



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월29일
(11) 등록번호 10-2736397
(24) 등록일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/133 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0117249
(22) 출원일자 2021년09월02일
심사청구일자 2021년09월02일
(65) 공개번호 10-2023-0034091
(43) 공개일자 2023년03월09일
(56) 선행기술조사문헌
JP2020117642 A*
WO2017164041 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 테크늄
경기도 용인시 기흥구 서천로201번길 11,
타-9098호(농서동, 기흥 테라타워 지식산업센터)
한인정밀화학(주)
경기도 수원시 권선구 오목천로152번길 40, 1010
호(고색동, 첨단벤처밸리)
(뒷면에 계속)
(72) 발명자
백용구
경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73, 312동
103호(권선동, 수원아이파크시티3단지)
양원기
경기도 화성시 동탄대로22길 30, 605동 2003호(영
천동, 동탄센트럴자이)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인리체

전체 청구항 수 : 총 7 항

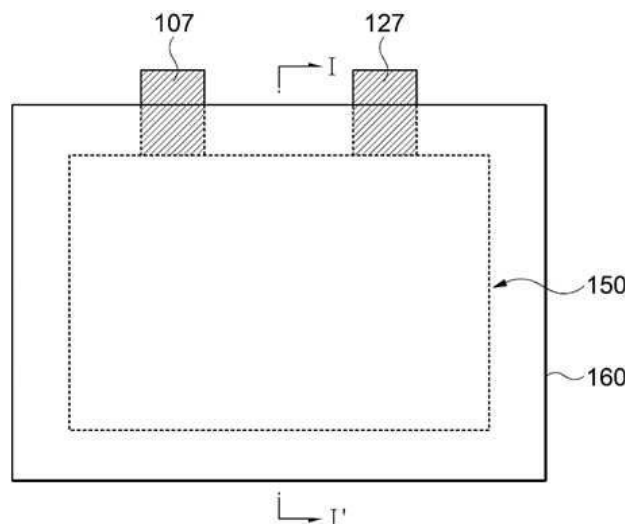
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 이차 전지용 바인더, 이를 포함하는 이차 전지용 음극 및 이차 전지

(57) 요약

예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더는 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 반복 단위, 및 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 공중합체를 포함한다. 구조가 상이한 3 종의 반복단위를 포함 하는 공중합체를 포함하는 이차 전지용 바인더가 포함되어, 전극의 방전 특성 및 전극의 수명 특성이 고르게 향 상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(73) 특허권자

소니드 주식회사

충청남도 천안시 서북구 2공단7길 50 (차암동)

백용구

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73 ,312
동103호(수원아이파크시티)

(72) 발명자

박성준

경기도 화성시 동탄중앙로 220, A동 4305호(
반송동, 메타폴리스)

최윤정

경기도 군포시 경수대로 455, 702-1호(당정동)

김정훈

경기도 군포시 경수대로 455, 702-1호(당정동)

최시명

서울특별시 중랑구 공릉로13길 30, 103동 904호(목
동, 목동신도아파트)

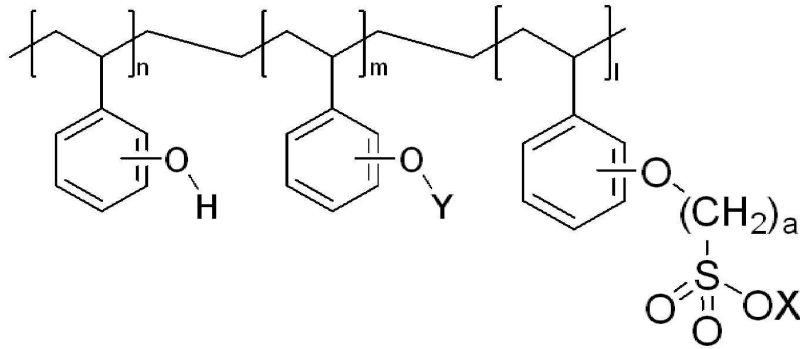
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 포함하는, 이차 전지용 바인더:

[화학식 4]



(화학식 4 중, X는 수소 또는 알칼리 금속이고, Y는 알칼리 금속이고, a는 1 내지 10 사이의 정수이고, n, m, 및 l은 각각 1 내지 1000 사이의 정수이고, n, m, 및 l의 합에 대하여, 상기 l의 비는 0.3 내지 0.9이고, 상기 m의 비는 0.01 내지 0.45임).

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 공중합체에 포함된 각 작용기는 방향족 고리의 para 자리에 치환된, 이차 전지용 바인더.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서, 스티렌-부타디엔고무(styrene butadiene rubber, SBR), 폴리비닐알코올 (poly vinyl alcohol), 폴리아크릴산(poly acrylic acid, PAA), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropylcellulose) 및 디아세틸셀룰로오스 (diacetylcellulose) 중 1종 이상을 더 포함하는, 이차 전지용 바인더.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 이차 전지용 바인더 총 중량에 대하여, 상기 공중합체는 30 중량% 이상으로 포함되는, 이차 전지용 바인더.

청구항 8

음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며 청구항 1에 따른 이차 전지용 바인더 및 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는, 이차 전지용 음극.

청구항 9

청구항 8 있어서, 상기 이차 전지용 바인더는 상기 음극 활물질층의 총 중량에 대하여, 0.001 내지 2 중량%로 포함되는, 이차 전지용 음극.

청구항 10

리튬 금속 산화물을 포함하는 양극; 및

상기 양극을 대향하여 배치되며 상기 청구항 8에 따르는 음극을 포함하는, 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차 전지용 바인더, 이를 포함하는 이차 전지용 음극 및 이차 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 고분자 화합물을 포함하는 이차 전지용 바인더, 이를 포함하는 이차 전지용 음극 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차 전지는 충전 및 방전이 반복 가능한 전지로서, 정보 통신 및 디스플레이 산업의 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북 PC 등과 같은 휴대용 전자통신 기기에 널리 적용되어 왔다. 이차 전지로서 예를 들면, 리튬 이차 전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 등을 들 수 있으며, 이들 중 리튬 이차 전지가 작동 전압 및 단위 중량당 에너지 밀도가 높으며, 충전 속도 및 경량화에 유리하다는 점에서 활발히 개발 및 적용되어 왔다.

[0003] 리튬 이차 전지는 예를 들면, 양극, 음극 및 분리막(세퍼레이터)을 포함하는 전극 조립체, 및 전극 조립체를 함침시키는 전해질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 이차 전지는 전극 조립체 및 전해질을 수용하는 예를 들면, 파우치 형태의 외장재를 더 포함할 수 있다.

[0004] 예를 들면, 상기 음극은 음극 활물질로서 탄소계 또는 규소계 활물질 입자를 사용할 수 있다. 상기 활물질 입자는 충/방전이 반복되는 경우 전해질과의 접촉에 의한 부반응이 발생할 수 있으며, 입자의 크랙과 같은 기계적, 화학적 손상이 발생할 수 있다.

[0005] 예를 들면, 스타일렌-부타디엔계 중합체, 스티렌-아크릴레이트계 중합체 등과 같이, 일반적으로 알려진 음극 바인더는 고온 안정성 및 접착력이 부족하며, 전해액과 부반응을 일으킬 수 있다.

[0006] 예를 들면, 한국등록특허 제10-1320381호는 소정의 물성 조건을 만족하는 CMC 및 SBR를 음극 수계 바인더로 구비하는 이차 전지를 개시하나, 전술한 한계점을 극복하지 못하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1320381호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 과제는 안정성이 뛰어난 이차 전지용 바인더를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 일 과제는 이차 전지의 방전 특성의 향상에 기여할 수 있는 이차 전지용 바인더를 제공하는 것이다.

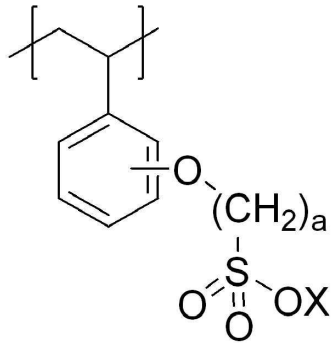
[0010] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성과 방전 특성을 가지는 이차 전지용 음극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 일 과제는 향상된 안정성과 방전 특성을 가지는 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

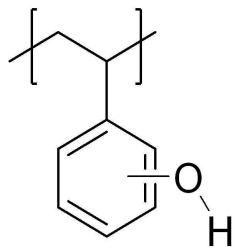
[0012] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 공중합체를 포함한다.

[0013] [화학식 1]

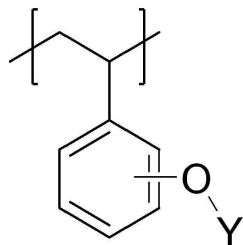


[0014] 화학식 1 중, X는 수소 또는 알칼리 금속이고, a는 1 내지 10 사이의 정수이다.

[0016] [화학식 2]



[0017] [화학식 3]

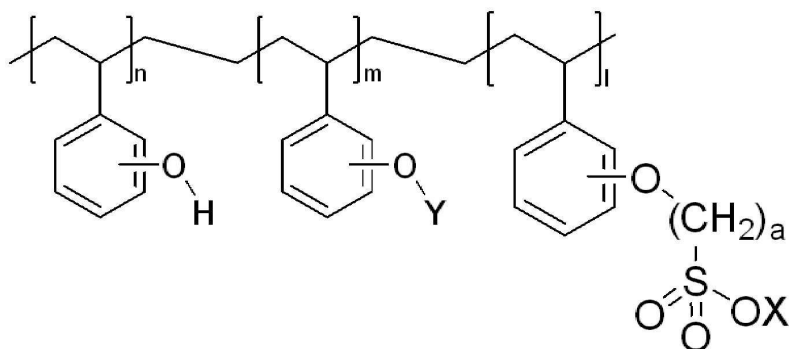


[0019] 화학식 3 중, Y는 알칼리 금속이다.

[0021] 또한, 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복단위에 포함된 각 작용기는 방향족 고리의 para 자리에 치환될 수 있다.

[0022] 또한, 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 공중합체는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0023] [화학식 4]



- [0025] 화학식 4 중, X는 수소 또는 알칼리 금속이고, Y는 알칼리 금속이고, a는 1 내지 10 사이의 정수이고, n, m, 및 l은 각각 1 내지 1000 사이의 정수이다.
- [0026] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 4의 n, m, 및 l의 합에 대하여, 상기 l의 비는 0.3 내지 0.9일 수 있다.
- [0027] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 4의 n, m, 및 l의 합에 대하여, 상기 m의 비는 0.01 내지 0.45일 수 있다.
- [0028] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더는 스티렌-부타디엔고무(styrene butadiene rubber, SBR), 폴리비닐알코올 (poly vinyl alcohol), 폴리아크릴산(poly acrylic acid, PAA), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropylcellulose) 및 디아세틸셀룰로오스(diacetylcellulose) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [0029] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 이차 전지용 바인더 총 중량에 대하여, 상기 공중합체는 30 중량% 이상으로 포함될 수 있다.
- [0030] 또한, 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며 예시적인 실시예에 따른 각 이차 전지용 바인더 및 탄소계 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다.
- [0031] 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 음극에 있어서, 상기 이차 전지용 바인더는 상기 음극 활물질층의 총 중량에 대하여, 0.001 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.
- [0032] 또한, 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지는 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극; 및 상기 양극을 대향하여 배치되며 예시적인 실시예에 따르는 음극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0033] 예시적인 실시예들에 따르면, 구조가 상이한 3 종의 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함하는 이차 전지용 바인더가 포함되어, 초기 방전 유지율과 방전 용량과 같은 전극의 방전 특성이 향상될 수 있다.
- [0034] 또한, 상술한 바와 같은 이차 전지용 바인더가 포함되어 활물질의 부피팽창이 억제되고 전극 활물질의 탈락이 지연되며, 방전 용량 유지율과 같은 이차 전지용 전극의 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0035] 또한, 상술한 바와 같은 이차 전지용 바인더가 포함되어, 전극 활물질의 구조가 안정화되고 전극의 기계적 안정성이 향상될 수 있다.

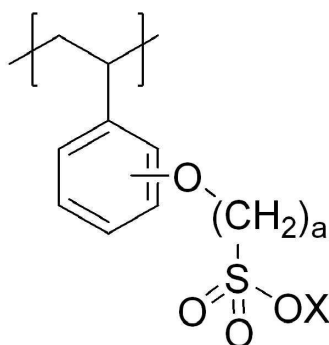
도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지를 나타내는 개략적인 평면도이다.
- 도 2는 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지를 나타내는 개략적인 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명의 예시적인 실시예들은 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 반복단위, 및 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 갖는 공중합체를 포함하는 이차 전지용 바인더를 제공한다.

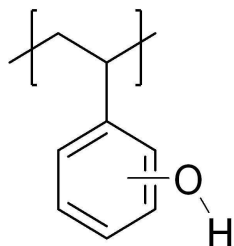
- [0038] [화학식 1]



- [0039]

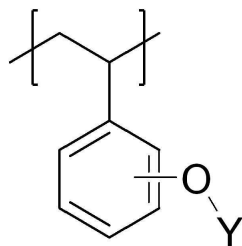
[0040] 화학식 1 중, X는 수소 또는 알칼리 금속이고, a는 1 내지 10 사이의 정수이다.

[0041] [화학식 2]



[0042]

[0043] [화학식 3]



[0044]

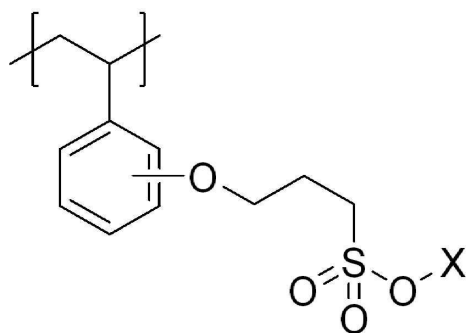
[0045] 화학식 3 중, Y는 알칼리 금속이다.

[0046] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

[0047] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 1 중, a는 2 내지 6의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

[0048] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 1 표시되는 반복단위는 하기 화학식 1-1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0049] [화학식 1-1]



[0050]

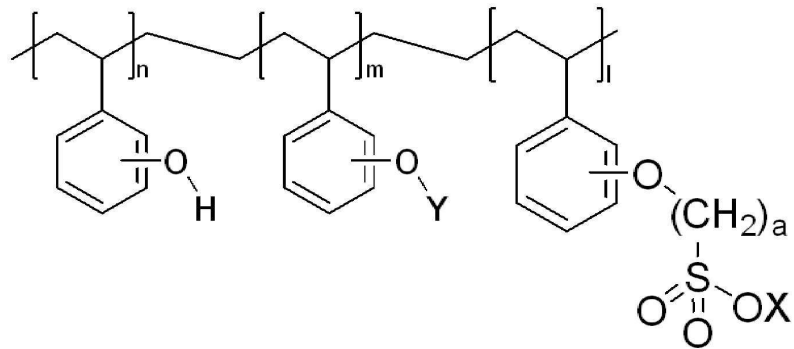
[0051] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 각 반복단위는 파라-치환(para-substituted)된 것일 수 있다. 각 반복단위에 포함되는 치환기가 파라-치환되면 공중합체 사이의 상호작용이 더욱 증가할 수 있으며, 예시적인 일부 실시예에 따른 바인더의 접착력이 증가할 있다.

[0052] 다만, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 각 반복단위는 오쏘-치환(ortho-substituted) 또는 메타-치환(meta-substituted)일 수도 있다. 예를 들면, 화학식 1로 표시되는 반복단위는 파라-치환이고, 화학식 2로 표시되는 반복단위는 메타-치환이고, 화학식 3으로 표시되는 반복단위는 올쏘-치환일 수도 있다.

[0053] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 공중합체는 수용성 폴리히드록시스티렌(Hydrophilic Polyhydroxystyrene, HPS)계 화합물일 수 있다. 또한, 상기 공중합체는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0054] 공중합체는 하기 화학식 4로 표시될 수 있다.

[0055] [화학식 4]



[0056]

[0057] 화학식 4 중, X는 수소 또는 알칼리 금속이고, Y는 알칼리 금속이고, a는 1 내지 10 사이의 정수이고, n, m, 및 l은 각각 1 내지 1000 사이의 정수이다.

[0058] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 히드록시 모이어티가 포함되어 흑연음극과의 밀착력이 향상될 수 있고, 알콕사이드 모이어티가 포함되어 바인더의 분산성이 향상될 수 있다. 또한, 히드록시 모이어티 및 알콕사이드 모이어티가 함께 포함될 경우 음극활물질 및 바인더를 포함하는 음극재의 코팅균일성이 더욱 향상될 수 있으며, 그 결과, 바인더를 포함하는 음극으로 구성된 이차전지의 수명연장 특성이 더욱 향상될 수 있다.

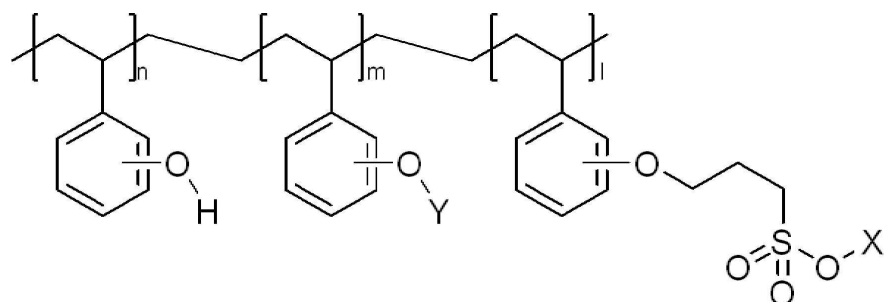
[0059] 또한, 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 설포네이트 모이어티가 포함되어 음극활물질 간의 접착력 및 음극활물질과 구리박막 사이의 접착력이 개선될 수 있고, 그 결과, 바인더를 포함하는 음극으로 구성된 이차전지의 수명연장 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0060] 한편, 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 히드록시 모이어티, 알콕사이드 모이어티, 및 설포네이트 모이어티가 함께 포함되어, 분산성과 코팅성이 균형적으로 개선될 수 있으며, 바인더를 포함하는 음극의 수명특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0061] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 4 중, a는 2 내지 6의 정수인 것이 더욱 바람직하다.

[0062] 일부 실시예들에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 반복단위는 하기 화학식 4-1로 표시되는 반복단위를 포함할 수 있다.

[0063] [화학식 4-1]



[0064]

[0065] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 4의 n, m, 및 l의 합에 대하여, 상기 1의 비는 0.3 내지 0.9일 수 있고, 0.5 내지 0.9인 것이 더욱 바람직하다.

[0066] 상술한 수치 범위를 충족함으로써, 상기 공중합체를 포함하는 바인더의 응집이 억제되어 혼합의 균일성이 증가하고 방전 용량 유지율과 같은 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0067] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 화학식 4의 n, m, 및 l의 합에 대하여, 상기 m의 비는 0.01 내지 0.45일 수 있고, 0.05 내지 0.35인 것이 더욱 바람직하며, 0.05 내지 0.25인 것이 가장 바람직하다.

- [0068] 상술한 수치 범위를 충족함으로써, 예시적인 실시예에 따른 음극에 포함된 전극 활물질 및 바인더 사이의 상호작용이 증가하며, 상기 바인더를 포함하는 전극의 기계적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0069] 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 상기 공중합체의 분자량은 1,000 내지 800,000 g/mol 일 수 있다. 상술한 범위의 분자량을 충족함으로써, 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더의 혼합 용이성 및 접착성의 균형적인 추구가 가능하다.
- [0070] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더는 스티렌-부타디엔고무(styrene butadiene rubber, SBR), 폴리비닐알코올 (poly vinyl alcohol), 폴리아크릴산(poly acrylic acid, PAA), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropylcellulose) 및 디아세틸셀룰로오스(diacetylcellulose) 중 1종 이상을 더 포함할 수 있다. 상술한 화합물을 1종 이상 더 포함함으로써, 바인더의 혼합성이 향상될 수 있고, 음극활물질의 분산성 및 음극재의 코팅성이 개선될 수 있으며, 방전 용량, 초기 충방전 효율 및 전지수명과 같은 전극의 방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0071] 예시적인 일부 실시예들에 따른 이차 전지용 바인더에 있어서, 이차 전지용 바인더 총 중량에 대하여, 상기 공중합체는 30 중량% 이상으로 포함될 수 있다. 상술한 수치범위를 충족함으로써, 바인더의 접착성이 더욱 향상되며 방전 용량 유지율과 같은 전극의 수명 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0072] 또한, 예시적인 실시예에 따른 바인더를 포함하는 전극은 음극일 수 있다. 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며 예시적인 실시예에 따른 각 이차 전지용 바인더 및 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [0073] 또한, 음극 집전체는 금, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 구리 또는 구리 합금을 포함할 수 있다.
- [0074] 예시적인 실시예에 있어서, 음극 활성을 제공하는 물질로서 탄소계 활물질 또는 실리콘계 활물질이 제공될 수 있다.
- [0075] 예를 들면, 실리콘계 활물질은 실리콘 금속, 결정질 실리콘 산화물, 또는 비정질 실리콘 산화물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 실리콘계 활물질은 실록산으로부터 유래된 것일 수 있다.
- [0076] 예를 들면, 흑연계 활물질은 결정질 탄소계 물질 또는 비정질 탄소계 물질 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 또한, 탄소계 활물질은 인조 흑연 및/또는 천연 흑연으로부터 유래된 것일 수 있다.
- [0077] 일부 실시예들에 있어서, 탄소계 활물질은 인조 흑연을 포함할 수 있다. 인조 흑연은 천연 흑연에 비하여 용량이 작을 수 있으나, 상대적으로 높은 화학적, 열적 안정성을 가질 수 있다.
- [0078] 일부 실시예들에 있어서, 탄소계 활물질은 비정질 탄소계 물질을 포함할 수 있다. 비정질 탄소계 물질의 예로서, 글루코스, 프락토스, 갈락토오스, 말토오스, 락토오스, 수크로스, 페놀계 수지, 나프탈렌 수지, 폴리비닐알콜 수지, 우레탄수지, 폴리이미드 수지, 폴란 수지, 셀룰로오스 수지, 에폭시 수지, 폴리스티렌 수지, 레조시놀계 수지, 플로로글루시놀계 수지, 석탄계 피치, 석유계 피치, 타르(tar) 및 저분자량의 중질유 등으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로부터 유래된 탄소계 화합물이 고려될 수 있다.
- [0079] 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지용 음극에 있어서, 상기 이차 전지용 바인더는 상기 음극 활물질층의 총 중량에 대하여, 0.001 내지 2 중량%로 포함될 수 있다. 상술한 수치 범위를 충족함으로써, 음극의 전기적 특성의 향상 및 물리-화학적 안정성 향상의 균형적인 추구가 가능하다.
- [0081] 또한, 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지는 리튬 금속 산화물을 포함하는 양극; 및 상기 양극을 대향하여 배치되며 예시적인 실시예에 따르는 음극을 포함할 수 있다. 예시적인 실시예에 따르는 이차 전지 및 양극 등은 첨부된 도면에 기초하여 설명한다.
- [0082] 이하에서는, 첨부된 도면을 참조로 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이는 예시적인 것에 불과하며 본 발명이 예시적으로 설명된 구체적인 실시 형태로 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 도 1 및 도 2는 각각 예시적인 실시예들에 따른 이차 전지를 나타내는 개략적인 평면도 및 단면도이다. 예를 들면, 도 2는 도 1에 표시된 I-I' 라인을 따라 리튬 이차 전지의 두께 방향으로 절단한 단면도이다.
- [0085] 도 1 및 도 2를 참조하면, 상기 이차 전지는 리튬 이차 전지로서 제공될 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 이차 전지는 전극 조립체(150) 및 전극 조립체(150)를 수용하는 케이스(160)를 포함할 수 있다. 전극 조립

체(150)는 양극(100), 음극(130) 및 분리막(140)을 포함할 수 있다.

- [0086] 양극(100)은 양극 집전체(105) 및 양극 집전체(105)의 적어도 일면 상에 형성된 양극 활물질층(110)을 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 양극 활물질층(110)은 양극 집전체(105)의 양면(예를 들면, 상면 및 하면) 상에 형성될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질층(110)은 양극 집전체(105)의 상면 및 저면 상에 각각 코팅될 수 있으며, 양극 집전체(105)의 표면 상에 직접 코팅될 수 있다.
- [0087] 양극 집전체(105)는 예를 들면, 스테인레스강, 니켈, 알루미늄, 티탄, 구리 또는 이들의 합금을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 포함할 수 있다.
- [0088] 양극 활물질층(110)은 양극 활물질로서 리튬 금속 산화물을 포함하며, 예시적인 실시예들에 따르면 리튬(Li)-니켈(Ni)계 산화물을 포함할 수 있다.
- [0089] 일부 실시예들에 있어서, 양극 활물질층(110)에 포함되는 상기 리튬 금속 산화물은 하기의 화학식 5로 표시될 수 있다.
- [0090] [화학식 5]
- [0091] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$
- [0092] 상기 화학식 5 중, $-0.05 \leq a \leq 0.15$, $0.01 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq y \leq 0.2$ 이고 M은 Mg, Sr, Ba, B, Al, Si, Mn, Ti, Zr, W로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다. 일 실시예에 있어서, $0.01 \leq x \leq 0.20$, $0.01 \leq y \leq 0.15$ 일 수 있다.
- [0093] 바람직하게는, 화학식 5 중, M은 망간(Mn)일 수 있다. 이 경우, 니켈-코발트-망간(NCM) 계 리튬 산화물이 상기 양극 활물질로 사용될 수 있다.
- [0094] 예를 들면, 니켈(Ni)은 리튬 이차 전지의 용량과 연관된 금속으로 제공될 수 있다. 니켈의 함량이 높을수록 리튬 이차 전지의 용량이 향상될 수 있으나, 니켈의 함량이 지나치게 증가하는 경우 수명이 저하될 수 있으며 기계적, 전기적 안정성 측면에서 불리할 수 있다. 예를 들면, 코발트(Co)는 리튬 이차 전지의 전도성 또는 저항 및 출력과 연관된 금속일 수 있다. 일 실시예에 있어서, M은 망간(Mn)을 포함하며, Mn은 리튬 이차 전지의 기계적, 전기적 안정성과 관련된 금속으로 제공될 수 있다.
- [0095] 상술한 니켈, 코발트 및 망간의 상호 작용을 통해 양극 활물질층(110)로부터 용량, 출력, 저저항 및 수명 안정성이 함께 향상될 수 있다.
- [0096] 예를 들면, 양극 활물질을 용매 내에서 양극용 바인더, 도전재 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 슬러리를 양극 집전체(105) 상에 코팅한 후, 압축 및 건조하여 양극 활물질층(110)을 형성할 수 있다.
- [0097] 상기 양극용 바인더는, 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등의 유기계 바인더, 또는 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 등의 수계 바인더를 포함할 수 있으며, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 같은 증점제와 함께 사용될 수 있다.
- [0098] 예를 들면, 양극용 바인더로서 PVDF 계열 바인더를 사용할 수 있다. 이 경우, 양극 활물질층(110) 형성을 위한 양극용 바인더의 양을 감소시키고 상대적으로 양극 활물질 또는 리튬 금속 산화물 입자들의 양을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 출력, 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0099] 상기 도전재는 활물질 입자들 사이의 전자 이동을 촉진하기 위해 포함될 수 있다. 예를 들면, 상기 도전재는 흑연, 카본 블랙, 그래핀, 탄소 나노 튜브 등과 같은 탄소계열 도전재 및/또는 주석, 산화주석, 산화티타늄, LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질 등을 포함하는 금속 계열 도전재를 포함할 수 있다.
- [0100] 일부 실시예들에 있어서, 양극(100)의 전극 밀도는 3.0 내지 3.9g/cc일 수 있으며, 바람직하게는 3.2 내지 3.8g/cc일 수 있다.
- [0101] 음극(130)은 음극 집전체(125) 및 음극 집전체(125)의 적어도 일면 상에 형성된 음극 활물질 층(120)을 포함할 수 있다. 예시적인 실시예들에 따르면, 음극 활물질 층(120)은 음극 집전체(125)의 양면(예를 들면, 상면 및 하면) 상에 형성될 수 있다. 음극 활물질 층(120)은 음극 집전체(125)의 상면 및 저면 상에 각각 코팅될 수 있다.

예를 들면, 음극 활물질 층(120)은 음극 집전체(125)의 표면 상에 직접 접촉할 수 있다.

- [0102] 예시적인 실시예에 따르는 음극 집전체(125) 및 음극 활물질 층(120)은 전술한 바와 같다.
- [0103] 예를 들면, 음극 활물질을 용매 내에서 예시적인 실시예에 따른 이차 전지용 바인더, 도전재 및/또는 분산제 등과 혼합 및 교반하여 음극 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 음극 슬러리를 음극 집전체(125) 상에 도포(코팅)한 후, 압축(압연) 및 건조하여 음극 활물질 층(120)을 형성할 수 있다.
- [0104] 상기 도전재로서 양극(100) 형성을 위해 사용된 물질들과 실질적으로 동일하거나 유사한 물질들이 사용될 수 있다.
- [0105] 예시적인 실시예들에 있어서, 음극 활물질 층(120)의 충전 밀도는 1.4 내지 1.9 g/cc 일 수 있다.
- [0106] 일부 실시예들에 있어서, 음극(130)의 면적(예를 들면, 분리막(140)과 접촉 면적) 및/또는 부피는 양극(100)보다 클 수 있다. 이에 따라, 양극(100)으로부터 생성된 리튬 이온이 예를 들면, 중간에 석출되지 않고 음극(130)으로 원활히 이동되어 출력, 용량 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0107] 양극(100) 및 음극(130) 사이에는 분리막(140)이 개재될 수 있다. 분리막(140)은 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체, 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 포함할 수 있다. 상기 분리막은 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 등으로 형성된 부직포를 포함할 수도 있다.
- [0108] 분리막(140)은 양극(100) 및 음극(130) 사이에서 상기 제2 방향으로 연장하며, 상기 리튬 이차 전지의 두께 방향을 따라 폴딩되어 권취될 수 있다. 이에 따라, 분리막(140)을 통해 복수의 양극들(100) 및 음극들(130)이 상기 두께 방향으로 적층될 수 있다.
- [0109] 예시적인 실시예들에 따르면, 양극(100), 음극(130) 및 분리막(140)에 의해 전극 셀이 정의되며, 복수의 전극 셀들이 적층되어 예를 들면, 젤리 롤(jelly roll) 형태의 전극 조립체(150)가 형성될 수 있다. 예를 들면, 분리막(140)의 권취(winding), 적층(lamination), 접음(folding) 등을 통해 전극 조립체(150)를 형성할 수 있다.
- [0110] 전극 조립체(150)는 케이스(160) 내에 수용되며, 전해질이 함께 케이스(160)내로 주입될 수 있다. 케이스(160)는 예를 들면, 파우치(pouch), 캔 등을 포함할 수 있다.
- [0111] 예시적인 실시예들에 따르면, 상기 전해질로서 비수 전해액을 사용할 수 있다.
- [0112] 비수 전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 상기 리튬염은 예를 들면 Li^+X^- 로 표현되며 상기 리튬염의 음이온(X^-)으로서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 등을 예시할 수 있다.
- [0113] 상기 유기 용매로서 예를 들면, 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌 카보네이트, 설포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌 설파이트 및 테트라하이드로퓨란 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 혹은 2 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [0114] 도 2에 도시된 바와 같이, 각 전극 셀에 속한 양극 집전체(105) 및 음극 집전체(125)로부터 각각 전극 탭(양극 탭 및 음극 탭)이 돌출되어 외장 케이스(160)의 일 측부까지 연장될 수 있다. 상기 전극 탭들은 외장 케이스(160)의 상기 일측부와 함께 융착되어 외장 케이스(160)의 외부로 연장 또는 노출된 전극 리드(양극 리드(107) 및 음극 리드(127))와 연결될 수 있다.
- [0115] 도 1에서는 양극 리드(107) 및 음극 리드(127)가 리튬 이차 전지 또는 외장 케이스(160)의 동일한 측부에 형성되는 것으로 도시되었으나, 서로 반대 측부에 형성될 수도 있다.
- [0116] 예를 들면, 양극 리드(107)는 외장 케이스(160)의 일 측부에 형성되며, 음극 리드(127)는 외장 케이스(160)의 상기 타 측부에 형성될 수 있다.
- [0117] 리튬 이차 전지는 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등으로 제조될 수

있다.

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 구체적인 실시예 및 비교예들을 포함하는 실험예를 제시하나, 이는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 첨부된 특허청구범위를 제한하는 것이 아니며, 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 실시예에 대한 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

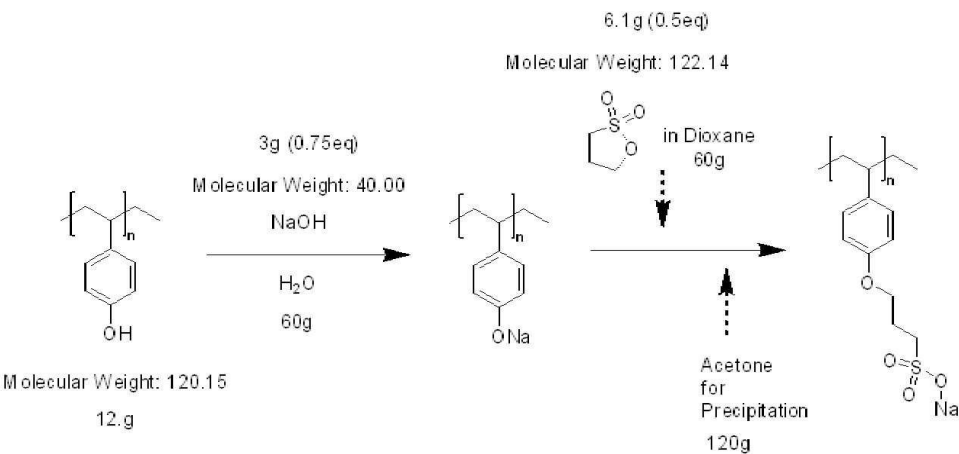
제조예

제조예 1

물 60g에 NaOH 3g을 녹이고, 중량 평균 분자량이 약 15,000인 HPS(Hydrophilic Polyhydroxystyrene) 수지 12g을 첨가하여 혼합액을 얻는다. dioxane 용매 60g에 프로판설통 6.1g(0.5eq)을 녹인 용액을 상기 혼합액에 적가하고, 상온에서 48시간 교반한다. 프로판 설통이 모두 소진됨을 GC로 확인한 후, 혼합액에 아세톤 120g을 첨가하여 고체의 침전을 유도한다. 침전된 고체를 여과하고 건조하여 고형분을 얻는다. 얻어진 고분자의 중량 평균 분자량(Mw)은 22500이었다. 상기 고형분이 10중량%가 되도록 물을 가하여, 바인더 용액을 얻었다.

구체적인 반응식은 하기 반응식 1과 같이 도시될 수 있다.

[반응식 1]



제조예 2 내지 3

제조예 1과 동일하게 제조하되, 프로판 설통의 당량(eq)을 하기 표 1과 같이 조절하였다. 그 결과 수득된 바인더의 중량 평균 분자량(Mw)은 하기 표 1과 같다.

표 1

	제조예		
	1	2	3
당량	0.5	0.3	0.9
중량 평균 분자량(Mw)	22500	19500	29000

제조예 4

스티렌-부타디엔 고무 바인더(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 1:1의 중량비로 혼합하여 혼합 바인더를 제조하였다.

실시예 및 비교예

인조흑연 98 중량부와 및 각 제조예의 바인더 2 중량부를 각각 혼합하여 총 100 중량부의 슬러리를 제조하였다. 실시예 1 내지 3의 음극에는 각각 제조예 1 내지 3의 바인더가 포함되었으며, 비교예 1의 음극에는 제조예 4의 바인더가 포함되었다.

상기 슬러리를 구리 호일에 도포 및 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 같은 로딩 레벨 및 충전 밀도

를 갖도록 실시예 및 비교예의 음극을 제조하였다. 각 실시예 및 비교예에 따른 음극의 로딩 레벨은 13 mg/cm^2 이었으며, 충전 밀도는 1.65 g/cc 였다.

[0140] 실험예

[0141] 전지의 특성을 평가하기 위하여, 다음과 같이 리튬 이차 전지를 제조하였다. 상술한 각 실시예 및 비교예에 따른 음극, 리튬 대극, 및 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터 Celgard 2500를 사용하여 압축하고, 내부에 전해액을 주입하여 코인형의 전지를 제조하였다.

[0142] 상기 전해액의 용매로서 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)가 30 대 70의 체적 비율로 혼합된 용매(EC:DEC=30v%:70v%)가 사용되었으며, 상기 용매에 전해질로서 1.3M 의 LiPF_6 가 첨가되었다. 또한, 전해액 총 100 중량부에 대하여 첨가제로 5중량부의 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)가 사용되었다.

[0144] 1. 음극의 접착성 평가

[0145] 만능시험기(연진에스텍 사, TXA Adhesion Testing Equipment)를 이용하여 구리 호일 위에 형성된 음극 활물질층을 테이프에 부착한 후, 180° peel 및 50mm/min 의 속도로 음극을 벗김으로써, 각 실시예 및 비교예에 따른 음극의 접착성을 평가하였다. 평가 결과는 하기 표 2와 같다.

[0147] 2. 음극의 크랙 평가

[0148] 실시예 및 비교예에 따른 각 음극을 전후로 한번씩 접은 이후 크랙의 발생 여부 및 핀홀의 유무를 관찰하였다. 구체적인 평가 기준은 아래와 같다.

[0149] <평가 기준>

[0150] ◎ : 크랙이 발생하지 않았으며 슬리팅(slitting)시 활물질의 탈락이 없음

[0151] ○ : 크랙이 발생하지 않았음

[0152] △ : 핀홀이 발생했음

[0153] X : 크랙 발생

표 2

	실시예			비교예
	1	2	3	1
접착강도 (gf/cm)	25	29	22	15
크랙	◎	◎	◎	△

[0157] 3. 이차 전지의 충방전 특성 평가

[0158] 상기 실시예 및 비교예의 각 음극을 포함하는 이차 전지에 대하여, 0.05C 로 1회 충방전을 실시하여 충전 용량, 방전 용량 및 초기 효율을 각각 측정하였다. 평가 결과는 하기 표 3과 같다.

[0160] 4. 이차 전지의 수명 특성 평가

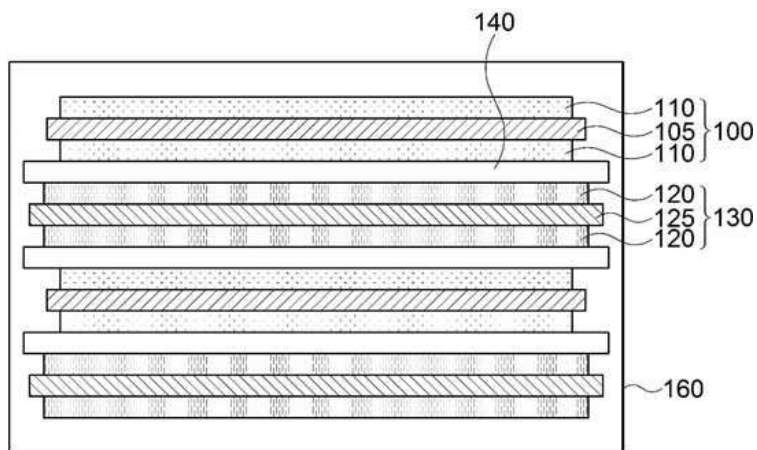
[0161] 상기 실시예 및 비교예의 각 음극을 포함하는 이차 전지에 대하여, 0.01V 내지 2V 사이에서 $0.1\text{C} \leftrightarrow 0.1\text{C}$ (1회 충방전)의 조건으로 충방전을 실시하여 수명 특성을 평가하였다.

[0162] 방전 용량 유지율을 기초로 수명 특성이 평가되었다. 방전 용량 유지율($30^{\text{th}}/1^{\text{st}}$)은 30 사이클의 방전 용량을 초기 방전 용량과 대비하여 % 비율로 나타낸 지표이다. 평가 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

	실시예			비교예
	1	2	3	1
충전 용량 (mAh/g)	3376	3327	3381	3366

도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 3으로 표시되는 반복단위에 포함된 각 작용기는 방향족 고리의 파라 자리에 치환된, 이차 전지용 바인더.

【변경후】

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 4로 표시되는 공중합체에 포함된 각 작용기는 방향족 고리의 파라 자리에 치환된, 이차 전지용 바인더.