리이미드 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함한다.
- [49] [화학식 1]
- [50]
- 
- [51] [화학식 2]
- [52]
- 
- [53] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 따른 반복단위 화합물에 있어서, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 수소, 플루오르 또는 탄소수 1 내지 3의 플루오로알킬이며, 구체적으로, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 -H, $-CH_{3-x}F_x$ 및 -F 중에서 선택되는 어느 하나의 작용기, 구체적으로 플루오린기(fluorine group)일 수 있다. 이때, 상기 x는 1 내지 3의 정수이다.
- [54] 또한, 상기 R_7 은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로

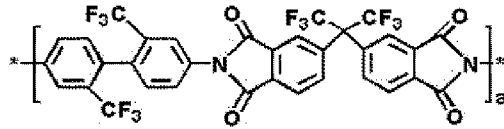
이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 산기(acid group)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 R_7 은 카르복실기 또는 히드록시기일 수 있다.

- [55] 또한, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200, 구체적으로 10 내지 100, 보다 구체적으로 30 내지 80인 정수이다. 상기 범위를 만족하는 경우, 전극 활물질 표면에 표면 보호층의 형성에 유리하고 반복적인 충방전에도 성능 저하를 최소화할 수 있고 안전성을 확보할 수 있는 특성을 가질 수 있으나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [56] 상기 폴리이미드 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체로, 공중합체의 형태가 크게 제한되는 것은 아니지만, 교대 공중합체(alternating copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 블록 공중합체(block copolymer) 및 그래프트 공중합체(graft copolymer) 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 공중합체일 수 있다.
- [57] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지용 바인더는 전도성 물질 및 전극 활물질과의 접착력을 높일 수 있을 뿐만 아니라 전극 집전체로부터의 탈리 현상을 방지할 수 있고, 특히 바인더가 전극 활물질 표면에 표면보호층을 형성하는 다기능 역할을 수행함으로써 전극 안정성, 특히 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보할 수 있어 전극 구조의 안정성 및 전지 특성, 구체적으로 고율, 고용량, 사이클 특성 및 수명 특성을 향상시키는 면에서 더욱 효과적이다.
- [58] 나아가, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)를 제어함으로써 고율, 고용량 및 사이클 수명 특성을 포함한 전지 특성은 물론 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보하는 측면에서 더욱 효과적이다. 구체적으로, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)는 1 내지 10, 더욱 구체적으로 2 내지 7일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위의 몰비 : 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비가 3:1 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 상기의 효과를 비롯하여 전극 구조의 안정성 확보 및 전지 성능 개선 측면에서 더욱 효과적이다.
- [59] 상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 10,000 내지 186,000 g/mol, 더욱 구체적으로, 25,000 내지 65,000 g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 활물질 및 전도성 물질과의 접착력 향상, 전극 구조 안정성 측면에서 효과적이거나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 중량평균분자량은 시료를 테트라하이드로퓨란(THF)에 녹여 겔 삼투 크로마토그래피(GPC)를 이용(분석 컬럼: WATERS사의 Styragel HR, 표준물질: 폴리스티렌(PS))하여 측정한 것이다.
- [60] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로

표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

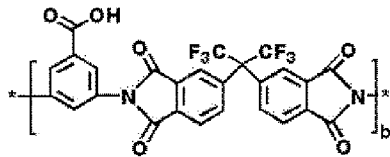
[61] [화학식 3]

[62]



[63] [화학식 4]

[64]



[65] 이때, 상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a, b는 2 내지 200인 정수이다.

[66] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지용 바인더는 양극에 적용되는 것이 더욱 효과적이다. 통상 전극의 구조 안정성 측면에서 전도성 물질 및 활물질과의 조합에 따른 특성 변화가 크며, 전극 슬러리에 함유되는 바인더가 활물질 또는 전도성 물질과의 접착력, 이들을 포함하는 전극 슬러리의 균일성 또는 분산성에 중요한 역할을 수행하므로 리튬의 용출 등 용량이 감소하거나 사이클 특성이 저하되는 것을 방지하는 면에서 상기 바인더를 리튬이차전지 양극용도로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[67] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 바인더의 경우는 카르복시기를 포함하여 전위금속 산화물 성분의 양극재에 대하여 배위를 통한 바인딩 특성을 가지며, 활물질과의 우수한 접착력을 제공하는 효과를 가진다. 나아가, 카르복시기의 비율을 조절하여 전이금속산화물 양극 표면에 바인딩 특성을 제어할 수 있는 특성을 가진다. 비한정적인 일례로, $-CF_3$ 기는 극성을 높이므로 바인더의 용해도를 높이는 역할을 하여 양극표면에의 균일한 표면층을 형성할 수 있는 효과를 가진다(도 6, b의 우측 상단). 또한, 상기 바인더는 기존 상용화된 PVdF 바인더와 대비하여 볼 때, 전기화학적 산화안정성과 열적안정성을 크게 향상시킬 수 있으며, 도 1에서 보는 바와 같이 바인더가 양극 표면에 균일한 보호층을 형성함으로써 통상 4.2V 이상의 충전 컷 오프 전압에서 발생하는 계면에서의 전해질의 전기화학적 산화반응과 양극 금속 용출 문제를 방지할 수 있는 특성을 가진다. 따라서 전해질의 산화안정성 향상을 위해 별도의 전해질 첨가제를 사용하지 않아도 되는 효과를 가진다.

[68] 본 발명의 다른 양태는 상술한 리튬이차전지 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[69] 상기 바인더는 상술한 리튬이차전지 바인더를 포함하며, 이와 함께 본 발명의 목적하는 효과를 벗어나지 않는 범위에서 상기 바인더 이외의 공지의 것과 혼합하여 사용할 수 있다.

- [70] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVdF), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoro propylene, HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리아크릴산 나트륨(sodium polyacrylate), 알긴산 나트륨(sodium alginate), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 풀루란(pullulan), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxylic methyl cellulose, CMC), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 스티렌부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체(styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS), 폴리비닐알코올(PVA) 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(ethylene-vinyl acetate copolymer; EVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [71] 상기 바인더는 그 함량 범위가 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 상기 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량%, 구체적으로 2 내지 20중량%, 더욱 구체적으로 5 내지 15중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 특히, 본 발명의 일 양태에 따른 바인더의 경우는 통상 사용되는 바인더에 비하여 소량 함유되더라도 충분히 목적하는 바를 구현할 수 있는 점에서 유리한 특성을 가진다.
- [72] 상기 바인더는 이 기술분야에서 사용되는 통상의 유기용매에 용해되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체예로, N-methyl pyrrolidinon (NMP), Tetrahydrofuran (THF), Dimethyl sulfoxide (DMSO), Dimethylformamide (DMF) 등을 들 수 있지만, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 양극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상적이라면 제한 없이 사용될 수 있으며, 구체예로, 코발트산 리튬복합산화물(LiCoO_2), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물(LiMn_2O_4), 망간산 리튬복합산화물(LiMnO_2), 니켈산 리튬복합산화물(LiNiO_2), 인산철

리튬(lithium iron phosphate; LiFePO_4), 인산망간 리튬(LiMnPO_4), 인산코발트 리튬(LiCoPO_4), 피로인산철(iron pyrophosphate; $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$), 니오브산 리튬 복합산화물(LiNbO_2), 철산리튬 복합산화물(LiFeO_2), 마그네슘산 리튬복합산화물(LiMgO_2), 칼슘산 리튬복합산화물(LiCaO_2), 구리산 리튬복합산화물(LiCuO_2), 아연산 리튬복합산화물(LiZnO_2), 몰리브덴산 리튬복합산화물(LiMoO_2), 탄탈산 리튬복합산화물(LiTaO_2), 텅스텐산 리튬복합산화물(LiWO_2), 과리튬 과망간-니켈-코발트 복합산화물 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), 리튬-니켈-코발트-알루미늄 복합산화물($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), 리튬-니켈-코발트-망간 복합산화물($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.075}\text{Mn}_{0.075}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$) 산화-망간-니켈($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$), 설퍼(S) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[74] 더욱 구체적으로, 상기 양극 활물질은 LiCoO_2 , $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Al, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Cu, Zn, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란탄족 원소이다.) 및 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{N}_b\text{O}_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Ni, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 양극 활물질을 사용하는 경우 상술한 폴리이미드 공중합체의 조합에 의해 4.1V 이상의 고전압 충전 컷 오프 전압에서 반복되는 충방전에도 우수한 용량유지 특성 및 사이클 수명특성이 향상되며, 열적, 고전압에도 전극 구조안정성을 확보하는 측면에서 더욱 효과적이다.

[75] 상기 전극 활물질의 함량은 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 상기 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 2 내지 85중량%, 구체적으로 3 내지 75중량%, 더욱 구체적으로 5 내지 60중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[76] 상기 전도성 물질은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 탄소 분말을 사용할 수 있다. 일례로, 카본블랙, 슈퍼피(Super-P) 카본블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸블랙(ketjen black), 흑연(graphite), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 그래핀(graphene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[77] 상기 전도성 물질의 함량은 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 상기

바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량%, 구체적으로 5 내지 40중량%, 더욱 구체적으로 10 내지 30중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

- [78] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 양극은 상기의 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 용매에 넣어 혼합하여 전극형성 조성물인 슬러리를 제조하고, 이를 집전체에 도포함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 슬러리 조성물은 바인더를 포함한 성분들의 조합으로 적절한 기공률과 높은 로딩 레벨을 갖는 양극을 제조함으로써 전해액과의 젖음성을 높여 리튬이온의 확산을 향상시키고, 나아가 충방전 성능을 높일 수 있어 우수한 사이클 수명 특성을 가진다.
- [79] 상기 집전체는 전기 전도성을 가지고, 양극 재료에 통전이 가능한 재료라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 일예로, C, Ti, Cr, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 집전체로서는 C, Al, 스테인리스강 등을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로 비용 및 효율면에서 Al이 바람직하다. 상기 집전체의 형상은 크게 제한되는 것은 아니지만, 박막 기재 또는 발포금속, 매쉬, 직포, 부직포, 폼(foam) 등의 3차원 기재 등을 이용할 수 있으며, 이는 슬러리가 집전체에 충분히 밀착하므로 바인더의 함량이 낮더라도 높은 용량밀도의 전극을 얻을 수 있어 고율 및 충방전 특성에서 효과적이다.
- [80] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.
- [81] 상기 양극과 함께 음극으로 음극 집전체 상에 음극 활물질, 전도성 물질 및 바인더를 포함하는 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조된 것을 사용하고, 상기 전극 외에 분리막 및 리튬염 함유 전해질을 포함하여 리튬이차전지를 제조할 수 있다.
- [82] 상기 음극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상적인 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체예로, 리튬 금속이나 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 실리콘, 주석, 게르마늄, 또는 실리콘, 주석 또는 게르마늄이 포함된 흑연, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, TiO_2 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [83] 이때, 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성의 박막을 이용할 수 있다. 또한, 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 내지 $300\mu\text{m}$ 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 분리막으로는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 고분자 또는 유리섬유, 시트, 부직포 등을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [84] 상기 리튬염 함유 전해질은 전해질염으로 헥사플루오로 인산 리튬(lithium hexafluorophosphate), 과염소산 리튬(lithium perchlorate), 테트라플루오로붕산 리튬(lithium tetrafluoroborate), 트리플루오로메탄술폰산 리튬 및 트리플루오로메탄술폰산 이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전해질의 용매로는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 보네이트(ethylmethyl carbonate), γ -부티롤락톤(γ -butyrolactone) 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [85] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬이차전지는 열적 특성, 고전압에서의 안정성 및 사이클 수명 특성이 우수하며, 고용량 특성을 구현할 수 있다.
- [86] 구체적으로, 본 발명은 고용량 및 고전압용 리튬이차전지를 제공하는 것으로, 상기 리튬이차전지는 충전 컷 오프(cut off) 전압이 4.1V 내지 6.0V, 구체적으로 4.3V 내지 5.5V, 더욱 구체적으로 4.4 내지 5.0V인 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 고온 및 고전압에서도 안정성을 확보할 수 있으며, 고용량 특성과 함께 사이클 수명 특성을 가진다.
- [87] 또한, 상기 리튬이차전지는 작동 온도가 -60°C 내지 100°C, 구체적으로 -30°C 내지 70°C인 것일 수 있다. 상기 범위와 같이 극히 저온 또는 고온에서도 구조 안정성으로 인해 작동 시 균열 또는 손상 없이 충방전 성능을 포함한 우수한 전지 특성을 가진다.
- [88] 상기 리튬이차전지는 고용량, 고출력 및 높은 안전성이 요구되는 것으로, 리튬이온전지, 리튬메탈전지, 리튬폴리머전지, 리튬이온폴리머전지 또는 리튬설퍼전지일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원 혹은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로 사용될 수 있다. 이러한 디바이스의 예로, 모바일 전자기기(mobile device), 웨어러블 전자기기(wearable device), 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력 저장 장치(Energy Storage System) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [89] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 이차전지용 양극 및 이를 포함하여 제조된 리튬이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

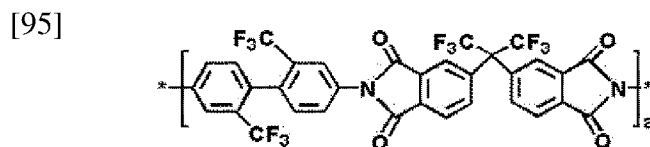
[90] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[91] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

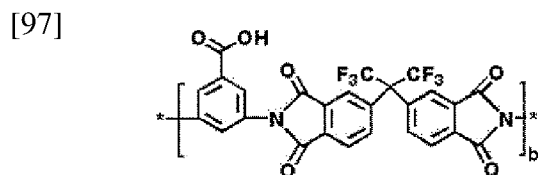
[92] (제조예 1)

[93] 6-FDA(4, 4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)/TFDB(2'-bis(trifluoromethyl)-4,4'-diaminobiphenyl)/DABA(3,5-diaminobenzoic acid) 단량체가 각각 5:4:1 몰비로 조합된 폴리이미드 공중합체를 제조하였다. TFDB (19.1g, 59.6mmol, Aldrich) 및 6-FDA (33.1g, 74.5mmol, Aldrich)를 90ml의 DMF(N,N'-dimethylformamide)에 용해하고, DABA(2.30g, 14.9mmol, Aldrich)를 DMF 50ml에 용해한 것을 질소분위기 하에서 둥근 플라스크에 넣고 0°C에서 5시간 동안 혼합하였다. 온도는 상온(25°C)까지 승온시키고 17시간 동안 교반하였다. 이후, 아세트산 무수물(Acetic anhydride) 40 ml와 피리딘(pyridine) 29 ml를 넣고 교반하여 폴리아믹산 용액을 만들고 80°C에서 24시간 동안 교반하였다. 이후 상온에서 냉각하고 증류수가 담긴 비이커에 적하하여 침전시켰다. 이를 여과 및 세척한 다음 120°C에서 건조하여 하기 화학식 3으로 표시되는 단위체 및 화학식 4로 표시되는 단위체를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 제조하였다. 제조된 폴리이미드 공중합체의 NMR 분석 결과 도 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 하기 화학식 3 및 화학식 4의 공중합체가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

[94] [화학식 3]



[96] [화학식 4]



[98] (실시예 1)

[99] 양극 활물질로 0.3Li₂MnO₃ 0.7Li₂MnO₃ 0.33Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂ (직경 3μm)을 75중량%, 바인더로 상기 화학식 3으로 표시되는 단위체 및 화학식 4로 표시되는 단위체를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 10중량% 및 전도성 물질로 카본 블랙(super-P) 15중량%을 사용하고, 이들 성분을 메틸피롤리돈(NMP)에 넣은 후 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된

슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포한 후 12시간 동안 110°C에서 건조 및 압연하여 35 μ m의 두께를 가지는 이차전지용 양극을 제조하였다.

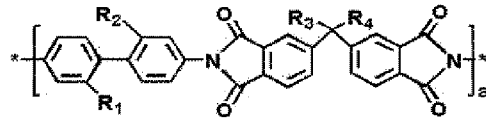
- [100] 또한, 그래파이트(graphite) 음극을 상대전극으로 하고, 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이드(EMC)을 3:7의 부피비로 혼합한 혼합용매에 LiPF₆를 1M로 용해시킨 LiPF₆/EC:EMC 전해액을 사용하여, 어떠한 전해질 첨가제 사용 없이, 코인 리튬 풀셀을 제작하였다.
- [101] (비교예 1)
- [102] 실시예 1에서 사용한 바인더 대신에, 상용화된 PVdF(Kynar™ 761, Arkema사)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [103] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 리튬 풀셀을 이용하여 사이클 특성을 평가하였다. 구체적으로, 제조된 리튬 셀을 55°C에서 2.5 내지 4.7 V의 구동전압 범위 내에서 0.2C/0.2C의 조건으로 충방전을 100회 실시하여 사이클 특성을 측정하고 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.
- [104] 도 1 내지 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 고온-고전압 충전전압 조건임에도 불구하고, 기존 상용 PVdF 바인더를 사용한 비교예 1과 대비해 본원발명에 따른 폴리이미드 공중합체를 바인더로 사용한 실시예 1의 경우 양극의 용량값이 약 250 mAh/g 및 100회 사이클에서 용량유지율이 89%에 이르는 충방전 사이클 성능이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 4 내지 도 7에서 보이는 바와 같은 활물질 입자의 변화를 확인할 수 있었다.
- [105] (실시예 2)
- [106] 양극 활물질로 LiNi_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}O₂ (직경 13 μ m)을 75중량%, 바인더로 상기 화학식 3으로 표시되는 단위체 및 화학식 4로 표시되는 단위체를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 10중량% 및 전도성 물질로 카본 블랙(super-P) 15중량%을 사용하고, 이들 성분을 메틸피롤리돈(NMP)에 넣은 후 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포한 후 12시간 동안 110°C에서 건조 및 압연하여 35 μ m의 두께를 가지는 이차전지용 양극을 제조하였다.
- [107] 또한, 리튬메탈 (Li) 음극을 상대전극으로 하고, 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이드(EMC)을 3:7의 부피비로 혼합한 혼합용매에 LiPF₆를 1M로 용해시킨 LiPF₆/EC:EMC 전해액을 사용하여, 어떠한 전해질 첨가제 사용 없이, 코인 리튬 셀을 제작하였다.
- [108] (비교예 2)
- [109] 실시예 2에서 사용한 바인더 대신에, 상용화된 PVdF(Kynar™ 761, Arkema사)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [110] 상기 실시예 2 및 비교예 2에서 제조한 리튬 셀을 이용하여 사이클 특성을 평가하였다. 구체적으로, 제조된 리튬 셀을 상온에서 2.5 내지 4.4 V의 구동전압 범위 내에서 0.2C/0.2C의 조건으로 충방전을 100회 실시하여 사이클 특성을 측정하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

- [111] 도 9에서 볼 수 있는 바와 같이, 과니켈 산화물 양극이 4.4V 고전압 충전전압 조건임에도 불구하고, 기존 상용 PVdF 바인더를 사용한 비교예 2의 급격한 성능퇴화와 대비해 본원발명에 따른 폴리이미드 공중합체를 바인더로 사용한 실시예 2의 경우 양극의 용량값이 약 203 mAh/g 및 100회 사이클에서 용량유지율이 79%에 이르는 충방전 사이클 성능이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다.
- [112] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [113] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

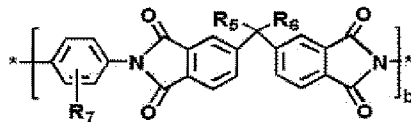
청구범위

[청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유한 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지 바인더.

[화학식 1]



[화학식 2]

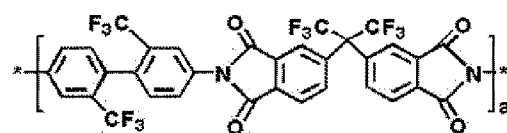


(상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 -H, -CH₃, F, 및 -F 중에서 선택되는 어느 하나의 작용기이며, R₇은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기이다. 또한, 상기 x는 1 내지 3의 정수이며, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

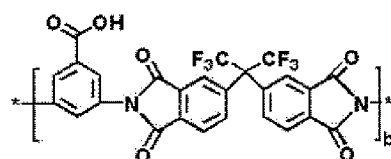
[청구항 2] 제 1항에 있어서,
상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)가 1 내지 10인 리튬이차전지 바인더.

[청구항 3] 제 2항에 있어서,
상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 리튬이차전지 바인더.

[화학식 3]



[화학식 4]

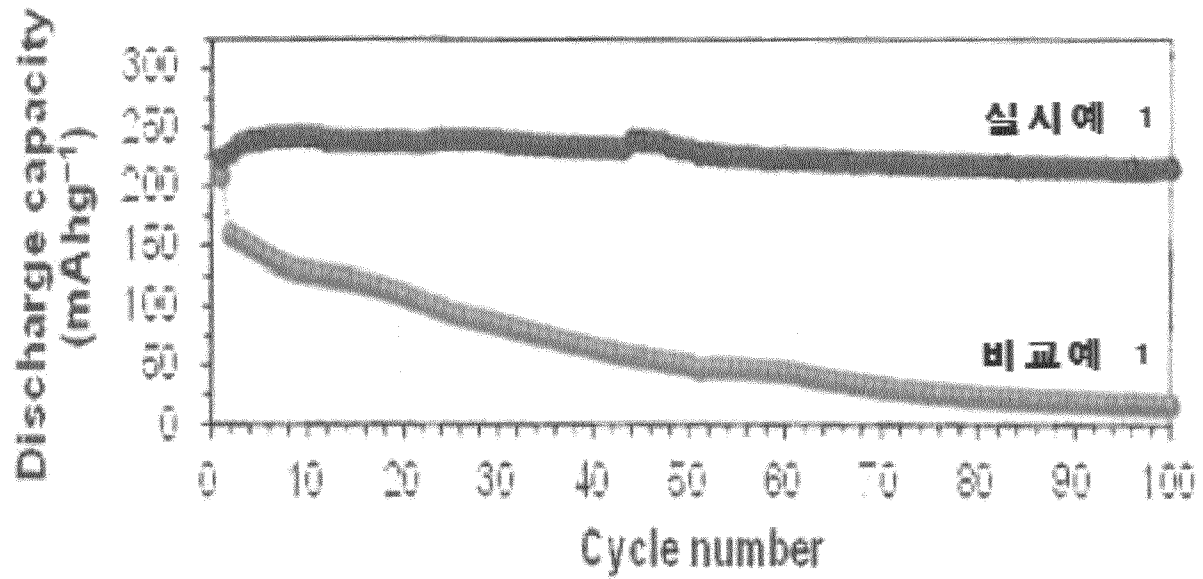


(상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

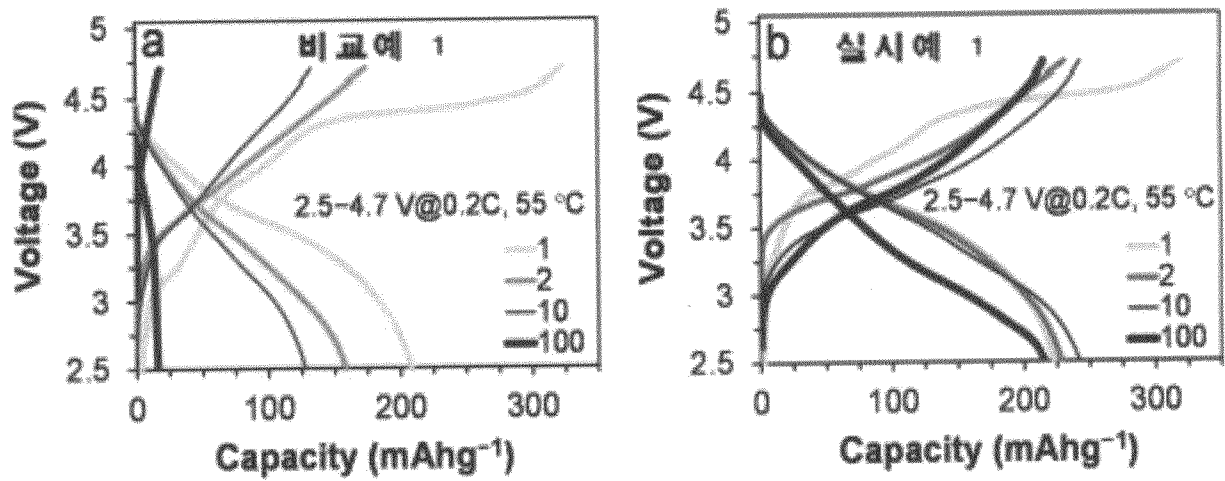
[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 g/mol인 리튬이차전지 바인더.

- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중에서 선택되는 어느 한 항의 리튬이차전지 양극용 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 바인더는 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량% 포함되는 리튬이차전지용 양극.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,
상기 양극 활물질은 LiCoO_2 , $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Al, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Cu, Zn, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합 중에서 선택되는 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.), $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{N}_b\text{O}_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 및 LiMPO_4 , (M= Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 리튬이차전지용 양극.
- [청구항 8] 제5항의 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 리튬이차전지는 충전 컷 오프 전압이 4.1V 내지 6.0V인 리튬이차전지.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 리튬이온전지는 작동 온도가 -60°C 내지 100°C인 리튬이차전지.
- [청구항 11] 제8항에 있어서,
상기 리튬이온전지는 리튬 금속, 리튬 합금, 코크스, 인조 흑연, 천연 흑연, 소프트카본, 하드카본, 유기 고분자 화합물 연소체, 탄소 섬유, 실리콘, 주석, 게르마늄, 실리콘, 주석 또는 게르마늄이 포함된 흑연, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 및 TiO_2 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 음극활물질을 함유하는 음극을 포함하는 리튬이차전지.

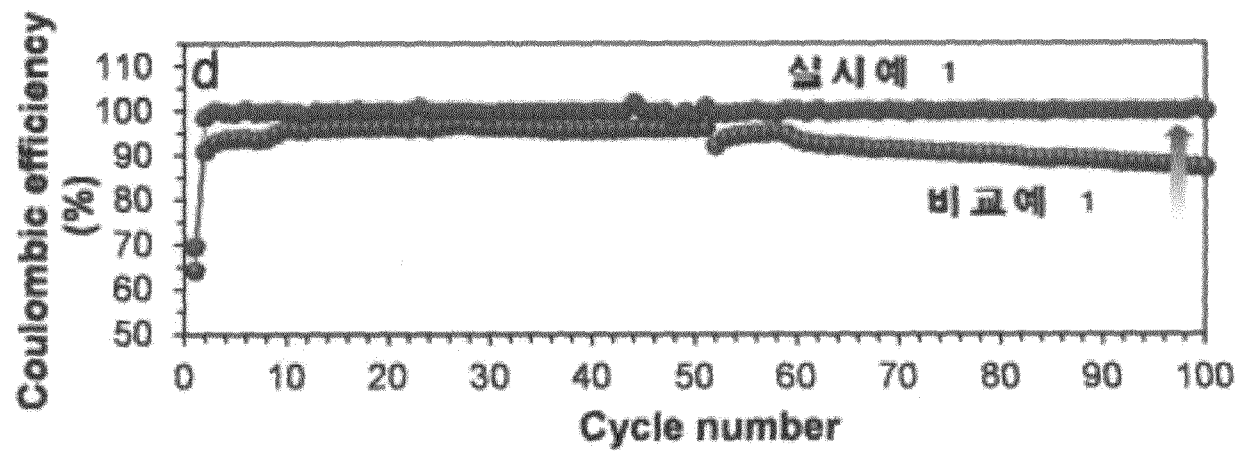
[도1]



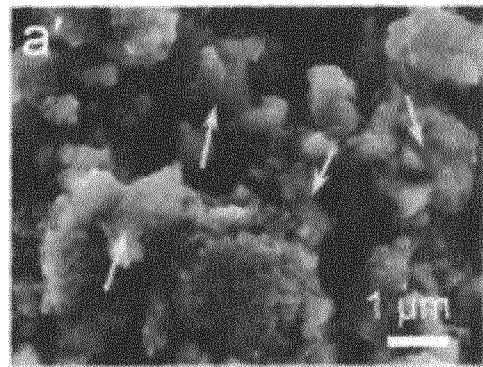
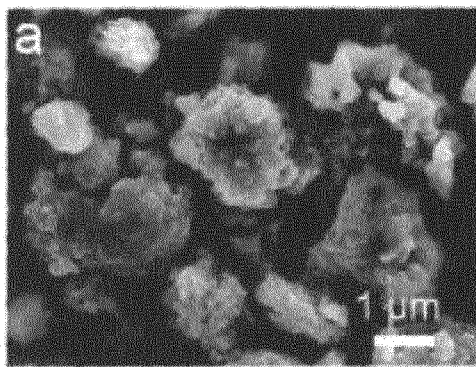
[도2]



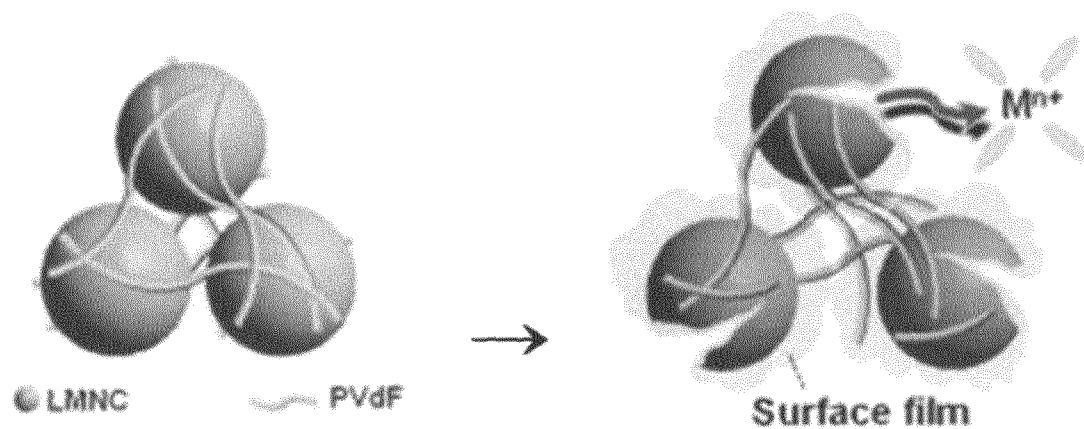
[도3]



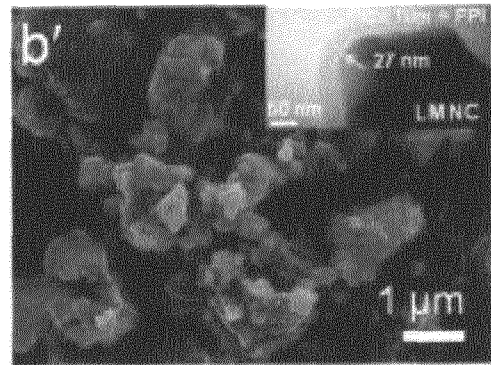
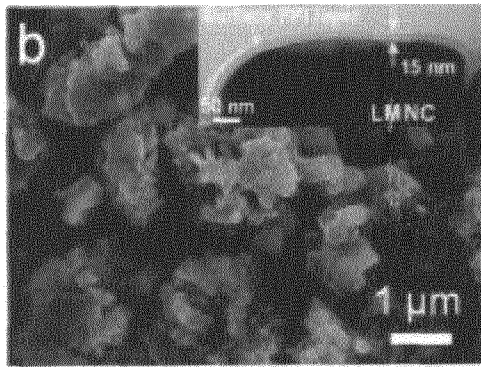
[도4]



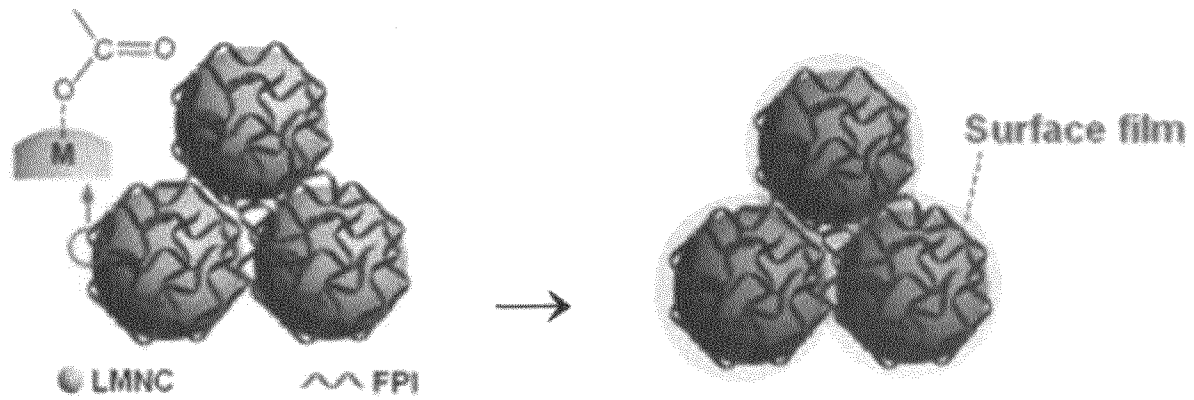
[도5]



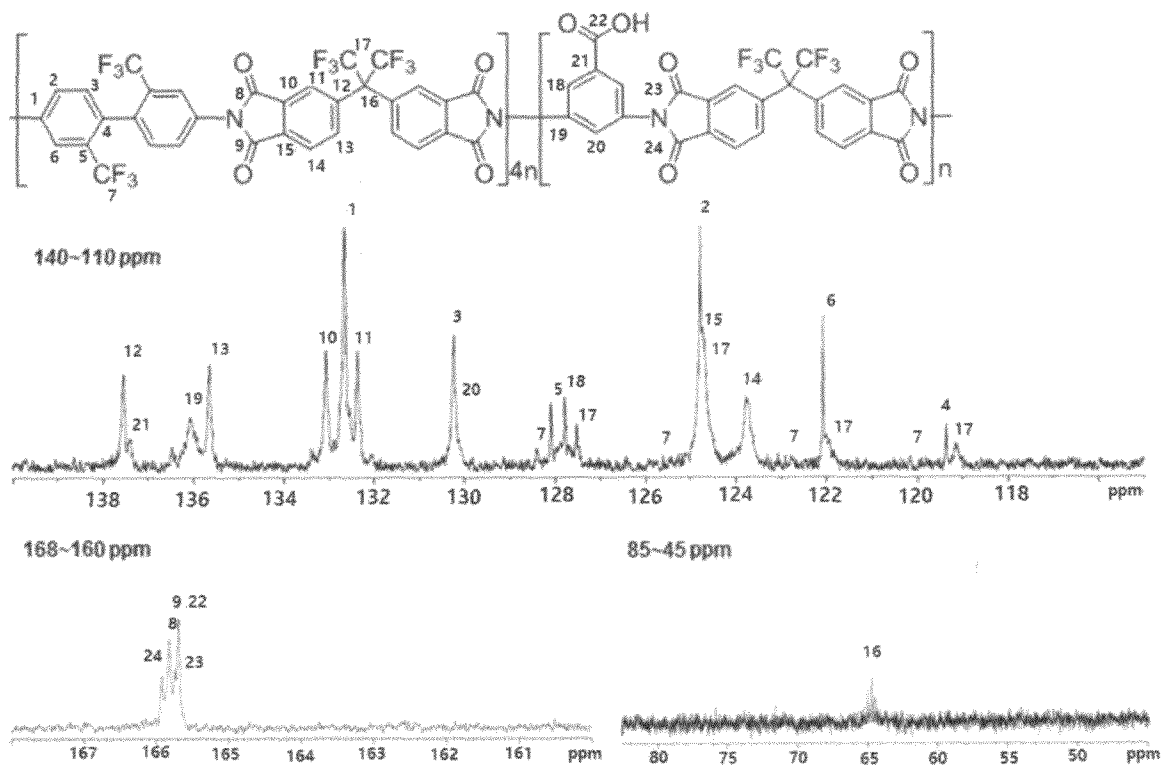
[도6]



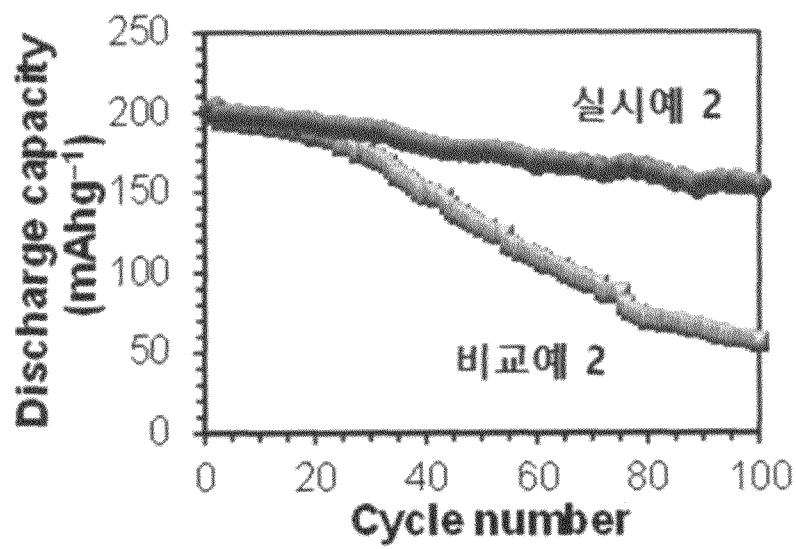
[도7]



[도 8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/000807

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(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 10/052; H01M 4/02; H01M 4/38; H01M 4/13

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: polyimide copolymer, lithium secondary battery, binder, anode, cathode, active material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2016-125718 A1 (PI R&D CO., LTD. et al.) 11 August 2016 See paragraphs [0015]-[0018], [0055], [0080], [0108].	1-11
Y	이지복 등. 아미노실록산이 그래프팅된 폴리(이미드실록산) 공중합체 제조와 필름 모폴로지 및 접착 특성 연구. 폴리머. 2013, vol. 37, no. 4, pages 547-552 (LEE, Ji Mok et al. Preparation of Aminosiloxane-grafted Poly(imidesiloxane) Copolymer and its Morphology and Adhesive Properties in Film. Polymer.) See page 548, formula 1; page 549, left column.	1-11
Y	전자신문. ETNEWS. 충남대 · 금오공대, 리튬이차전지용 고성능 바인더 소재 개발. publication date: 17 January 2018, non-official translation (Electronic Newspaper. ETNEWS. Chungnam National University · Kumoh National Institute of Technology, Developing High Performance Binder Materials for Lithium Secondary Battery). Retrieved from <URL: http://www.etnews.com/20180117000309 > See the entire document.	1-11
Y	KR 10-1323269 B1 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 30 October 2013 See claim 1; paragraphs [0004], [0008], [0044]-[0051].	1-11
A	JP 2008-034352 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 14 February 2008 See the entire document.	1-11



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

02 MAY 2019 (02.05.2019)

Date of mailing of the international search report

08 MAY 2019 (08.05.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, 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/KR2019/000807

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2016-125718 A1	11/08/2016	CN 107431207 A KR 10-2017-0113597 A TW 201636412 A TW 1616505 B US 2018-0034057 A1	01/12/2017 12/10/2017 16/10/2016 01/03/2018 01/02/2018
KR 10-1323269 B1	30/10/2013	None	
JP 2008-034352 A	14/02/2008	CN 101098026 A CN 101098026 B JP 5398962 B2 KR 10-2008-0002643 A US 2008-0124631 A1 US 8771873 B2	02/01/2008 25/04/2012 29/01/2014 04/01/2008 29/05/2008 08/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/62; H01M 10/052; H01M 4/02; H01M 4/38; H01M 4/13

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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 폴리이미드 공중합체, 리튬이차전지, 바인더, 양극, 음극, 활물질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WO 2016-125718 A1 (PI R&D CO., LTD. 등) 2016.08.11 단락 [0015]-[0018], [0055], [0080], [0108] 참조.	1-11
Y	이지목 등, "아미노실록산이 그래프팅된 폴리(이미드실록산) 공중합체 제조와 필름 모폴로지 및 점착 특성 연구", 폴리머. 2013, 제37권, 제4호, 페이지 547-552 페이지 548, 도식 1; 페이지 549, 좌측 컬럼 참조.	1-11
Y	전자신문, ETNEWS, "충남대·금오공대, 리튬이차전지용 고성능 바인더 소재 개발" , 발행일 2018.01.17, <URL: http://www.etnews.com/20180117000309 > 전체 문헌 참조.	1-11
Y	KR 10-1323269 B1 (한밭대학교 산학협력단) 2013.10.30 청구항 1; 단락 [0004], [0008], [0044]-[0051] 참조.	1-11
A	JP 2008-034352 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2008.02.14 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 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

2019년 05월 02일 (02.05.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 05월 08일 (08.05.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2016-125718 A1	2016/08/11	CN 107431207 A KR 10-2017-0113597 A TW 201636412 A TW I616505 B US 2018-0034057 A1	2017/12/01 2017/10/12 2016/10/16 2018/03/01 2018/02/01
KR 10-1323269 B1	2013/10/30	없음	
JP 2008-034352 A	2008/02/14	CN 101098026 A CN 101098026 B JP 5398962 B2 KR 10-2008-0002643 A US 2008-0124631 A1 US 8771873 B2	2008/01/02 2012/04/25 2014/01/29 2008/01/04 2008/05/29 2014/07/08