

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 6월 16일 (16.06.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/124716 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/018288
- (22) 국제출원일: 2021년 12월 3일 (03.12.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2020-0169836 2020년 12월 7일 (07.12.2020) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 최정현 (CHOI, Jung Hyun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 권승욱 (KWON, Seung Uk); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김연갑 (KIM, Yeon Gap); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 구교선 (KOO, Kyo Seon); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김기준 (KIM, Ki Jun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로

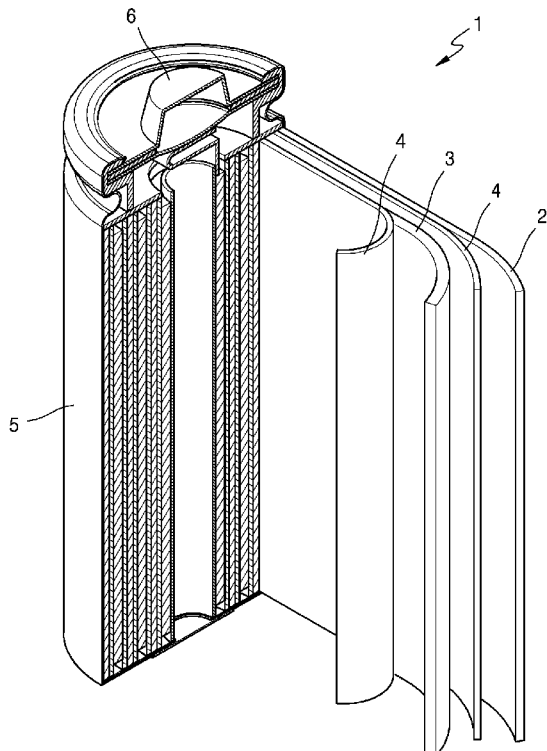
150-20, Gyeonggi-do (KR). 김호 (KIM, Ho); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 아리카와유우야 (ARIKAWA, Yuuya); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 전성호 (JEON, Seong Ho); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 한성수 (HAN, Sung Soo); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 리앤모특허법인 (Y.P.LEE, MOCK & PARTNERS); 06292 서울시 강남구 언주로 30길 13 대림아크로텔 12층, 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, IT, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 음극 및 이를 포함하는 리튬전지



(57) Abstract: Provided are: a negative electrode comprising a negative electrode current collector and a negative electrode active material layer disposed on the negative electrode current collector; and a lithium battery including the negative electrode, wherein the negative electrode active material layer includes a negative electrode active material and a composite conductive material, the composite conductive material includes a core and a coating layer, the core includes a carbon-based conductive material, and the coating layer includes an ion-conductive polymer.

(57) 요약서: 음극집전체; 및 상기 음극집전체 상에 배치되는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극활물질; 및 복합 도전재를 포함하며, 상기 복합 도전재는 코어 및 코팅층을 포함하며, 상기 코어가 탄소계 도전재를 포함하며, 상기 코팅층이 이온 도전성 고분자를 포함하는, 음극 및 이를 포함하는 리튬전지가 제시된다.



(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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 음극 및 이를 포함하는 리튬전지

기술분야

- [1] 음극 및 이를 포함하는 리튬전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬전지는 고전압 및 고에너지 밀도를 가짐에 의하여 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차(HEV, PHEV)는 과량의 전기를 사용할 수 있으며, 장시간 사용되어야 한다. 이러한 용도에 부합하는 리튬전지를 구현하기 위하여 증가된 방전용량과 우수한 수명 특성을 가지는 음극활물질이 요구된다. 탄소계 음극활물질은 다공성이며 충방전 시의 부피 변화가 적고 전기화학적으로 안정하다. 탄소계 음극활물질은 탄소의 다공성 구조로 인해 단위 에너지 밀도가 낮다. 예를 들어, 결정성이 높은 흑연의 이론적인 용량은 LiC_6 조성에서 372mAh/g 이다. 금속계 음극활물질은 탄소계 음극활물질에 비하여 에너지 밀도가 높다. 금속계 음극활물질은 예를 들어, Si, Sn, Al 등이다. 금속계 음극활물질은 충방전시 높은 부피 변화로 인하여 열화되기 쉽고, 결과적으로 수명 특성이 부진하다. 금속계 음극활물질의 충방전 시 부피 변화 및 이에 의한 열화를 억제함에 의하여 향상된 수명특성을 가지는 리튬전지가 요구된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [3] 이온 도전성 고분자를 포함하는 코팅층을 포함하는 복합 도전재를 포함하는 음극을 제공하는 것이다.
- [4] 다른 한 측면은, 상술한 음극을 채용함에 의하여 향상된 수명 특성을 가지는 리튬전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [5] 한 측면에 따라,
- [6] 음극집전체; 및 상기 음극집전체 상에 배치되는 음극 활물질층을 포함하고,
- [7] 상기 음극 활물질층은 음극활물질; 및 복합 도전재를 포함하며,
- [8] 상기 복합 도전재는 코어 및 코팅층을 포함하며,
- [9] 상기 코어가 탄소계 도전재를 포함하며, 상기 코팅층이 이온 도전성 고분자를 포함하는, 음극이 제공된다.
- [10] 다른 한 측면에 따라,
- [11] 양극; 상기에 따른 음극; 및
- [12] 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

발명의 효과

- [13] 한 측면에 따르면, 복합 도전재가 탄소계 도전재를 포함하는 코어 및 이온 도전성 고분자를 포함하는 코팅층을 포함함에 의하여 금속계 음극활물질을

포함하는 음극의 부피 변화가 억제되고, 결과적으로 이러한 음극을 포함하는 리튬전지의 에너지 밀도와 수명특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 예시적인 구현예에 따른 리튬전지의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [15] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [16] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이하에서 사용되는 "/"는 상황에 따라 "및"으로 해석될 수도 있고 "또는"으로 해석될 수도 있다.
- [17] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [18] 본 명세서에서 입자의 "입경"은 입자가 구형인 경우 평균 직경을 나타내며 입자가 비구형인 경우에는 평균 장축 길이를 나타낸다. 입자의 입경은 입자 크기 분석기(particle size analyzer(PSA))를 이용하여 측정할 수 있다. 입자의 "입경"은 예를 들어 평균 입경이다. 평균 입경은, 예를 들어 메디안 입자 직경(D50)이다. 메디안 입자 직경(D50)은 예를 들어 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 50% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다. 예를 들면, D10은 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 10% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다. 예를 들면, D90은 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 90% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다.
- [19] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 음극 및 이를 포함하는 리튬전지에 대하여

더욱 상세히 설명한다.

- [20] 일구현예에 따른 음극은, 음극집전체; 및 상기 음극집전체 상에 배치되는 음극 활물질층을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극활물질; 및 복합 도전재를 포함하며, 상기 복합 도전재가 코어 및 코팅층을 포함하며, 상기 코어가 탄소계 도전재를 포함하며, 상기 코팅층이 이온 도전성 고분자를 포함함에 의하여, 상기 복합 도전재에 의해 리튬 이온 전도 경로를 보다 효과적으로 제공할 수 있다. 결과적으로 복합 도전재를 포함하는 음극을 포함하는 리튬전지는 음극 활물질층의 팽창 및 수축에 의한 수명 열화를 방지한다.
- [21] 상기 코팅층에 포함된 이온 도전성 고분자를 따라 리튬 이온이 이동할 수 있다. 결과적으로, 상기 복합 도전재의 상기 코팅층에 포함된 이온 도전성 고분자에 의해 리튬 이온 전도 경로가 효과적으로 제공되어, 리튬 이온 전도도가 향상될 수 있다. 또한, 상기 이온 도전성 고분자는 상기 복합 도전재 표면의 제타 전위(eV)를 강화시킬 수 있다. 결과적으로, 강화된 제타 전위로 인해 상기 복합 도전재의 분산성이 향상될 수 있다.
- [22] 복합 도전재의 메디안 입자 직경(D50)은 예를 들어 0.01 μm 내지 0.05 μm , 0.015 내지 0.05 μm , 0.02 μm 내지 0.05 μm , 0.01 μm 내지 0.045 μm , 0.01 μm 내지 0.04 μm , 0.015 μm 내지 0.045 μm , 0.02 μm 내지 0.04 μm 일 수 있다. 복합 도전재가 이러한 범위의 메디안 입자 직경(D50)을 가짐에 의하여 보다 효과적으로 리튬 이온 전도 경로가 제공될 수 있어, 음극을 포함하는 리튬 전지의 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다. 복합 도전재의 메디안 입자 직경(D50)이 지나치게 낮으면 리튬 이온 전도 경로가 효과적으로 제공되지 않을 수 있으며, 복합 도전재의 메디안 입자 직경(D50)이 지나치게 높으면 복합 도전재의 분산성이 저하될 수 있다.
- [23] 복합 도전재의 D90 - D10 값은 예를 들어 1.0 μm 이하, 0.95 μm 이하, 0.9 μm 이하, 0.85 μm 이하, 0.8 μm 이하 또는 0.75 μm 이하일 수 있다. 복합 도전재의 D90 - D10 값이 이러한 범위를 가짐에 의하여, 복합 도전재의 입자 크기가 균일할 수 있다. 결과적으로, 음극 활물질층 내에 균일한 크기를 갖는 복합 도전재가 분산됨에 따라, 음극 활물질의 탈리에 따른 리튬 이온의 전도성 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 복합 도전재의 D90 - D10 값이 지나치게 높은 경우 복합 도전재의 입자 균일성이 저하되어, 복합 도전재의 입자 크기가 지나치게 작은 영역에서는 음극 활물질의 탈리를 효과적으로 억제하기 어려울 수 있다. 복합 도전재의 D90 - D10은, 예를 들어 0.1 μm 이상, 0.15 μm 이상, 0.2 μm 이상, 0.25 μm 이상, 0.3 μm 이상 또는 0.35 μm 이상일 수 있다.
- [24] 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)은 pH 5 이상에서 -10mV 내지 -200mV, -20mV 내지 -200mV, -30mV 내지 -200mV, -40mV 내지 -200mV, -50mV 내지 -200mV, -62mV 내지 -200mV, -10mV 내지 -180mV, -10mV 내지 -160mV, -10mV 내지 -140mV, -10mV 내지 -120mV 또는 -10mV 내지 -100mV일 수 있다. 보다 바람직하게는 제타 포텐셜(zeta potential)은 pH 5 이상에서 -62mV 내지 -100mV, -60 mV 내지 -100 mV, -58 mV 내지 -100 mV, -56 mV 내지 -100 mV, -62

mV 내지 -98 mV, -62 mV 내지 -96 mV, -62 mV 내지 -94 mV, -62 mV 내지 -92 mV, -62 mV 내지 -90 mV 또는 -56 mV 내지 -90 mV일 수 있다. 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)이 이러한 범위를 가짐에 의하여, 복합 도전재의 안전성 및 분산성이 더욱 향상될 수 있다. 결과적으로, 음극 활물질 층 내에 복합 도전재가 균일하게 분포되어 리튬 이온 전도 경로를 보다 효과적으로 제공할 수 있다. 제타 포텐셜은 예를 들어 Marlvern Panalytical 사의 Zetasizer Nano ZS로 측정될 수 있다.

- [25] 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential) 값의 절대값이 지나치게 낮은 경우 복합 도전재가 서로 응집되어, 복합 도전재가 음극 활물질 층 내에 균일하게 분포되지 못할 수 있다. 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential) 값의 절대값이 지나치게 큰 경우 복합 도전재가 서로 응집되지 않고, 분산됨에 따라 복합 도전재의 입자 크기가 감소될 수 있으며, 결과적으로 복합 도전재의 입자 크기가 감소하여 음극 활물질이 탈리됨에 따른 이온 전도성 저하를 효과적으로 억제하지 못할 수 있다.
- [26] 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)은 상기 복합 도전재의 표면 전하 값으로부터 측정될 수 있다. 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)은 예를 들어 복합 도전재의 코팅층에 포함된 이온 도전성 고분자의 계면 전하를 중화하기 위하여, 복합 도전재의 계면 상에 분포하는 이온 확산층의 전하 측정함으로써 측정될 수 있다. 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)은 코어의 중심으로부터 코팅층 방향을 따라, 이온 확산층이 시작되는 지점의 전하에서 이온 확산층이 끝나는 지점의 전하의 차이 값으로부터 계산될 수 있다.
- [27] 코어는 탄소계 도전재를 포함할 수 있다. 코어는 예를 들어, 탄소계 나노구조체를 포함할 수 있다. 탄소계 나노구조체는 예를 들어, 카본 블랙(carbon black), 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼네이스 블랙(furnace black), 램프 블랙(lamp black), 서머 블랙(thermal black), 풀러렌(Fullerene), 탄소 나노 와이어(Carbon nanowire), 탄소 나노 파이버(Carbon nanofiber), 탄소 나노 시트(Carbon nanosheet), 탄소 나노 벨트(Carbon nanobelt), 및 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube), 그래핀(graphene) 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 코어가 상기 탄소계 나노구조체를 포함함에 의하여 복합 도전재에 의한 리튬 이온의 전도성이 더욱 향상될 수 있다.
- [28] 이온 도전성 고분자는 예를 들어 음극이 전해질과 접촉 시에 전해질 내부로 스웰링(swelling) 되거나 또는 전해질에 의하여 스웰링(swelling) 됨에 의하여 리튬 이온의 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [29] 이온 도전성 고분자는 예를 들어 25°C 에서 1×10^{-7} 내지 1×10^{-1} S/cm, 1×10^{-6} 내지 1×10^{-1} S/cm, 1×10^{-5} 내지 1×10^{-1} S/cm, 또는 1×10^{-4} 내지 1×10^{-1} S/cm의 이온전도도를 가질 수 있다.
- [30] 이온 도전성 고분자가 이러한 범위의 이온 전도도를 가지는 경우, 코어에

탄소계 도전재를 포함하고, 코팅층이 상기 이온 도전성 고분자를 포함하는 복합 도전재에 의해, 전지 구동에 요구되는 리튬을 충분히 공급할 수 있는 리튬 이온 전도 경로 및 전자를 충분히 공급할 수 있는 전자 전도 경로를 음극에 동시에 제공할 수 있다. 따라서, 리튬 이온 전도 경로 및 전자 전도 경로를 동시에 제공하는 상기 음극에 의해 리튬전지의 사이클 특성이 향상될 수 있다.

- [31] 이온 도전성 고분자는 예를 들어, 폴리스티렌술포네이트(PSS), 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP, polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 폴리플루오린화비닐(PVF, Polyvinyl Fluoride), 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, poly(methylmethacrylate), 폴리에틸렌옥사이드(PEO, polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 폴리피롤(PPY), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아닐린, 및 폴리아세틸렌 중에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [32] 폴리비닐리덴 플로라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP)의 25°C에서 이온전도도는 예를 들어 1×10^{-3} S/cm 이상이고, 폴리플루오린화비닐(PVF)의 25°C에서 이온전도도는 예를 들어 2×10^{-4} S/cm 이상이고, 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF)의 25°C에서 이온전도도는 예를 들어 5.3×10^{-4} S/cm 이상이고, 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)의 25°C에서 이온전도도는 예를 들어 2.1×10^{-5} S/cm 이상이고, 폴리에틸렌옥사이드(PEO)의 25°C에서 이온전도도는 예를 들어 4.2×10^{-5} S/cm 이상이다.
- [33] 이온 도전성 고분자는 예를 들어 치환기로 극성 작용기를 포함할 수 있다. 이온 도전성 고분자가 극성 작용기를 포함함에 의하여 리튬 이온의 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [34] 이온 도전성 고분자는 극성 작용기로서, 설포네이트기, 플루오르기, 에테르기 및 수산화기 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 이온 도전성 고분자가 극성 작용기로 설포네이트기, 플루오르기, 에테르기 및 수산화기 중 적어도 하나를 포함하는 경우 리튬 이온이 상기 극성 작용기를 따라 전도될 수 있다. 결과적으로, 이온 도전성 고분자에 포함된 극성 작용기로 인하여 음극 활물질층의 리튬 이온 도전성이 더욱 향상될 수 있다.
- [35] 극성 작용기를 포함하는 이온 도전성 고분자는 예를 들어, 나피온(Nafion), 아퀴비온 (Aquivion), 플레미온 (Flemion), 고어 (Gore), 에이씨플렉스 (Aciplex), 모간 에이디피(Morgane ADP), 설포네이티드 폴리(에테르에테르케톤)(sulfonated poly(ether ether ketone), SPEEK), 설포네이티드 폴리(아릴렌에테르케톤케톤)(sulfonated poly(arylene ether ketone ketone sulfone), SPAEKKS), 설포네이티드 폴리(아릴에테르케톤)(sulfonated poly(aryl ether ketone, SPAEK),

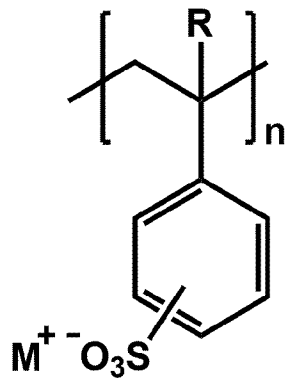
폴리[비스(벤즈이마다조벤즈이소퀴놀리논)(poly[bis(benzimidazobenzisoquinolines)], SPBIBI), 폴리스티렌 설퍼네이트(Poly(styrene sulfonate), PSS), 리튬 9,10-디페닐아틀라센-2-설퍼네이트(lithium 9,10-diphenylanthracene-2-sulfonate, DPASLi⁺)등일 수 있다.

[36] 상기 극성 작용기는 예를 들어 알콕시기, 아민기, 에스테르기, 카보네이트기, 카보닐기, 케토기, 에폭시기, 알킬티오기, 설퍼닐기 및 인산기 중에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.

[37] 이온 도전성 고분자는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 중합체를 포함할 수 있다.

[38] [화학식 1]

[39]

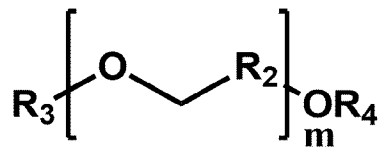


[40] 상기 식에서, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, n은 2이상의 정수이고, M⁺는 H⁺ 또는 알칼리금속 양이온이다.

[41] 상기 알칼리금속 양이온은 예를 들어 Na⁺, K⁺ 또는 Li⁺이다. 상기 설퍼네이트기는 예를 들어, 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 결합될 수 있다. 상기 설퍼네이트기는 예를 들어, 파라(para) 위치에 결합될 수 있다.

[42] [화학식 2]

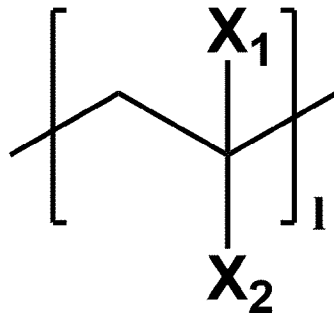
[43]



[44] 상기 식에서, R₂는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R₃ 및 R₄는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m은 2 이상의 정수일 수 있다.

[45] [화학식 3]

[46]

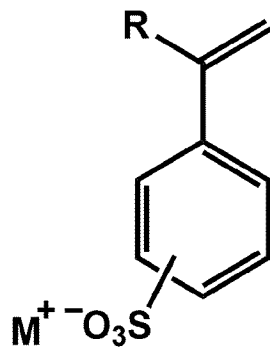


[47] 상기 식에서, X_1 및 X_2 는 수소원자 또는 플루오르 원자이고, X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 플루오르 원자이고, 1은 2 이상의 정수일 수 있다.

[48] 상기 이온 도전성 고분자는 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 단량체의 중합생성물일 수 있다.

[49] [화학식 4]

[50]

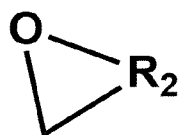


[51] 상기 식에서, R은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, M^+ 는 H^+ 또는 알칼리금속 양이온이다.

[52] 상기 알칼리금속 양이온은 예를 들어 Na^+ , K^+ 또는 Li^+ 이다. 상기 설포네이트기는 예를 들어, 오쏘(ortho), 메타(meta) 또는 파라(para) 위치에 결합될 수 있다. 상기 설포네이트기는 예를 들어, 파라(para) 위치에 결합될 수 있다.

[53] [화학식 5]

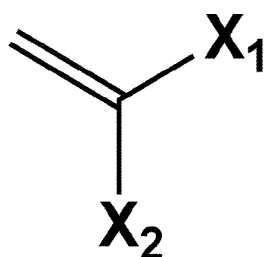
[54]



[55] 상기 식에서, R_2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기일 수 있다.

[56] [화학식 6]

[57]



- [58] 상기 식에서, X_1 및 X_2 는 수소원자 또는 플루오르 원자이고, X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 플루오르 원자일 수 있다.
- [59] 이온 도전성 고분자가 포함하는 전체 반복단위에서 예를 들어 상기 화학식 2로 표시되는 단량체의 함량은 예를 들어 60 mol% 이상, 65 mol% 이상, 70 mol% 이상, 75 mol% 이상, 80 mol% 이상, 85 mol% 이상, 90 mol% 이상 또는 95 mol% 이상일 수 있다. 이온 도전성 고분자가 포함하는 전체 반복단위에서 예를 들어 상기 화학식 2로 표시되는 단량체의 함량은 예를 들어 60 내지 100 mol%, 65 내지 100mol%, 70 내지 100 mol%, 75 내지 100 mol%, 80 내지 100 mol%, 85 내지 100 mol%, 90 내지 100 mol% 또는 95 내지 100 mol%일 수 있다. 이온 도전성 고분자가 포함되는 전체 반복단위에서 상기 화학식 2로 표시되는 단량체의 함량이 이러한 범위를 가짐에 의하여 상기 화학식 2로 표시되는 단량체에 포함된 설포네이트기에 의해 음극의 리튬 이온의 전도성이 보다 향상될 수 있다. 또한, 복합 도전재에 포함된 코팅층을 보다 용이하게 형성하여, 코어로부터 코팅층이 탈리되는 현상을 더욱 용이하게 억제할 수 있다. 이온 도전성 고분자는 예를 들어, 상기 화학식 2로 표시되는 단량체로만 중합될 수도 있다.
- [60] 복합 도전재가 포함하는 상기 이온 도전성 고분자의 함량은 예를 들어 상기 코어 100중량부에 대하여 5 내지 300 중량부일 수 있다. 상기 복합 도전재가 이러한 범위의 이온 도전성 고분자를 포함함에 의하여 리튬 이온의 전도도 및 복합 도전재의 분산성이 더욱 향상될 수 있다. 복합 도전재가 포함하는 이온 도전성 고분자의 함량이 지나치게 증가하는 경우 상대적으로 음극 활물질의 비율이 감소되어, 음극의 전기 밀도가 저하될 수 있다. 복합 도전재가 포함하는 이온 도전성 고분자의 함량이 지나치게 작은 경우 복합 도전재에 의한 리튬 이온의 전도성 향상 효과가 미미할 수 있다.
- [61] 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500 Dalton 내지 2,000,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 Dalton 내지 2,000,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 10,000 Dalton 내지 2,000,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 50,000 Dalton 내지 2,000,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 50,000 Dalton 내지 1,500,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 Dalton 내지 1,500,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 Dalton 내지 100,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 1,000 Dalton 내지 90,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 10,000 Dalton 내지 90,000 Dalton 일 수 있다. 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 50,000 Dalton 내지 90,000 Dalton 일 수 있다.
- [62] 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량이 이러한 범위를 갖음에 의하여 이온 도전성 고분자의 응집력이 향상될 수 있다. 결과적으로 이온 도전성 고분자는 복합 도전재의 코어 상에 배치되는 코팅층에 포함되므로, 이온 도전성 고분자의

응집력이 향상됨에 따라, 코어 상에 배치된 코팅층이 코어로부터 탈리되는 현상을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [63] 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 10,000 Dalton 내지 100,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 20,000 Dalton 내지 100,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 40,000 Dalton 내지 100,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 60,000 Dalton 내지 100,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 10,000 Dalton 내지 90,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 1로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 10,000 Dalton 내지 80,000 Dalton 일 수 있다.
- [64] 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 2로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500,000 Dalton 내지 1,500,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 2로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 700,000 Dalton 내지 1,500,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 2로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 900,000 Dalton 내지 1,500,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 2로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500,000 Dalton 내지 1,300,000 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 2로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500,000 Dalton 내지 1,100,000 Dalton 일 수 있다.
- [65] 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 3로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500 Dalton 내지 1,500 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 3로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 700 Dalton 내지 1,500 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 3로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 900 Dalton 내지 1,500 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 3로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500 Dalton 내지 1,300 Dalton 일 수 있다. 상기 이온 도전성 고분자가 상기 화학식 3로 표시되는 중합체인 경우 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량은 500 Dalton 내지 1,100 Dalton 일 수 있다.
- [66] 음극 활물질층에 포함된 이온 도전성 고분자는 코팅층에만 배치되며, 음극 활물질층은 음극 활물질 표면 상에 코팅된 이온 도전성 고분자는 포함하지 않을

수 있다. 음극 활물질 표면 상에 코팅된 이온 도전성 고분자는 예를 들어, 부재(free)일 수 있다. 이온 도전성 고분자가 코팅층에만 배치되고, 음극 활물질 표면 상에는 이온 도전성 고분자가 코팅되지 않음에 의하여, 음극의 리튬이온의 전도성이 보다 향상될 수 있다.

- [67] 이온 도전성 고분자가 복합 도전재의 코팅층에 배치될 뿐만 아니라, 음극 활물질 표면 상에 코팅될 경우, 음극 활물질 표면에 코팅된 상기 이온 도전성 고분자가 전해액-활물질 간 리튬 이온의 전달을 방해하여, 리튬 이온의 전도성을 오히려 저하시킬 수 있다.
- [68] 음극 활물질층은 코팅층에 배치된 이온 도전성 고분자 외에, 상기 음극 활물질층 내에 분산된 잔여 이온 도전성 고분자를 더 포함할 수 있다. 상기 잔여 이온 도전성 고분자는 코팅층에 배치된 이온 도전성 고분자 중 일부가 분리되어 음극 활물질층 내에 분산된 이온 도전성 고분자일 수 있으며, 상기 음극 활물질층 내에 별도로 첨가된 이온 도전성 고분자일 수도 있다. 상기 잔여 이온 도전성 고분자는 예를 들어, 음극 활물질 표면 상에 코팅되지 않을 수 있다. 음극 활물질층이 상기 잔여 이온 도전성 고분자를 더 포함하는 경우, 상기 잔여 이온 도전성 고분자는 음극 표면에서 인공 SEI(Solid Electrolyte Interphase)로 작용하여 음극의 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 결과적으로, 음극의 안정성이 향상됨에 따라, 상기 음극을 포함하는 이차 전지의 사이클 특성이 보다 향상될 수 있다.
- [69] 음극활물질은 금속계 음극활물질을 포함할 수 있다. 금속계 음극활물질은 예를 들어 실리콘계 화합물 및/또는 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체일 수 있다. 금속계 음극활물질은 예를 들어 실리콘 산화물(SiO_x , $0 < x < 2$)일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체는 예를 들어 카본 코팅된 실리콘 나노입자(SCN)일 수 있다. 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체의 평균 입경은 5 μm 내지 20 μm , 실리콘 나노입자의 평균 입경은 200nm 이하, 예를 들어 10 내지 200nm일 수 있다. 금속계 음극활물질이 이러한 실리콘계 화합물 및/또는 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체를 포함함에 의하여 음극을 포함하는 리튬전지의 사이클 특성 저하 없이 향상된 에너지 밀도를 제공할 수 있다.
- [70] 또한, 음극활물질이 포함하는 금속계 음극활물질은 예를 들어 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 전이금속 산화물, 및 비전이금속산화물로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [71] 리튬과 합금가능한 금속은 예를 들어 Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb, Si-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y' 합금(상기 Y'는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등일 수 있다. 상기 원소 Y'로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는

이들의 조합일 수 있다. 전이금속 산화물은 예를 들어 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다. 비전이금속 산화물은 예를 들어 SnO_2 등일 수 있다.

- [72] 금속계 음극 활물질의 함량은 예를 들어 음극활물질층 총 중량의 1 내지 10wt%, 2 내지 10wt%, 3 내지 10wt%, 4 내지 10wt%, 또는 5 내지 10wt%일 수 있다. 음극활물질층이 이러한 범위의 금속계 음극 활물질을 포함함에 의하여 더욱 향상된 방전 용량과 수명 특성을 제공될 수 있다.
- [73] 음극활물질은 탄소계 음극활물질을 추가적으로 포함할 수 있다. 탄소계 음극활물질은 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 결정질 탄소는 천연 흑연 또는 인조 흑연일 수 있다. 결정질 탄소는 예를 들어 무정형(shapeless), 판상(plate), 린편상(flake), 구형(spherical) 또는 섬유형(fibric)일 수 있다. 비정질 탄소는 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스 등일 수 있다.
- [74] 음극활물질층이 포함하는 음극활물질의 함량은 예를 들어 음극활물질층 전체 중량에 대하여 80 내지 98중량%, 85 내지 98중량%, 90 내지 98 중량%, 또는 95 내지 98 중량%일 수 있다. 음극활물질은 예를 들어 금속계 음극활물질과 탄소계 음극활물질을 모두 포함한다.
- [75] 음극활물질층은 바인더를 더 포함할 수 있다. 종래의 바인더는 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리아미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 터(ter) 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체이나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 음극 바인더로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [76] 음극활물질층은 상술한 혼합 도전제 외에 종래의 도전제를 추가적으로 포함할 수 있다. 도전제는 예를 들어 카본 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유, 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전제는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 도전제는 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [77] 음극집전체의 두께는 예를 들어 3um 내지 100um이다. 음극집전체는, 리튬전지에 화학적 변화를 야기하지 않으면서 높은 도전성을 가지는

재료이라면 한정되지 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 구리나 스테인리스스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 코팅한 것 등이 사용된다. 음극집전체는 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 접착력을 높이는 것이 가능하며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 가진다. 음극집전체는 특히 구리 호일이다.

- [78] 음극집전체와 음극활물질층을 포함하는 음극의 두께는 예를 들어 3um 내지 200um, 10um 내지 180um, 20um 내지 150um, 또는 30um 내지 120um이다.
- [79] 음극은 예를 들어 하기 방법으로 준비된다. 예를 들어, 금속계 음극활물질, 탄소계 음극활물질, 도전재, 아크릴계 바인더 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물이 준비된다. 준비된 음극활물질 조성물은 음극집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극이 제조될 수 있다. 다르게는, 음극활물질 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 지지체로부터 박리된 필름이 금속집전체 상에 라미네이션되어 음극이 제조될 수 있다. 음극 제조에 사용되는 용매는 유기용매 또는 물일 수 있다. 용매는 예를 들어 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 가능하다. 수계 바인더를 사용하는 경우 용매는 특히 물이다. 금속계 음극활물질, 탄소계 음극활물질, 도전재, 아크릴계 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 도전재 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [80] 다른 일구현예에 따른 리튬전지는 양극; 상술한 음극; 및 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함한다.
- [81] 상술한 금속계 음극활물질과 아크릴계 바인더를 포함하는 음극을 채용하는 리튬전지는 향상된 에너지 밀도와 사이클 특성을 제공한다. 리튬전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 리튬이온전지, 리튬이온폴리머전지, 리튬선택전지 등을 포함한다. 리튬전지는 리튬일차전지, 리튬이차전지를 모두 포함한다. 본 명세서에서 특별히 언급하지 않으면 리튬전지는 리튬이차전지를 의미한다.
- [82] 리튬전지는 예를 들어 다음과 같은 방법에 의하여 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용하는 다른 모든 방법이 가능하다.
- [83] 먼저 상술한 음극이 준비된다.
- [84] 다음으로 양극이 준비된다.
- [85] 예를 들어, 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매가 혼합된 양극활물질 조성물이 준비된다. 상기 양극활물질 조성물이 금속 집전체 위에 직접 코팅되어 양극판이 제조된다. 다르게는, 상기 양극활물질 조성물이 별도의 지지체 상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 양극판이 제조될 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은

아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

- [86] 양극활물질은 리튬함유 금속산화물로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이면 제한 없이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}'_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}'_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}'_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{D}_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_\alpha$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}'_c\text{O}_{2-\alpha}\text{F}'_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $\text{LiI}'\text{O}_2$; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다: 상술한 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F'는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I'는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다. 양극활물질은 예를 들어, LiCoO_2 , $\text{LiMn}_x\text{O}_{2x}$ ($x=1, 2$), $\text{LiNi}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{2x}$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < 1-x-y < 0.99$, $0 \leq x \leq 0.3$, $0 \leq y \leq 0.3$), LiFePO_4 등이다.

- [87] 리튬함유 금속산화물 표면에 코팅층을 갖는 것을 양극활물질로 사용하거나, 리튬함유 금속산화물과 리튬함유 금속산화물 표면에 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이

코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[88] 도전재로는 카본블랙, 흑연미립자 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며, 당해 기술분야에서 도전재로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[89] 바인더로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 그 혼합물 또는 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[90] 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.

[91] 양극활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전재, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.

[92] 다음으로, 양극과 음극 사이에 삽입될 분리막이 준비된다.

[93] 분리막은 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용 가능하다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용된다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택되며, 부직포 형태가 일반적이거나 직포 형태도 가능하다. 리튬이온전지에는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 분리막이 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 예를 들어 전해질 함침 능력이 우수한 분리막이 사용된다.

[94] 분리막은 예를 들어 하기 방법에 따라 제조된다.

[95] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물이 준비된다. 분리막 조성물이 예를 들어 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 분리막이 형성된다. 다르게는, 분리막 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 지지체로부터 박리시킨 분리막 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 분리막이 형성된다. 분리막 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극의 바인더로 사용되는 물질들이 모두 사용 가능하다. 분리막 제조에 사용되는 고분자 수지는 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이다.

[96] 다음으로, 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질이 준비된다.

[97] 전해질은 예를 들어 유기전해액이다. 유기전해액은 예를 들어 유기용매에

리튬염이 용해되어 제조된다. 유기용매는 당해 기술분야에서 유기 용매로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 유기용매는 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 플루오로에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트, 벤조니트릴, 아세토니트릴, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란, γ -부티로락톤, 디옥소란, 4-메틸디옥소란, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 설펜, 디클로로에탄, 클로로벤젠, 니트로벤젠, 디에틸렌글리콜, 디메틸에테르 또는 이들의 혼합물 등이다. 리튬염도 당해 기술분야에서 리튬염으로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 리튬염은 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (단 x, y는 1 내지 20의 자연수), LiCl , LiI 또는 이들의 혼합물 등이다.

- [98] 전해질은 예를 들어 고체전해질이다. 고체전해질은, 예를 들어, 고분자고체전해질이다. 고분자고체전해질은 예를 들어 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리텐, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이다. 고체전해질은, 예를 들어, 무기고체전해질이다. 무기고체전해질은 예를 들어 Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등이다. 고체전해질은 예를 들어 산화물계 고체전해질 또는 황화물계 고체전해질이다.

- [99] 도 1을 참조하면, 리튬전지(1)는 양극(3), 음극(2) 및 분리막(4)을 포함한다. 양극(3), 음극(2) 및 분리막(4)이 와인딩되거나 접혀서 전지케이스(5)에 수용된다. 이어서, 전지케이스(5)에 전해질이 주입되고 캡(cap)어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스는 예를 들어 원통형, 각형, 박막형 등이다. 도면에 도시되지 않으나, 리튬전지는 양극 및 음극 사이에 분리막이 배치되어 전지구조체가 형성된다. 전지구조체가 바이셀 구조로 적층된 다음, 전해질에 함침되고, 얻어진 결과물이 파워치에 수용되고 밀봉되어 리튬폴리머전지가 완성된다. 또한, 전지구조체는 복수개 적층되어 전지팩을 형성할 수 있다. 전지팩은 고용량 및 고출력이 요구되는 기기에 사용된다. 전지팩은 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용된다. 리튬전지는 예를 들어, 전기적 모터에 의해 움직이는 파워 툴(power tool); 전기차량(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차량(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기차량(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차량; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등에 사용되나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [100] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않는 모그룹(mother group)에서 하나 이상의 수소가 다른 원자나 작용기를 교환됨에 의하여 유도된다. 다르게 기재하지 않으면, 어떠한 작용기가 "치환된"것으로 여겨질 때, 그것은 상기 작용기가 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알케닐기, 탄소수 7 내지 40의 아릴기에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 작용기가 "선택적으로 치환된다"고 기재되는 경우에, 상기 작용기가 상술한 치환기로 치환될 수 있다는 것을 의미한다.
- [101] 본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 a 부터 b까지의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬기"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬기, 즉, CH_3 -, CH_3CH_2 -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$ - and $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ -를 의미한다.
- [102] 특정 라디칼에 대한 명명법은 문맥에 따라 모노라디칼(mon-radical) 또는 디라디칼(di-radical)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기가 나머지 분자에 대하여 두개의 연결지점을 요구하면, 상기 치환기는 디라디칼로 이해되어야 한다. 예를 들어, 2개의 연결지점을 요구하는 알킬기로 특정된 치환기는 $-\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}_2$ -, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$ -, 등과 같은 디라디칼을 포함한다. "아킬렌"과 같은 다른 라디칼 명명법은 명확하게 상기 라디칼이 디라디칼임을 나타낸다.
- [103] 본 명세서에서, "알킬기" 또는 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸, 헥실 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.
- [104] 본 명세서에서, "아릴기"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리, 고리 시스템(즉, 2개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융화된(fused) 고리), 또는 복수의 방향족 고리가 단일결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{Si}(\text{Ra})(\text{Rb})-$ (Ra 및 Rb 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 에 의하여 서로 연결된 고리를 의미한다. 상기 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthacenyl) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

- [105] 본 명세서에서, "방향족"이라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지는 고리 또는 고리 시스템을 의미하며, 탄소고리 방향족(예를 들어, 페닐기) 및 헤테로고리 방향족기(예를 들어, 피리딘)를 포함한다. 상기 용어는 전체 고리 시스템이 방향족이라면, 단일환고리 또는 융화된 다환고리(즉, 인접하는 원자쌍을 공유하는 고리)를 포함한다.
- [106] 용어 "할로젠"는 불소, 브롬, 염소, 요오드 등을 포함한다. 용어 "시아노"는 -CN를 말한다. 용어 "시아노알킬"은 -R-CN을 말하며, R은 "알킬"을 말한다.
- [107] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 기술적 사상의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [108] (복합 도전재의 제조)
- [109] 제조예 1: CNT : PSS = 100:10
- [110] 폴리스티렌 설퍼네이트 0.4kg을 증류수 1.6kg에 녹여 폴리스티렌 설퍼네이트 용액을 제조하였다. 탄소 나노 튜브(carbon nanotube) 0.4kg을 증류수 11.6kg에 첨가한 후 교반한 용액에 상기 폴리스티렌 설퍼네이트 용액을 0.2kg 첨가한 후 1시간 이상 교반하여 혼합 용액을 제조하였다. 농도가 1 중량%인 CMC 용액 6kg을 상기 혼합 용액에 투입하여 혼합-분산 용액을 제조하였다.
- [111] 즉, 탄소나노튜브 100 중량부에 대하여 폴리스티렌설퍼네이트 10 중량부가 사용되었다.
- [112] 비교 제조예 1
- [113] 제조예 1에서 탄소 나노 튜브에 이온 도전성 고분자를 코팅하지 않은 점을 제외하고 제조예 1과 동일한 탄소 나노 튜브 입자를 준비하였다.
- [114] (음극 및 리튬전지의 제조)
- [115] 실시예 1
- [116] (음극 제조)
- [117] 카본 코팅된 실리콘 입자를 포함하는 탄소-실리콘 복합체(SCN, BTR New Energy Technology Co., Ltd.) 7중량부, 인조 흑연 90중량%, 제조예 1에서 제조된 복합 도전재 0.3중량%, 스티렌-부타디엔 고무(SBR)바인더 1.0중량% 및 카르복시메틸셀룰로오스 1.7중량%를 혼합한 후 증류수에 투입하고 기계식 교반기를 사용하여 60분간 교반하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 10 μ m 두께의 구리 집전체 위에 약 60 μ m 두께로 도포하고 100°C의 열풍건조기에서 0.5시간 동안 건조한 후 진공, 120°C의 조건에서 4시간 동안 다시 한번 건조하고, 압연(roll press)하여 음극을 제조하였다.
- [118] (리튬전지의 제조 - 코인 하프 셀)
- [119] 제조된 상기 음극 및 상대 전극인 리튬 금속을 사용하고, 격리막으로 두께 20 μ m 폴리에틸렌 격리막(separator, Star® 20)을 사용하고, 전해질로서 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트(EC/DMC/EMC =

20:40:40 부피비)에 2wt%의 FEC(fluoroethylene carbonate) 및 1.5wt%의 VC(vinylene carbonate)을 첨가한 후 1.3M의 LiPF_6 리튬염이 용해된 것을 사용하여 리튬 전지(코인 하프 셀)을 제조하였다.

[120] 실시에 2 내지 5

[121] 제조예 2 내지 5에서 제조된 복합 도전재를 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 전지를 제조하였다.

[122] 비교예 1

[123] 비교 제조예 1에서 준비되는 도전재를 그대로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 전지를 제조하였다.

[124] 비교예 2

[125] 제조예 1에서 제조된 복합 도전재 대신, 동일한 중량의 탄소 나노 튜브와 이온 도전성 고분자를 개별적으로 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 전지를 제조하였다.

[126] 평가예 1: 입경 측정

[127] 제조예 1 및 비교제조예 1에서 준비된 복합 도전재에 대하여 입자 크기 분석기(particle size analyzer(PSA))를 사용하여 D10, D50 및 D90을 각각 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[128] [표1]

	D10(um)	D50(um)	D90(um)	D90-D10 (um)
제조예 1	0.0154	0.038	0.863	0.8476
비교제조예 1	0.0157	0.0521	1.04	1.0243

[129] 평가예 2: 제타 포텐셜(zeta potential) 측정

[130] 제조예 1 및 비교제조예 1에서 준비된 복합 도전재에 대하여 제타 전위 측정 장치(Zetasizer Nano ZS, Malvern Panalytical)를 사용하여 pH 5, 7 및 8에서의 제타 포텐셜을 측정하였다.

[131] 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[132] [표2]

제타 포텐셜(eV)	pH 5	pH 7	pH 8
제조예 1	-65	-70	-70.5
비교제조예 1	-51	-59.5	-60

[133] 표 1에서 보여지는 바와 같이, 제조예 1, 제조예 6 및 제조예 11의 복합 도전재는 비교제조예 1의 도전재에 비하여 D90 - D10 값이 1.0 um 이하로 감소하였다.

[134] 따라서, 이온 도전성 고분자가 코팅된 제조예 1, 제조예 6 및 제조예 11의 복합 도전재는 이러한 코팅이 없는 비교제조예 1의 도전재에 비하여 좁은 입자 크기 분포를 가지므로, 입자 분포의 균일성이 향상되었다.

- [135] 또한, 표 2에서 보여지는 바와 같이, 제타 포텐셜의 절대값 또한 제조예 1, 제조예 6 및 제조예 11의 복합 도전재가 비교제조예 1의 복합 도전재 보다 큼에 의하여 입자간의 반발력이 증가하므로, 향상된 분산성을 보여주었다.
- [136] 따라서, 제조예 1, 제조예 6 및 제조예 11의 복합 도전재는 비교제조예 1의 도전재에 비하여 향상된 입자 분포의 균일성 및 향상된 분산성을 가짐에 의하여, 음극활물질 슬러리 내에서 보다 균일하게 분포될 수 있으며, 결과적으로, 복합 도전재가 음극 활물질 층 내에 보다 균일하게 분포될 수 있다.
- [137] 따라서, 전극 두께가 증가하는 경우에도 전극 활물질층 내에서 균일하게 분포되며, 전극 활물질층 내에서 안정적인 이온 전도 경로를 제공할 수 있다.
- [138] 평가예 3: 초기 효율 및 고율 충방전 특성
- [139] 상기 실시예 1 내지 15 및 상기 비교예 1 내지 2에서 제조된 리튬전지(코인 하프 셀)에 대하여 하기 조건으로 충방전을 실시하였다.
- [140] 상기 리튬 전지를 0.1C로 1회 화성 충방전을 실시하여, 화성 충방전 용량을 측정하였다. 화성 충전 용량 및 화성 방전 용량으로부터 초기 효율(%)을 구하여, 그 결과의 일부를 하기 표 3에 나타내었다. 화성 충방전을 실시한 상기 리튬 전지를 0.2C로 1회 충방전을 실시하여, 0.2C 방전 용량을 구하여, 그 결과를 표준 용량으로 하기 표 3에 나타내었다.
- [141] 화성 충방전 실시한 리튬 전지를 0.2C, 1C, 2C 및 3C로 변경하면서 충전한 후, 0.2C로 방전하며, 각각의 경우에 대한 충전용량을 측정하였다.
- [142] 표 3에는 0.2 C에서의 충전용량에 대한 3C에서의 충전용량의 비율을 3C충전율로 하기 표 3에 나타내었다.
- [143] 또한, 화성 충방전을 실시한 리튬 전지를 0.2C로 충전한 후, 0.2C, 1C, 2C 및 3C로 변경하면서 각각의 경우에 대한 방전용량을 측정하였다.
- [144] 표 3에는 0.2 C에서의 방전용량에 대한 2C에서의 방전용량의 비율을 2C 방전율로 기재하였다.
- [145] [표3]

	화성 방전용량 [mAh/g]	초기 효율 [%]	3 C 충전율 [%]	2 C 방전율 [%]
실시예 1	420.5	90.5	98.1	96.5
비교예 1	420.4	90.6	96.5	94.9
비교예 2	420.2	90.5	97.4	95.7

- [146] 표 3에서 보여지는 바와 같이, 실시예 1 리튬전지는 비교예 1의 리튬전지에 비하여 화성 방전용량 및 초기 효율이 유사하면서도, 향상된 고율 특성을 보여주었다.
- [147] 따라서, 실시예1의 리튬전지는 음극 내에 복합 도전재를 도입함에 의하여, 리튬

이온 전도 경로를 효과적으로 제공함을 확인하였다.

[148] 평가에 3: 수명 특성 평가

[149] 실시예 1 내지 15 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 리튬전지(하트 코인 셀)를 25°C에서 0.2C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.2C rate의 정전류로 방전하였다(화성단계).

[150] 화성단계를 거친 리튬전지를 25°C에서 1.0C rate의 전류로 전압이 4.20V(vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.8V(vs. Li)에 이를 때까지 0.5C rate의 정전류로 방전하였다(1st 사이클).

[151] 이러한 충방전 사이클을 50회 반복하였다. 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 10분간의 정지 시간을 두었다.

[152] 충방전 실험 결과의 일부를 하기 표 4에 나타내었다. 50th 사이클에서의 용량유지율은 하기 수학식 1로 정의된다.

[153] <수학식 1>

[154] 용량 유지율 = [50th 사이클에서의 방전용량/1st 사이클에서의 방전용량]×100

[155] [표4]

	용량 유지율 [%]
실시예 1	90.3
비교예 1	86.3
비교예 2	88.6

[156] 표 4에서 보여지는 바와 같이, 실시예 1 내지 15의 리튬전지는 비교예 1 내지 2의 리튬전지에 비하여 수명 특성이 향상되었다.

[157] 또한, 실시예 1 내지 3의 리튬전지는 실시예 4 내지 5의 리튬전지에 비하여 수명특성이 상대적으로 더욱 우수하였다.

[158] 비교예 1의 리튬전지의 부진한 수명 특성은, 이온 도전성 고분자의 함량이 낮거나, 이온 도전성 고분자를 포함하지 않음에 의하여 음극 내에서 리튬 이온 전도 경로를 효과적으로 제공하지 못하기 때문으로 판단되었다.

[159] 비교예 2의 리튬전지의 부진한 수명 특성은, 도전재가 이온 도전성 고분자로 코팅되지 않고, 음극 내에 단순 혼합됨에 의하여, 음극 내에서 리튬 이온 전도 경로를 효과적으로 제공하지 못하기 때문으로 판단되었다.

[160] [부호의 설명]

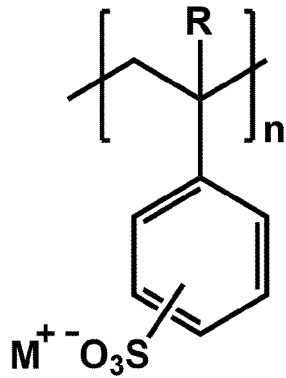
[161] 1: 리튬전지 2: 음극

[162] 3: 양극 4: 세퍼레이터

[163] 5: 전지케이스 6: 캡 어셈블리

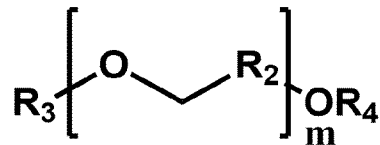
청구범위

- [청구항 1] 음극집전체; 및
 상기 음극집전체 상에 배치되는 음극 활물질층을 포함하고,
 상기 음극 활물질층은 음극활물질; 및 복합 도전재를 포함하며,
 상기 복합 도전재가 코어 및 코팅층을 포함하며,
 상기 코어가 탄소계 도전재를 포함하며,
 상기 코팅층이 이온 도전성 고분자를 포함하는, 음극.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서, 상기 복합 도전재가 포함하는 이온 도전성 고분자의 함량이 상기 코어 100 중량부에 대하여 상기 이온 도전성 고분자 10 내지 300 중량부인, 음극.
- [청구항 3] 제1 항에 있어서, 상기 복합 도전재의 메디안 입자 직경(D50)은 0.01 μm 내지 0.05 μm 인, 음극.
- [청구항 4] 제1 항에 있어서, 상기 복합 도전재의 D90 - D10 값은 1.0 μm 이하인, 음극.
- [청구항 5] 제1 항에 있어서, 상기 복합 도전재의 제타 포텐셜(zeta potential)이 pH 5 이상에서 -10mV 내지 -200mV인, 음극.
- [청구항 6] 제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자는
 폴리스티렌술포네이트(PSS), 폴리비닐리덴
 플로라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVDF-HFP, polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 폴리플루오린화비닐(PVF, Polyvinyl Fluoride), 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF, polyvinylidene fluoride),
 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA, poly(methylmethacrylate),
 폴리에틸렌옥사이드(PEO, polyethylene oxide), 폴리에틸렌글리콜(PEG),
 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE),
 폴리에틸렌디옥시티오펜(PEDOT), 폴리피롤(PPY),
 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아닐린 및 폴리아세틸렌 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 음극.
- [청구항 7] 제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자는 치환기로 극성 작용기를 포함하며,
 상기 극성 작용기는 설포네이트기, 플루오르기, 에테르기 및 수산화기 중 적어도 하나를 포함하는, 음극
- [청구항 8] 제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자는 하기 화학식 1 내지 3으로 표시되는 중합체 중 적어도 하나를 포함하는, 음극:
 [화학식 1]



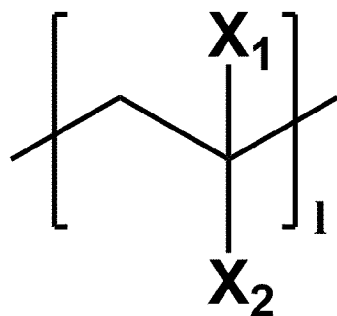
(식 중 R₁은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, M⁺는 H⁺ 또는 알칼리금속 양이온이고, n은 2 이상의 정수임)

[화학식 2]



(식 중 R₂는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이고, R₃ 및 R₄는 수소원자 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, m은 2 이상의 정수임)

[화학식 3]

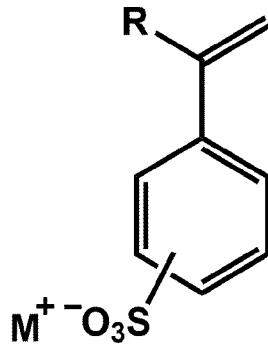


(식 중 X₁ 및 X₂는 수소원자 또는 플루오르 원자이고, X₁ 및 X₂ 중 적어도 하나는 플루오르 원자이며, 1은 2 이상의 정수임).

[청구항 9]

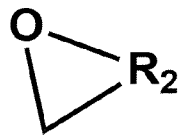
제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자는 하기 화학식 4 내지 6으로 표시되는 단량체 중 적어도 하나의 중합생성물인, 음극:

[화학식 4]



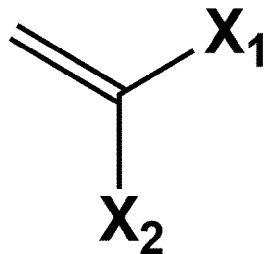
(식 중 R_1 은 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 40의 알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 40의 아릴기로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, M^+ 는 H^+ 또는 알칼리금속 양이온임)

[화학식 5]



(식 중 R_2 는 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기임)

[화학식 6]



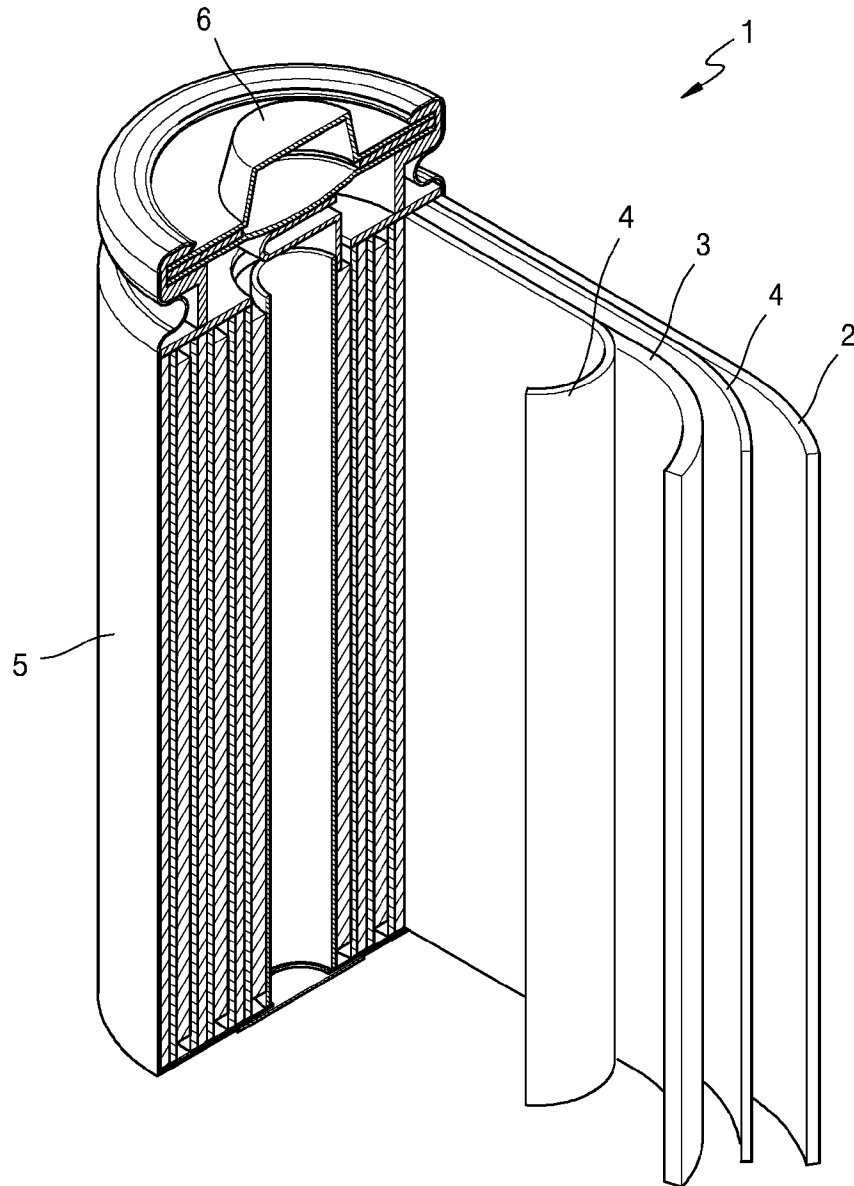
(식 중 X_1 및 X_2 는 수소원자 또는 플루오르 원자이고, X_1 및 X_2 중 적어도 하나는 플루오르 원자임).

- [청구항 10] 제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자의 중량평균분자량이 500 Dalton 내지 2,000,000 Dalton인, 음극.
- [청구항 11] 제1 항에 있어서, 상기 이온 도전성 고분자는 상기 코팅층에만 배치되며, 상기 음극활물질의 표면 상에 코팅된 이온 도전성 고분자는 부재(free)된, 음극.
- [청구항 12] 제11 항에 있어서, 상기 음극 활물질층 내에 분산된 잔여 이온 도전성 고분자를 더 포함하는, 음극.
- [청구항 13] 제1 항에 있어서, 상기 탄소계 도전재는 탄소계 나노구조체를 포함하는, 음극.
- [청구항 14] 제13 항에 있어서, 상기 탄소계 도전재는 카본 블랙(carbon black), 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denka black), 아세틸렌 블랙(acetylene black), 채널 블랙(channel black), 퍼네이스 블랙(furnace black), 램프 블랙(lamp black), 서머 블랙(thermal black), 풀러렌(Fullerene), 탄소 나노

와이어(Carbon nanowire), 탄소 나노 파이버(Carbon nanofiber), 탄소 나노 시트(Carbon nanosheet), 탄소 나노 벨트(Carbon nanobelt), 탄소 나노 튜브(Carbon nanotube) 및 그래핀(graphene) 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 음극.

- [청구항 15] 제1 항에 있어서, 상기 음극활물질은 금속계 음극활물질을 포함하는, 음극.
- [청구항 16] 제15 항에 있어서, 상기 금속계 음극활물질이 실리콘계 화합물 및 실리콘계 화합물과 탄소계 화합물의 복합체 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 음극.
- [청구항 17] 제1 항에 있어서, 상기 음극 활물질층이 바인더를 더 포함하는, 음극.
- [청구항 18] 제17 항에 있어서, 상기 바인더가 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴클로라이드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리이미드, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리아닐린, 아크릴로니트릴부타디엔스티렌, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리페닐설파이드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르이미드, 폴리에틸렌술폰, 폴리아미드, 폴리아세탈, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 에틸렌-프로필렌-디엔 터(ter) 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 불소 고무중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 음극.
- [청구항 19] 제1 항에 있어서, 상기 음극 활물질층이 상기 복합도전재를 제외한 도전재를 더 포함하는, 음극.
- [청구항 20] 양극;
제1 항 내지 제19 항 중 어느 한 항에 따른 음극; 및
상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 전해질을 포함하는, 리튬전지.

[도1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/018288

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/587**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/134**(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 4/36(2006.01); B82Y 30/00(2011.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/133(2010.01);
H01M 4/134(2010.01); H01M 4/62(2006.01)

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: 음극(negative electrode), 규소(silicon), 코어-셸(core-shell), 복합 도전재(composite conductive material), 탄소계 도전재(carbon-based conductive material), 이온 도전성 고분자(ion conductive polymer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2018-0025686 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 March 2018 (2018-03-09) See claim 1; and paragraphs [0110], [0111], [0134] and [0135].	1-20
A	KR 10-0801595 B1 (CHEIL INDUSTRIES INC.) 05 February 2008 (2008-02-05) See entire document.	1-20
A	KR 10-2014-0117205 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 07 October 2014 (2014-10-07) See entire document.	1-20
A	VU, M. C. et al. Core-shell structured carbon nanotube-poly(methylmethacrylate) beads as thermo-conductive filler in epoxy composites. Composites Part A. 2018, vol. 109, pp. 55-62. See entire document.	1-20
A	JP 6135219 B2 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 31 May 2017 (2017-05-31) See entire document.	1-20



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

10 March 2022

Date of mailing of the international search report

10 March 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/018288

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2018-0025686	A	09 March 2018	KR	10-2221800	B1	02 March 2021
				US	10892489	B2	12 January 2021
				US	2018-0062175	A1	01 March 2018
KR	10-0801595	B1	05 February 2008	CN	101535395	A	16 September 2009
				CN	101535395	B	11 July 2012
				JP	2010-509428	A	25 March 2010
				JP	5364582	B2	11 December 2013
				TW	200844162	A	16 November 2008
				TW	I363778	B	11 May 2012
				US	2010-0136343	A1	03 June 2010
				WO	2008-056851	A1	15 May 2008
KR	10-2014-0117205	A	07 October 2014	KR	10-2038620	B1	30 October 2019
				US	2014-0295273	A1	02 October 2014
JP	6135219	B2	31 May 2017	JP	2014-182889	A	29 September 2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/36(2006.01); B82Y 30/00(2011.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/134(2010.01); H01M 4/62(2006.01) 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: 음극(negative electrode), 규소(silicon), 코어-셸(core-shell), 복합 도전재(composite conductive material), 탄소계 도전재(carbon-based conductive material), 이온 도전성 고분자(ion conductive polymer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2018-0025686 A (삼성에스디아이 주식회사) 2018.03.09 청구항 1; 단락 [0110], [0111], [0134], [0135]	1-20
A	KR 10-0801595 B1 (제일모직주식회사) 2008.02.05 전문	1-20
A	KR 10-2014-0117205 A (삼성전자주식회사 등) 2014.10.07 전문	1-20
A	VU, M. C. 등, "Core-shell structured carbon nanotube-poly(methylmethacrylate) beads as thermo-conductive filler in epoxy composites", Composites Part A, 2018, 제 109권, 페이지 55-62 전문	1-20
A	JP 6135219 B2 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2017.05.31 전문	1-20
☐ 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 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년03월10일(10.03.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년03월10일(10.03.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0025686 A	2018/03/09	KR 10-2221800 B1	2021/03/02
		US 10892489 B2	2021/01/12
		US 2018-0062175 A1	2018/03/01
KR 10-0801595 B1	2008/02/05	CN 101535395 A	2009/09/16
		CN 101535395 B	2012/07/11
		JP 2010-509428 A	2010/03/25
		JP 5364582 B2	2013/12/11
		TW 200844162 A	2008/11/16
		TW I363778 B	2012/05/11
		US 2010-0136343 A1	2010/06/03
		WO 2008-056851 A1	2008/05/15
KR 10-2014-0117205 A	2014/10/07	KR 10-2038620 B1	2019/10/30
		US 2014-0295273 A1	2014/10/02
JP 6135219 B2	2017/05/31	JP 2014-182889 A	2014/09/29