(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0004607
(43) 공개일자 2016년01월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-0083134
(22) 출원일자 2014년07월03일
심사청구일자 2015년07월16일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김혁수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
구대근
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

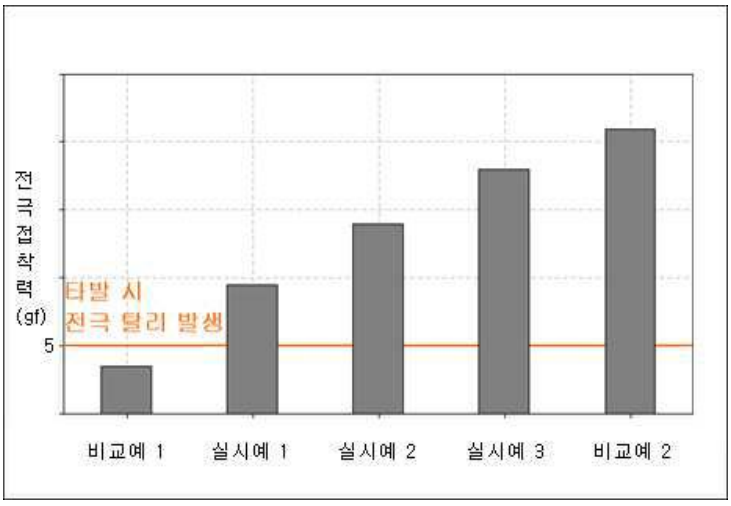
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 양극 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 포함하고, 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

허준우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

유덕현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

남상봉

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

이향목

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

안창범

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 포함하고,

상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 바인더 및 증점제의 중량비, r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$인 양극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는 α,β-불포화 니트릴 단량체 및 아크릴계 비닐 단량체를 포함하는 양극.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 α,β-불포화 니트릴 단량체는 아크릴릭니트릴, 메타크릴로니트릴, α-클로르아크릴로니트릴, 및 α-에틸아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 양극.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 α,β-불포화 니트릴 단량체는 아크릴릭니트릴을 포함하는 양극.

청구항 6

청구항 3에 있어서,

상기 아크릴계 비닐 단량체는 메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레아트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레아트, 스테아릴아크릴레이트, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, 말레산, 푸마르산, 및 아타콘산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 양극.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 아크릴계 비닐 단량체는 2-에틸헥실아크릴레이트 및 아크릴산을 포함하는 양극.

청구항 8

청구항 3에 있어서,

상기 바인더는 α,β-불포화 니트릴 단량체 0.1 내지 40 중량% 및 아크릴계 비닐 단량체는 60 내지 99.9 중량%를 포함하는 양극.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 α,β-불포화 니트릴 단량체는 0.1 내지 30 중량%를 포함하는 양극.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 아크릴계 비닐 단량체는 60 내지 90 중량%를 포함하는 양극.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 증점제는 카르복시메틸셀룰로오스, 메일셀룰로오스, 폴리아크릴산, 및 폴리에틸렌옥사이드로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함하는 양극.

청구항 12

청구항 1에 있어서,

상기 증점제의 분자량(MW)은 500,000 내지 1,000,000 인 양극.

청구항 13

양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 혼합하는 단계; 및

상기 양극활물질, 바인더, 및 증점제의 혼합물을 양극집전체에 도포한 후 건조하는 단계;를 포함하고,

상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함하는 청구항 1의 양극 제조방법.

청구항 14

청구항 14에 있어서,

상기 바인더 및 증점제의 중량비 r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$인 양극 제조방법.

청구항 15

청구항 1의 양극을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다. 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.

[0003] 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.

[0004] 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.

[0005] 종래 전형적인 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 음극과 양극의 활물질 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.

[0006] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 음극과 양극의 부피변화에 의해 활물질간 또는 활물질과 집전체 사이가 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다.

[0007] 한편, 용매로 물을 사용하는 수계 양극의 경우, 건조 후 양극의 수분(H_2O)을 낮추기 위해 수분(H_2O) 흡착성이 높은 SBR계 바인더와 증점제의 함량을 최대한 낮추어야 하나, 너무 낮을 경우 양극의 집전체가 박리되는 문제점이 있다. 이러한 경우, 증점제의 함량이 높으면 슬러리의 고형분이 낮아져 건조가 어려우며, 슬러리의 점도가 증가하여 코팅의 어려움이 있고, 증점제의 함량이 낮을 경우, 슬러리의 점도가 낮아져 균일하게 코팅하기 어려운 문제점이 있다.

[0008] 또한, 바인더의 함량이 높으면 양극 건조 후 높은 잔류수분(H_2O)으로 인한 부분으로 전지의 저항이 상승하고 바인더의 함량이 낮으면 집전체에서 박리되는 문제점이 있다.

[0009] 따라서, 접착력이 강하면서 이차전지의 제조공정 및 이차전지의 성능에 영향을 미치지 않는 바인더에 대한 연구가 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 국내 등록특허 제 10-0354948 호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 실시예는 상기와 같은 문제점을 해결하고자 한 것으로, 양극활물질간 또는 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 해결하고자 하는 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 포함하고, 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극을 제공한다.

[0013] 본 발명의 다른 일 실시예에 있어서, 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 혼합하는 단계, 및 상기 양극활물질, 바인더, 및 증점제의 혼합물을 양극집전체에 도포하는 단계를 포함하고, 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 있어서, 상기 양극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함함으로써, 상기 양극의 잔류수분(H_2O)의 함량을 최소화하고, 상기 양극활물질간 또는 상기 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 양극을 제공할 수 있다.

[0016] 나아가, 상기 양극을 포함하는 이차전지의 내부에 잔류수분(H_2O)의 함량이 최소화될 수 있고, 이차전지 내의 잔류수분(H_2O)으로 인한 가스발생이 최소화될 수 있으며, 가스발생으로 인한 폭발 위험성이 감소할 수 있다. 이에 따라 이차전지의 안정성 및 수명특성이 향상될 수 있다.

[0017] 또한, 이차전지 제조 후 충방전 과정에서의 부반응이 감소하여 이차전지의 용량유지율 등 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1는 본 발명의 일 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 접착력 비교 그래프이다.

도 2는 비교예 1에 따른 양극이 박리된 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 저항 비교 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 이차전지 용량유지율의 비교 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 포함하고, 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극에 관한 것이다.

[0021] 상기 양극은 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함함으로써, 상기 양극의 잔류수분(H_2O)의 함량을 최소화하고, 상기 양극활물질간 또는 상기 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 양극을 제공할 수 있다.

[0022] 나아가, 상기 양극을 포함하는 이차전지의 내부에 잔류수분(H_2O)의 함량이 최소화될 수 있고, 이차전지 내의 잔류수분(H_2O)으로 인한 가스발생이 최소화될 수 있으며, 가스발생으로 인한 폭발 위험성이 감소할 수 있다. 이에 따라 이차전지의 안정성 및 수명특성이 향상될 수 있다.

[0023] 또한, 이차전지 제조 후 충방전 과정에서의 부반응이 감소하여 이차전지의 용량유지율 등 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0024] 상기 이차전지의 충방전 과정에서의 부반응은 음극에 포함된 수분(H_2O)이 전해질에 녹아있는 염 중 플루오르 성분과 반응하여 불산을 형성하고, 형성된 불산은 양극 활물질을 녹이는 등의 표면 반응을 야기시켜 이차전지 성능을 감소시킬 수 있다.

[0025] 상기 양극은 수계양극일 수 있으며, 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 포함할 수 있다. 상기 양극활물질의 대표적인 예로는 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+y}Mn_{2-y}O_4$ (여기서, y 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, y = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-y}M_yO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, y = 0.01 ~ 0.1임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0026] 상기 도전재는 당해 이차전지에 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, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0027] 상기 바인더는 수계 바인더일 수 있으며, 상기 양극활물질 입자와 상기 도전재 입자들의 결합 및 상기 입자들과 양극집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 바인더는 α,β-불포화 니트릴 단량체 및 아크릴계 비닐 단량체를 포함할 수 있다.

[0028] 상기 α,β-불포화 니트릴 단량체는 아크릴릭니트릴(Acrylic nitrile), 메타크릴로니트릴(Methacrylo nitrile), α-클로르아크릴로니트릴(α-Chloroacrylo nitrile), 및 α-에틸아크릴로니트릴(α-Ethylacrylo nitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 아크릴릭니트릴(Acrylic nitrile)을 포함할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 바인더는 상기 α,β-불포화 니트릴 단량체를 0.1 내지 40 중량%로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 α,β-불포화 니트릴 단량체는 0.1 내지 30 중량%를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 수계 바인더로 물에 고무 입자가 분산된 형태로 존재할 수 있다. 따라서, 상기 α,β-불포화 니트릴 단량체가 0.1 중량% 미만일 경우, 상기 고무 입자를 구성할 수 없고 바인더의 기능을 할 수 없을 수 있다. α,β-불포화 니트릴 단량체가 40 중량% 초과일 경우, 상대적으로 아크릴계 비닐 단량체의 함량이 줄어들어 바인더의 접착력이 감소할 수 있다.

[0030] 상기 아크릴계 비닐 단량체는 메타크릴레이트(Methacrylrate), 에틸아크릴레이트(Ethylacrylate), n-프로필아크릴레이트(n-Propylacrylate), 이소프로필아크릴레이트(Isopropylacrylate), n-부틸아크릴레이트(n-Butylacrylate), 펜틸아크릴레이트(Pentylacrylate), 헥실아크릴레이트(Hexylacrylate), 헵틸아크릴레이트(Heptylacrylate), 옥틸아크릴레아트(Octylacrylate), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-Ethylhexylacrylate), 노닐아크릴레이트(Nonylacrylate), 데실아크릴레이트(Decylacrylate), 라우릴아크릴레이트(Raurylacrylate), n-테트라데실아크릴레아트(n-tetradecylacrylate), 스테아릴아크릴레이트(Stearyacrylate), 아크릴산(Acrylic acid), 메타크릴산(Metacrylic acid), 크로톤산(Crotonic acid), 2-에틸아크릴산(2-Ethylacrylate), 이소크로톤산(Isocrotonic acid), 말레산(Maleic acid), 푸마르산(Fumaric acid), 및 이타콘산(Itaconic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있고, 바람직하게는 2-에틸헥실아크릴레이트(2-Ethylhexylacrylate) 및 아크릴산(Acrylic acid)을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 아크릴산(Acrylic acid)은 겔화(gelation)를 방지하기 위해 소량으로 첨가될 수 있다.

[0032] 또한, 상기 바인더는 상기 아크릴계 비닐 단량체를 60 내지 99.9 중량%를 포함할 수 있고, 바람직하게는 60 내지 90 중량%를 포함할 수 있다. 상기 아크릴계 비닐 단량체가 60 중량% 미만일 경우, 바인더의 접착력이 감소할 수 있으며, 99.9 중량% 초과일 경우, 상대적으로 α,β-불포화 니트릴 단량체의 함량이 줄어들어 바인더 내의 고무 입자를 구성할 수 없고 바인더의 기능을 할 수 없을 수 있다.

[0033] 상기 증점제는 상기 양극활물질 입자와 상기 도전재 입자들의 결합 및 상기 입자들과 양극집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 상기 증점제는 수계 증점제일 수 있다.

[0034] 상기 증점제는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC), 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 하이드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose) 등의 셀룰로오스계 폴리머 및 이들의 암모늄염 그리고 알칼리 금속염;(변성) 폴리(메트)아크릴산 및 이들의 암모늄염 그리고 알칼리 금속 염;(변성)폴리비닐알코올, 아크릴산 또는 아크릴산염과 비닐알코올의 공중합체, 무수 말레산(Maleic anhydride) 또는 말레산(Maleic acid) 혹은 푸마르산(Fumaric acid)과 비닐알코올(Vinyl alcohol)의 공중합체 등의 폴리비닐알코올류;폴리에틸렌글리콜(Polyethylene glycol), 폴리에틸렌옥사이드(Polyethlene oxid), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrolidon), 변성 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 산화 녹말, 인산 녹말, 카세인, 각종 변성 전분 등을 들 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC), 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 및 폴리에틸렌옥사이드(Polyethlene oxid)일 수 있다. 더욱 바람직하게는 카르복시메틸셀룰로오스스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC)일 수 있다.

[0035] 상기 증점제의 분자량(MW)은 500,000 내지 1,000,000일 수 있다.

[0036] 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함할 수 있다. 상기 바인더 및 증점제가 2 중량% 미만일 경우, 상기 양극활물질 입자와 상기 도전재 입자들의 결합력 및 상기 입자들과 양극집전체에 대한 결합력이 약해질 수 있고, 상기 입자들과 양극집전체가 박리될 수 있다. 상기 바인더 및 증점제가 5 중량% 초과일 경우, 양극 건조 후에도 잔류수분(H_2O)의 함량이 높아 이차전지의 저항이 상승할 수 있으며, 이차전지의 용량 및 사이클 성능이 감소할 수 있다. 또한, 슬러리 고형분이 상대적으로 낮아져 건조가 어려울 수 있으며, 슬러리의 점도가 증가하여 코팅이 어려울 수 있는 등 공정상의 어려움이 있을 수 있다.

[0037] 또한, 상기 바인더 및 증점제의 중량비, r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$일 수 있다. 상기 r(바인더/증점제)이 2 미만일 경우, 상기 양극활물질 입자와 상기 도전재 입자들의 결합력 및 상기 입자들과 양극집전체에 대한 결합력이 약해질 수 있고, 상기 입자들과 양극집전체가 박리될 수 있다. r(바인더/증점제)이 3 초과일 경우, 양극 건조 후에도 잔류수분(H_2O)의 함량이 높아 이차전지의 저항이 상승할 수 있으며, 이차전지의 용량 및 사이클 성능이 감소할 수 있다. 또한, 슬러리 고형분이 상대적으로 낮아져 건조가 어려울 수 있으며, 슬러리의 점도가 증가하여 코팅이 어려울 수 있는 등 공정상의 어려움이 있을 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 상기 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하고, 상기 바인더 및 증점제를 중량비 r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$의 범위로 포함함으로써, 상기 양극의 잔류수분(H_2O)의 함량을 최소화하고, 상기 양극활물질간 또는 상기 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 양극을 제공할 수 있다.

[0039] 나아가, 상기 양극을 포함하는 이차전지의 내부에 잔류수분(H_2O)의 함량이 최소화될 수 있고, 이차전지 내의 잔류수분(H_2O)으로 인한 가스발생이 최소화될 수 있으며, 가스발생으로 인한 폭발 위험성이 감소할 수 있다. 이에 따라 이차전지의 안정성 및 수명특성이 향상될 수 있다.

[0040] 또한, 이차전지 제조 후 충방전 과정에서의 부반응이 감소하여 이차전지의 용량유지율 등 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0041] 상기 이차전지의 충방전 과정에서의 부반응은 음극에 포함된 수분(H_2O)이 전해질에 녹아있는 염 중 플루오르 성분과 반응하여 불산을 형성하고, 형성된 불산은 양극 활물질을 녹이는 등의 표면 반응을 야기시켜 이차전지 성능을 감소시킬 수 있다.

[0042] 본 발명의 다른 일 실시예는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 용매에 혼합하는 단계, 및 상기 양극활물질, 바인더, 및 증점제의 혼합물을 양극집전체에 도포한 후 건조하는 단계;를 포함하고, 상기 바인더 및 증점제는 양극활물질의 총량에 있어서 2 내지 5 중량%로 포함하는 양극 제조방법을 제공한다.

[0043] 상기 양극은 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제를 용매에 혼합한 후, 상기 혼합물을 양극집전체에 도포한 후 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[0044] 상기 용매는 양극활물질, 도전재, 바인더, 및 증점제의 혼합을 가능하게 할 수 있으며, 상기 용매는 수계 용매일 수 있다. 상기 수계 용매는 물뿐만 아니라, 이소프로필알코올(Isopropyl alcohol), 메틸알코올(Methyl

alcohol), 에틸알코올(Ethyl alcohol), 및 t-부틸알코올(t-Butyl alcohol) 등의 알코올류와 N-메틸 피롤리돈(N-Methyl pyrrolidone) 등의 환상 아미드류 등의 첨가제를 물에 대해 40 중량% 이하로 혼합한 용매가 사용될 수 있다.

[0045] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 이차전지에 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. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 상기 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하고, 상기 바인더 및 증점제를 중량비 r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$의 범위로 포함함으로써, 상기 양극의 잔류수분(H_2O)의 함량을 최소화하고, 상기 양극활물질간 또는 상기 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 양극을 제공할 수 있다.

[0047] 나아가, 상기 양극을 포함하는 이차전지의 내부에 잔류수분(H_2O)의 함량이 최소화될 수 있고, 이차전지 내의 잔류수분(H_2O)으로 인한 가스발생이 최소화될 수 있으며, 가스발생으로 인한 폭발 위험성이 감소할 수 있다. 이에 따라 이차전지의 안정성 및 수명특성이 향상될 수 있다.

[0048] 또한, 이차전지 제조 후 충방전 과정에서의 부반응이 감소하여 이차전지의 용량유지율 등 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0049] 본 발명의 또 다른 일 실시예는 상기 양극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0050] 상기 이차전지는 일반적으로 양극과 음극이 분리막에 의해 개재된 상태에서 적층되어 있는 전극조립체와 리튬염 함유 비수전해질을 포함하는 것으로 구성되어 있다.

[0051] 상기 양극은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 음극이다.

[0052] 상기 음극은 음극활물질, 도전재, 및 바인더를 용매에 첨가하여 슬러리 형태로 제조한 후, 상기 슬러리를 음극 집전체에 도포한 후 건조하여 음극을 제조할 수 있다.

[0053] 상기 음극활물질의 대표적인 예로는 흑연계 탄소, 난흑연화 탄소 등 비정질계 탄소, 정질계 탄소 등을 들 수 있고, 기타 $LixWO_2(0 \leq x \leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 통상적으로 사용하는 음극활물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0054] 상기 도전재는 당해 이차전지에 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,

파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0055] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0056] 상기 음극집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 이차전지에 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. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0057] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 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 겸할 수도 있다.

[0058] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다. 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0059] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_4SiO_4-LiI-LiOH, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_2 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0060] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO4, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0061] 또한, 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 있다.

[0062] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위

한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0063] [실시예 1]

[0064] 1. 양극의 제조

[0065] 아크릴릭나이트릴 20 중량%, 2-에틸헥실아크릴레이트 75 중량% 및 아크릴산 5 중량%를 혼합하여 바인더를 제조하였다.

[0066] 양극 활물질로서 $LiCoO_2$ 95.5 중량%, 및 Super-P(도전재) 1.5 중량%, 바인더 2 중량% 및 CMC 1 중량% (r=2)를 물과 에탄올의 혼합 용매에 첨가하여 양극슬러리를 제조한 후, 알루미늄 호일 상에 코팅하고, 건조한 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[0067] 2. 음극의 제조

[0068] 인조 흑연 96 중량%, CMC 2 중량% 및 SBR계 바인더 2 중량%를 물과 에탄올의 혼합 용매에 첨가하여 음극슬러리를 제조한 후, 상기 음극슬러리를 구리(Cu) 호일 상에 코팅하고, 건조한 후 압연하여 음극을 제조하였다.

[0069] 3. 이차전지의 제조

[0070] 상기 제조된 음극과 양극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후, 상기 전해액을 주입하여 이차전지를 제조하였다.

[0071] 상기 전해액으로는 1M $LiPF_6$ 함유 EC/EMC계 용액을 사용하였다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 실시예 1에서 바인더 2.143 중량% 및 CMC 0.857 중량% (r=2.5)를 첨가하여 이차전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0074] [실시예 3]

[0075] 실시예 1에서 바인더 2.25 중량% 및 CMC 0.75 중량% (r=3)를 첨가하여 이차전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0076] [비교예 1]

[0077] 실시예 1에서 바인더 1.8 중량% 및 CMC 1.2 중량%로 혼합(r=1.5)하여 이차전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0078] [비교예 2]

[0079] 실시예 1에서 바인더 2.334 중량% 및 CMC 0.666 중량%로 혼합(r=3.5)하여 이차전지를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0080] [실험예]

[0081] 1. 양극의 접착력 측정

[0082] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교에 2에서 제조된 양극의 접착력을 측정하기 위해, 전극타발기(15㎝ ×

1㎝)를 이용하여 전극의 위, 아래, 옆면의 오른쪽, 가운데, 왼쪽의 위치를 타발하였다.

[0083] 또한, 타발된 전극을 양면테이프가 붙어있는 유리에 접착시켜 샘플을 제작하였다.

[0084] UTM Gripper에 상기 제작된 샘플을 장착한 후 접착력을 측정하였다.

[0085] 상기 방법으로 측정한 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 접착력을 비교한 그래프를 도 1에 나타내었다.

[0086] 2. 양극의 저항 측정

[0087] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교에 2에서 제조된 양극의 저항을 측정하기 위해, 전극타발기(5㎝ × 5㎝)를 이용하여 10개의 전극을 타발하였다. 타발된 전극 10개를 홀더에 놓은 후, 전극저항 측정기를 이용하여 인가압력을 상승시켰다.

[0088] 인가압력이 60㎏ 이상이되면 전극저항이 측정된다.

[0089] 상기 방법으로 측정한 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 저항을 비교한 그래프를 도 3에 나타내었다.

[0090] 3. 전지의 용량 측정

[0091] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 비교에 2에서 제조된 이차전지의 용량을 측정하기 위해,

[0092] 45℃에서 첫번째 사이클은 1C-Rate 4.2V까지 충전한 후, 30분간 방치한 다음 1C-Rete 2.5V까지 방전하여 초기 방전 용량을 측정하였다.

[0093] 상기 방법으로 측정한 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 이차전지 용량유지율의 비교 그래프를 도 4에 나타내었다.

[0094] 도 1는 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 접착력을 비교한 그래프이고, 도 2는 비교예 1에 따른 양극이 박리된 사진이다.

[0095] 도 3은 일 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 양극의 저항을 비교한 그래프이다.

[0096] 도 4는 본 발명의 일 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2의 바인더/증점제의 중량비(r)에 따른 이차전지 용량유지율의 비교 그래프이다.

[0097] 도 1 내지 3에 나타난 바와 같이, r=1.5인 비교예 1은 바인더의 함량이 너무 낮아 양극의 접착력이 약해 양극에서의 탈리가 발생하고, r=3.5인 비교예 2는 바인더의 함량이 너무 높아 양극 건조 후에도 잔류수분(H_2O) 함량이 높고, 잔류수분(H_2O)으로 인한 부반응으로 인해 저항이 높아져 사이클 성능을 저하시킨다. 그러나, 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하고, 상기 바인더 및 증점제를 $2 \leq r \leq 3$의 범위로 포함하는 실시예 1 내지 3은 양극의 접착력이 우수하여 양극에서 탈리가 발생하지 않고, 저항도 낮아 사이클 성능도 우수한 것을 알 수 있다.

[0098] 또한, 도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3이 비교예 1 및 2에 비하여 전지의 용량 유지율이 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

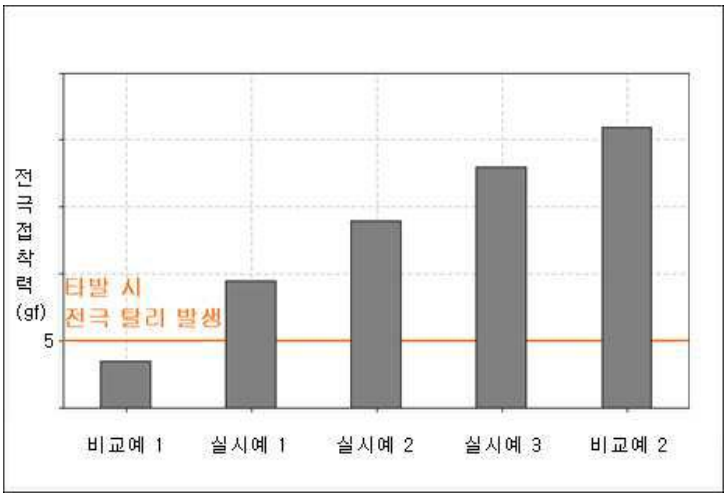
[0099] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 상기 바인더 및 증점제를 양극활물질의 총량을 기준으로 2 내지 5 중량%로 포함하고, 상기 바인더 및 증점제를 중량비 r(바인더/증점제)은 $2 \leq r \leq 3$의 범위로 포함함으로써, 상기 양극의 잔류수분(H_2O)의 함량을 최소화하고, 상기 양극활물질간 또는 상기 양극활물질과 양극집전체 사이의 접착력이 우수한 것을 확인하였다.

[0100] 나아가, 상기 양극을 포함하는 이차전지의 내부에 잔류수분(H_2O)의 함량이 최소화될 수 있고, 이차전지 내의 잔류수분(H_2O)으로 인한 가스발생이 최소화될 수 있으며, 가스발생으로 인한 폭발 위험성이 감소할 수 있다. 이에 따라 이차전지의 안정성 및 수명특성이 향상될 수 있으며, 이차전지의 충방전 과정에서 부반응이 감소하여 이차전지의 용량유지율 등 이차전지의 성능이 향상되었음을 확인하였다.

[0101] 이상으로 본 발명의 기술적 사상을 예시하기 위한 바람직한 실시예와 관련하여 설명하였지만, 본 발명은 이와 같이 설명된 그대로의 구성 및 작용에만 국한되는 것은 아니며, 기술적 사상의 범주를 일탈함 없이 본 발명에 대해 다수의 적절한 변형 및 수정이 가능함을 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자들은 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 그러한 모든 적절한 변형 및 수정과 균등물들도 본 발명의 범위에 속하는 것으로 간주되어야 할 것이다.

도면

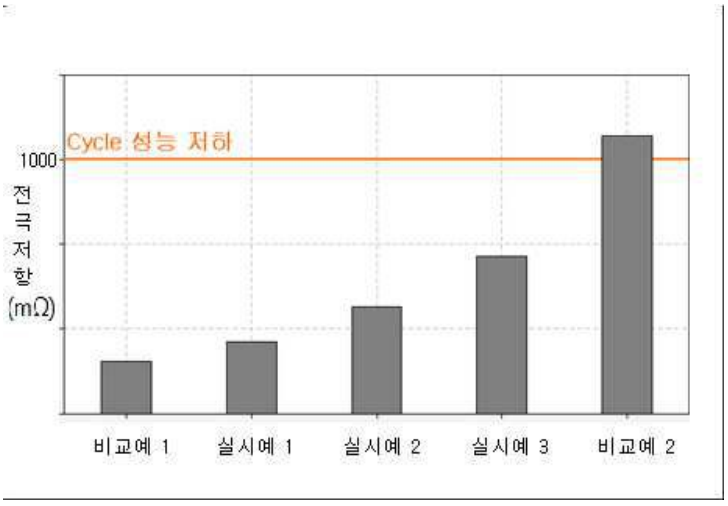
도면1



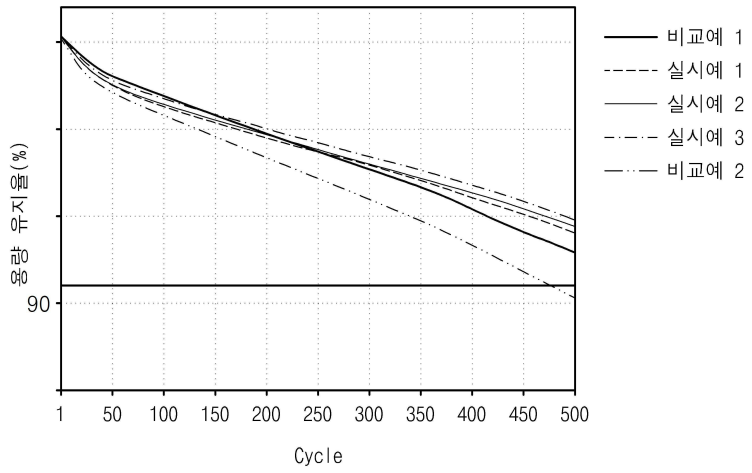
도면2



도면3


Cycle 성능 저하
1000
전극저항(mΩ)
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 2

도면4


용량 유지율(%)
90
1
50
100
150
200
250
300
350
400
450
500
Cycle
비교예 1
실시예 1
실시예 2
실시예 3
비교예 2