



- (51) 국제특허분류: **H01M 4/62** (2006.01) **C08F 20/10** (2006.01)  
**H01M 10/0525** (2010.01) **H01M 4/64** (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/004912
  - (22) 국제출원일: 2011년 7월 5일 (05.07.2011)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2010-0066091 2010년 7월 9일 (09.07.2010) KR
  - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 영등포구 여의도동 20번지, 150-721 Seoul (KR).
  - (72) 발명자; 겸
  - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **강민아 (KANG, MinAh)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산동 아너스빌 702호, 302-120 Daejeon (KR). **김영민 (KIM, Young-Min)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 삼천동 가람아파트 8동 1002호, 302-744 Daejeon (KR). **고창범 (KO, Chang Bum)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 월평동 활실타운아파트 103동 1209호, 302-280 Daejeon (KR). **김옥선 (KIM, Ok Sun)** [KR/KR]; 대전광역시 서구 둔산 1동 1380-1번지 아너스빌 1102호, 302-831 Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: **손창규 (SOHN, Chang Kyu)**; 서울특별시 강남구 역삼1동 642-16번지 성지하이츠 2차빌딩 1403호, 135-910 Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))



(54) Title: BINDER FOR SECONDARY BATTERY, HAVING EXCELLENT ADHESIVE FORCE

(54) 발명의 명칭 : 접착력이 우수한 이차전지용 바인더

(57) Abstract: The present invention provides a binder for a secondary battery, comprising polymer particles which are formed by polymerizing three or more types of monomers and have the average diameter of 0.3-0.7 μm. The binder has excellent adhesive force to a current collector of an electrode and supports an active material to basically improve the safety of an electrode, thereby enhancing the cycle characteristics of a secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 이차전지의 전극용 바인더로서, 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이 0.3 μm 내지 0.7 μm인 고분자 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더를 제공한다. 이러한 바인더는, 전극 집전체에 대한 밀착력 및 활물질의 지지력이 우수하여, 전극의 안전성을 근본적으로 향상시켜 전지의 사이클 특성이 우수한 이차전지를 제공한다.

## 명세서

### 접착력이 우수한 이차전지용 바인더

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지의 전극용 바인더에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이  $0.3 \mu\text{m}$  내지  $0.7 \mu\text{m}$ 인 고분자 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [3] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [4] 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [5] 또한, 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.
- [6] 종래 전형적인 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.
- [7] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져 나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.
- [8] 특히, 방전 용량을 높이기 위해, 이론적 방전 용량이  $372 \text{ mAh/g}$ 인 천연 흑연에

방전 용량이 큰 실리콘, 주석, 실리콘-주석 합금 등과 같은 재료를 복합하여 사용하는 경우, 충전 및 방전이 진행됨에 따라 재료의 부피 팽창이 현저히 증가하게 되고, 이로 인해 전극재로부터 음극재의 이탈이 발생하여, 결과적으로, 반복적인 사이클이 진행되면서 전지의 용량이 급격히 저하되는 문제점이 야기되었다.

- [9] 따라서, 강한 접착력으로 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이의 분리를 방지하고, 반복되는 충방전시 발생하는 전극 활물질의 부피 팽창을 제어하여 전극의 구조적 안정성 및 이로 인한 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 바인더 및 전극 재료에 대한 연구가 당업계에서 절실히 요구되고 있다.
- [10] 기존의 용매계 바인더인 폴리불화비닐리덴(PVdF)이 위와 같은 요구를 충족시키지 못함에 따라, 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber: SBR)를 수상에서 중합하여 유화 입자를 제조하고, 중성제 등과 혼합하여 사용하는 방법이 제시되었으며 현재 상업적으로도 사용되고 있다. 이러한 바인더의 경우, 환경 친화적이고 바인더 사용 함량을 줄여 전지 용량을 높일 수 있다는 장점이 있으나, 이 경우에도 고무 탄성에 의해 접착 지속력은 향상되지만 접착력 자체에서는 큰 효과를 보지 못하고 있다.
- [11] 따라서, 전지의 사이클 특성을 향상시키면서도 전극의 구조적 안정성을 도모하고, 접착력이 우수한 바인더 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [13] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이후 설명하는 바와 같은 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이  $0.3 \mu\text{m}$  내지  $0.7 \mu\text{m}$ 인 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 개발하기에 이르렀고, 이러한 바인더를 사용하는 경우, 높은 건조온도에서도 전극 집전체에 대한 밀착력 및 활물질의 지지력이 우수하여 전지의 사이클 특성 향상에 기여할 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

### 기술적 해결방법

- [14] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 바인더는 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이  $0.3 \mu\text{m}$  내지  $0.7 \mu\text{m}$ 인 고분자 입자를 포함하는 것으로 구성되어 있다.
- [15] 하나의 바람직한 예에서, 상기 3종 이상의 단량체들은 (가) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체와, (나) 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체, 및 (다) 불포화모노 카르본산계 단량체의 혼합물일 수 있다.

- [16] 이러한 구성에서, 상기 (가) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 바인더 전체 중량을 기준으로 15 내지 99 중량%로 포함되어 있고, 상기 (나)군 단량체는 1 내지 60 중량%이 포함되어 있으며, (다) 불포화모노 카르본산계 단량체는 1 내지 25 중량%로 포함되어 있는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, (가)(메타)아크릴산 에스테르계 단량체가 25 내지 90 중량%로 포함되어 있고, (나)군 단량체가 3 내지 55 중량%로 포함되어 있고, (다)군 단량체는 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 다만, 이러한 함량 범위는 각 단량체들의 특성과 요구되는 바인더 물성에 따라 적절히 변경될 수 있다.
- [17] (가)군 단량체인 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 및 히드록시프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [18] (나)군 단량체에 속하는 상기 아크릴레이트계 단량체는, 예를 들어, 메타아크릴록시 에틸에틸렌우레아,  $\beta$ -카르복시 에틸아크릴레이트, 알리파틱 모노아크릴레이트, 디프로필렌 디아크릴레이트, 디트리메틸로프로판 테트라아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 디펜타에리트리올 헥사아크릴레이트, 펜타에리트리올 트리아크릴레이트, 펜타에리트리올 테트라아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 라우릴 메타 아크릴레이트, 세틸 메타 아크릴레이트 및 스테아릴 메타 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [19] (나)군 단량체에 속하는 상기 비닐계 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌, 디비닐벤젠 또는 이들의 혼합물 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [20] (나)군 단량체에 속하는 상기 니트릴계 단량체는, 예를 들어, 숙시노니트릴, 세바코니트릴, 플루오르화니트릴, 염화니트릴, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [21] (다)군 단량체에 속하는 상기 불포화 모노카르본산계 단량체는 말레인산, 루마르산, 메타크릴산, 아크릴산, 글루타콘산, 이터콘산, 테트라하이드로프탈산, 코로톤산, 나딕산 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

- [22] 경우에 따라서는, (메타)아크릴아미드계 단량체가 더 포함될 수도 있으며, 이 경우, (메타)아크릴아미드계 단량체는 바인더 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [23] 본 발명의 바인더에는 상기 단량체 이외에 중합 첨가제로 분자량 조절제 및/또는 가교제를 추가로 더 포함할 수 있다.
- [24] 상기 분자량 조절제는 당업계에 공지되어 있는 것을 사용할 수 있으며, 상기 가교제는, 예를 들어, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 디에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 1,3-부타디올 디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올 디메타크릴레이트, 네오펜틸 글리콜 디메타크릴레이트, 트리 메틸롤 프로판트리메타크릴레이트, 트리 메틸롤 메탄 트리아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트(AMA), 트리아릴 이소시아누레이트(TAIC), 트리아릴 아민(TAA), 디아릴 아민(DAA), 폴리 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리 프로필렌 글리콜 디메타크릴레이트, 폴리 부틸렌 글리콜 디아크릴레이트 등이 사용된다.
- [25] 본 발명에 따른 바인더는, 유화 중합에 의해 제조할 수 있다. 중합 온도 및 중합 시간은 중합 방법이나 사용하는 중합 개시제의 종류 등에 따라 적절히 결정할 수 있으며, 예를 들어, 중합 온도는 약 50°C 내지 100°C 일 수 있고, 중합 시간은 약 1 내지 20 시간일 수 있다.
- [26] 이러한 유화 중합에 사용되는 유화제로는, 예를 들어, 올레인산, 스테아린산, 라우린산, 혼합 지방산의 소듐 또는 포타슘 염 등으로 대표되는 지방산 염 계통이나, 로진산 등의 일반적인 음이온성 유화제 등이 사용될 수 있고, 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시에틸렌노닐페닐 에테르 등의 비이온성 유화제 등을 사용할 수 있다.
- [27] 이차전지의 전극 제조를 위해서는 슬러리의 코팅 후 건조과정을 거치게 되는데, 수계 바인더의 경우 물을 증발시키게 되므로, 쉽게 건조시키기 어렵다. 또한 수분은 전지에 있어서 안정성을 저해하는 큰 요소이므로 슬러리를 완전히 건조시키는 공정이 중요하다. 높은 온도에서 건조시킬수록, 공정 시간을 단축시키고 건조도 빨리 이루어지지만, 바인더 역시 코팅 표면으로 많이 이동하게 된다. 따라서, 접착력이 현저히 떨어지게 되어 건조온도를 쉽게 올리기 어려운 실정이다.
- [28] 반면에, 본 발명에 따른 바인더는 일반적인 중합 고분자 입자의 평균 입경보다 큰 입경의 고분자 입자를 포함하고 있어, 상기 큰 입경으로 인해 건조 후 고분자 입자가 집전체 쪽에 상대적으로 많이 존재하게 되고, 이로 인해 집전체에 대한 밀착력을 향상시킬 수 있다. 하지만, 입경이 너무 크면 도전성 등의 전지의 성능에 악영향을 줄 수 있으므로, 상기 정의한 바와 같이 0.3  $\mu\text{m}$  내지 0.7  $\mu\text{m}$ 의 입경 범위이고, 바람직하게는 0.4  $\mu\text{m}$  내지 0.6  $\mu\text{m}$ 이며, 더욱 바람직하게는 0.4  $\mu\text{m}$  내지 0.5  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 일반적인 유화 중합에서 중합체의 평균 입경이 0.1  $\mu\text{m}$  내지 0.3  $\mu\text{m}$ 임을 고려할 때, 본 발명에 따른 바인더에서 고분자 입자의 크기는

상당히 큰 입경임을 알 수 있다.

- [29] 이러한 고분자 입자의 평균 입경은, 예를 들어, 앞서 설명한 바와 같은 유화제의 종류를 변경하거나, 유화제의 양을 변경하거나, 두 단계에 걸쳐 중합을 하는 것 등의 다양한 방법으로 조절이 가능하며, 이는 유화중합 분야의 당업자에 의해 충분히 재현 가능하다.
- [30] 본 발명에 있어서, 상기 바인더에는 점도 조절제 및 충전제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 물질이 더 포함되어 있는 것이 바람직하다. 상기 점도 조절제 및 충전제에 대해서는 이후에서 더욱 상세히 설명한다.
- [31] 본 발명은 또한, 상기 바인더 및 리튬을 흡장/방출할 수 있는 전극 활물질을 포함하는 이차전지의 전극용 합체를 제공한다.
- [32] 상기 바인더는 전극 합체의 중량을 기준으로 예를 들어 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위에서 포함될 수 있다.
- [33] 상기 이차전지의 전극용 합체는 도전재를 추가로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 도전재에 대해서는 이후에서 더욱 상세히 설명한다.
- [34] 상기 전극 활물질의 바람직한 예로는 리튬 전이금속 산화물 분말 또는 탄소 분말인 것을 들 수 있다.
- [35] 본 발명은 또한, 상기 전극용 합체가 집전체에 도포되어 구성되는 이차전지용 전극을 제공한다.
- [36] 상기 전극은 전극용 합체를 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 전극을 제조할 수 있다. 상기 이차전지용 전극은 양극일 수도 있고, 음극일 수도 있다.
- [37] 양극은 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재, 바인더 등의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전재, 바인더 등의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조된다. 경우에 따라서는, 음극에 도전재가 포함되지 않을 수도 있다.
- [38] 상기 전극에서 전극 활물질은 전기화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 전극의 종류에 따라 양극 활물질과 음극 활물질이 존재한다.
- [39] 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식  $\text{LiNi}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$  (여기서,  $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}, \text{Cr}, \text{Zn}$  또는  $\text{Ga}$  이고 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함,  $0.01 \leq y \leq 0.7$  임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물;  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$  등과 같이  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Co}_{1-(b+c+d)}\text{M}_d\text{O}_{(2-e)}\text{A}_e$  (여기서,  $-0.5 \leq z \leq 0.5$ ,  $0.1 \leq b \leq 0.8$ ,  $0.1 \leq c \leq 0.8$ ,  $0 \leq d \leq 0.2$ ,  $0 \leq e \leq 0.2$ ,  $b+c+d < 1$  임,  $\text{M} = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Cr}, \text{Ti}, \text{Si}$  또는  $\text{Y}$  이고,  $\text{A} = \text{F}, \text{P}$  또는  $\text{Cl}$  임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합산화물; 화학식  $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-y}\text{M}'_y\text{PO}_{4-z}\text{X}_z$  (여기서,  $\text{M} =$  전이금속, 바람직하게는  $\text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}$  또는  $\text{Ni}$  이고,  $\text{M}' = \text{Al}, \text{Mg}$  또는  $\text{Ti}$  이고,  $\text{X} = \text{F}, \text{S}$  또는  $\text{N}$  이며,  $-0.5 \leq x \leq +0.5$ ,  $0 \leq y \leq 0.5$ ,  $0 \leq z \leq 0.1$  임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로

한정되는 것은 아니다.

- [40] 음극 활물질로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 활물질, 규소계 활물질, 주석계 활물질, 또는 규소-탄소계 활물질이 더욱 바람직하며, 이들은 단독으로 또는 둘 이상의 조합으로 사용될 수도 있다.
- [41] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 0.01 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 나노튜브나 풀러렌 등의 탄소 유도체, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [42] 상기 전극에서 집전체는 활물질의 전기화학적 반응에서 전자의 이동이 일어나는 부위로서, 전극의 종류에 따라 양극 집전체와 음극 집전체가 존재한다.
- [43] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [44] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [45] 이들 집전체들은 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [46] 전극 활물질, 도전재, 바인더 등의 혼합물(전극 합제)에는 점도 조절제 및 충전제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질이 더 포함될 수도 있다.
- [47] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리아크릴산 등이 있지만, 이들만으로 한정되는

것은 아니다.

- [48] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 보조성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [49] 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [50] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 전극 외에도 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질을 더 포함하는 것으로 구성되어 있다.
- [51] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 결합할 수도 있다.
- [52] 상기 리튬 함유 비수계 전해액은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.
- [53] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [54] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [55] 경우에 따라서는 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수도 있다.
- [56] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [57] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li<sub>3</sub>N, LiI, Li<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Li<sub>2</sub>S-SiS<sub>2</sub> 등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [58] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를

들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N, N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FEC(Fluoro-Ethylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

- [59] 본 발명에 따른 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.
- [60] 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 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.

### 유리한 효과

- [61] 이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 바인더는 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이  $0.3 \mu\text{m}$  내지  $0.7 \mu\text{m}$ 인 고분자 입자를 포함하고 있어서, 고온 건조시에도 전극 집전체에 대한 밀착력과 활물질의 지지력이 우수하여 전지의 사이클 특성 향상에 기여할 수 있다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [62] 이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[63]

[64] [실시예 1]

- [65] 단량체로서 부틸아크릴레이트 (70 g)와 스티렌 (20 g), 아크릴산 (10 g) 및, 유화제로서 폴리옥시에틸렌글리콜과 소듐 라우릴 설페이트를, 중합개시제로서 포타슘설페이트가 포함되어 있는 물에 첨가하고, 이들을 혼합하여,  $70^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 약 10 시간 동안 중합하였다. 상기와 같은 중합을 통해 단량체들이 중합된 평균 입경  $0.3 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다. 고분자의 평균 입경은 두 유화제의 양을 조절하여 조절할 수 있는 바, 두 유화제의 양을 증가시킬수록 입경이 작아지고, 양을 줄일수록 입경이

커진다.

[66]

[67] [실시예 2]

[68] 유화제의 양을 줄여서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.4 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[69]

[70] [실시예 3]

[71] 유화제의 양을 줄여서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.5 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[72]

[73] [실시예 4]

[74] 유화제의 양을 줄여서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.6 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[75]

[76] [실시예 5]

[77] 단량체로서 아크릴아미드 (1 g)을 추가한 것을 제외하고, 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.3 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[78]

[79] [실시예 6]

[80] 단량체로서 스티렌 대신 아크릴로니트릴을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.3 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[81]

[82] [비교예 1]

[83] 유화제의 양을 늘려서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.1 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[84]

[85] [비교예 2]

[86] 유화제의 양을 늘려서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.2 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[87]

[88] [비교예 3]

[89] 유화제의 양을 늘려서 실시예 6의 방법으로 평균 입경  $0.2 \mu\text{m}$ 의 고분자 입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[90]

[91] [비교예 4]

[92] 유화제의 양을 대폭 줄여서 실시예 1의 방법으로 평균 입경  $0.8 \mu\text{m}$ 의 고분자

입자를 포함하는 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[93]

[94] [실험예] 접착력 시험

[95] 우선, 상기 실시예 1 내지 6의 바인더와 비교예 1 내지 4에 따른 바인더를 각각, 음극 활물질, 도전제, 증점제, 바인더의 비율이 95 : 1 : 1 : 3의 비율이 되도록 첨가하여 슬러리를 만든 후, 상기 슬러리를 Cu 호일 위에 코팅하여 전극을 제조하였고, 각각 90°C, 120°C에서 건조하였다.

[96] 제조된 전극을 일정 두께로 프레스하고 일정한 간격으로 잘라 슬라이드 글라스에 고정시킨 후, 집전체를 벗겨 내면서 180도 벗김 강도를 측정하여 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 평가는 5개 이상의 벗김 강도를 측정하여 평균값으로 정하였다.

[97] [표 1]

[98]

	접착력 (gf/cm)	
	90°C 건조	1200°C 건조
실시예 1	28	25
실시예 2	32	27
실시예 3	34	29
실시예 4	30	25
실시예 5	30	27
실시예 6	31	26
비교예 1	19	15
비교예 2	23	17
비교예 3	20	17
비교예 4	21	20

[99] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6의 바인더를 사용한 전극들은 비교예 1 및 4에 따른 전극들에 비해 월등히 높은 접착력을 발휘함을 할 수 있다. 특히 비교예 2와 실시예 1 및 비교예 3과 실시예 6을 비교하였을 때, 평균 입경이 0.3  $\mu\text{m}$  보다 클 경우, 접착력이 급격히 증가함을 알 수 있다. 또한, 90°C 보다는 120°C에서 입경에 따른 접착력 변화가 더욱 큼을 알 수 있는데, 이는, 평균 입경이 0.3  $\mu\text{m}$  보다 큰 경우가 0.3  $\mu\text{m}$  보다 작은 경우에 비해 건조 과정에서 바인더의 이동 현상이 현저히 적어지고 온도가 높을수록 그 효과가 커지기 때문이다. 이는, 바인더의 비표면적에 의한 접착력 상승 효과보다 바인더의 이동 현상에 의한 접착력 감소 효과가 상대적으로 크기 때문인 것으로 보인다.

[100] 반면에, 비교예 4의 경우처럼 평균 입경이 크에도 불구하고 접착력이 낮은 것은, 바인더의 평균 입경이  $0.8 \mu\text{m}$ 인 경우, 바인더 이동 현상은 줄지만, 바인더의 비표면적이 극히 작아져서 활물질과의 접촉면이 감소하여 접착력 감소 효과가 매우 크게 작용했기 때문이다.

[101]

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

## 청구범위

- [1] 이차전지의 전극용 바인더로서, 3종 이상의 단량체들이 중합되고, 중합된 입자의 평균 입경이  $0.3 \mu\text{m}$  내지  $0.7 \mu\text{m}$ 인 고분자 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [2] 제 1 항에 있어서, 상기 중합된 입자의 평균 입경이  $0.4 \mu\text{m}$  내지  $0.6 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [3] 제 1 항에 있어서, 상기 중합된 입자의 평균 입경이  $0.4 \mu\text{m}$  내지  $0.5 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [4] 제 1 항에 있어서, 상기 3종 이상의 단량체들은 (가) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체와, (나) 아크릴레이트계 단량체, 비닐계 단량체 및 니트릴계 단량체로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체, 및 (다) 불포화 모노카르본산계 단량체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [5] 제 4 항에 있어서, 상기 (가) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 바인더 전체 중량을 기준으로 15 내지 99 중량%로 포함되어 있고, 상기 (나) 단량체는 1 내지 60 중량%로 포함되어 있으며, (다) 불포화 모노카르본산 단량체는 1 내지 25 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [6] 제 4 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, 및 히드록시프로필 메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [7] 제 4 항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체는 메타아크릴록시 에틸에틸렌우레아,  $\beta$ -카르복시 에틸아크릴레이트, 알리파틱 모노아크릴레이트, 디프로필렌 디아크릴레이트, 디트리메틸로프로판 테트라아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 디펜타에리트리올 헥사아크릴레이트, 펜타에리트리올 트리아크릴레이트, 펜타에리트리올 테트라아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 세릴 아크릴레이트, 스테아릴

- 아크릴레이트, 라우릴 메타 아크릴레이트, 세틸 메타 아크릴레이트 및 스테아릴 메타 아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [8] 제 4 항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌,  $\beta$ -메틸스티렌, p-t-부틸스티렌 및 디비닐벤젠으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [9] 제 4 항에 있어서, 상기 니트릴계 단량체는 숙시노니트릴, 세바코니트릴, 플루오르화니트릴, 염화니트릴, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [10] 제 4 항에 있어서, 상기 불포화 모노카르본산계 단량체는 말레인산, 푸마르산, 메타크릴산, 아크릴산, 글루타콘산, 이터콘산, 테트라하이드로프탈산, 코로톤산, 이소크로톤산 및 나딕산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [11] 제 1 항에 있어서, 상기 바인더에는 점도 조절제 및 충전제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 물질이 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.
- [12] 제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 하나에 따른 이차전지의 전극용 바인더와, 리튬을 흡장/방출할 수 있는 전극 활물질을 포함하는 이차전지의 전극용 합제.
- [13] 제 12 항에 있어서, 상기 전극 활물질은 리튬 전이금속 산화물 분말 또는 탄소 분말인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.
- [14] 제 12 항에 따른 이차전지의 전극용 합제가 집전체에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [15] 제 14 항에 있어서, 상기 전극 집전체는 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가지며 표면에 미세한 요철이 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.
- [16] 제 15 항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.