



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월30일
(11) 등록번호 10-1323269
(24) 등록일자 2013년10월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0045861

(22) 출원일자 2013년04월25일

심사청구일자 2013년04월25일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020080047904 A

KR1020090037552 A

KR1020110063662 A

KR1020120027457 A

(73) 특허권자

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

이용민

대전광역시 유성구 계룡로38번길 96 (구암동)

최재철

대전광역시 대덕구 아리랑로 211 영진아파트 103동 403호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 7 항

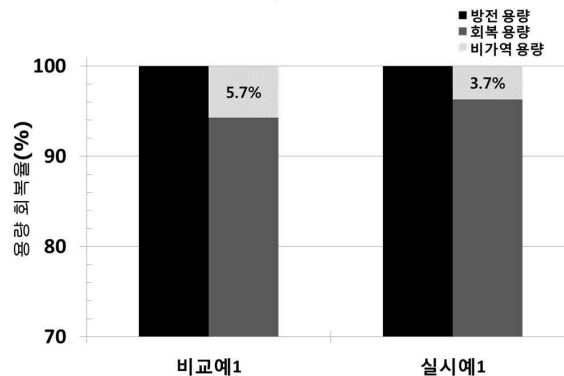
심사관 : 송현정

(54) 발명의 명칭 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명에 따른 전극용 바인더 조성물은 무수물과 다이소시아네이트를 반응하여 얻어진 폴리이미드; 비수계 고분자; 및 용매를 포함하는 전극용 바인더 조성물로 이루어질 수 있다. 본 발명에 따른 전극용 바인더 조성물은 전극내의 열적 특성과 안정성을 향상시켜 전지의 고온구동 및 고온저장에서의 전기화학적 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 그리고 내열성 고분자인 폴리이미드와 비수계 고분자가 일정 비율로 혼합되었으므로 전극 활물질 상호간 또는 전극활물질과 집전체 간의 결합력을 기존의 비수계 고분자 바인더의 접착특성과 비슷한 수준으로 유지할 수 있다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

손봉기

대전광역시 서구 대덕대로 415 상아아파트 101동
306호

이윤주

대전광역시 유성구 유성대로822번길 36-12 대왕주
택 209호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012-0128

부처명 교육과학기술부

연구사업명 첨단화학소재산업단지캠퍼스조성사업

연구과제명 리튬이차전지용 전극 설계 및 제조 조건에 따른 전기화학 특성 평가

주관기관 한밭대학교

연구기간 2012.08.15 ~ 2013.04.15

특허청구의 범위

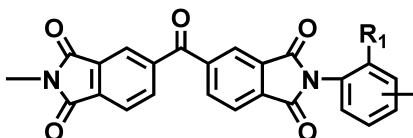
청구항 1

하기 화학식 1과 2의 단위를 가지는 공중합체이며, 무수물과 디이소시아네이트의 중합으로 이루어지는 폴리이미드;

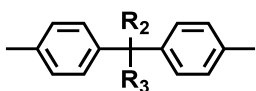
비수계 고분자; 및

용매를 포함하는 전극용 바인더 조성물이며, 상기 폴리이미드와 비수계 고분자의 혼합비는 5 내지 25 : 75 내지 95 중량비인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1, 2의 단위는 물분율이고, 화학식 1, 2의 물분율비는 0.5 내지 0.99 : 0.01 내지 0.5이며;

상기 R₁ 내지 R₅은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C6)알킬이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R₁은 메틸이고, R₃ 또는 R₄는 수소인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 무수물은 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 4' 4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드, 3,3' 4,4' -벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 트리멜리틱 에틸렌글리콜에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 디이소시아네이트는 톨루엔디이소시아네이트, 메틸렌디페닐디이소시아네이트, 메틸렌비스페닐디이소시아네이트, 디이소시아노헥산, 이소포론디이소시아네이트, 토릴렌디이소시아네이트 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 비수계 고분자는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴릭산, 폴리(스티렌술포닉산), 폴리(실리식산), 폴리(포스포릭산), 폴리(에틸렌술포닉산), 폴리(3-(비닐옥시)프로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페닐술포닉산), 폴리(에틸렌포스포닉산), 폴리(말레익산), 폴리(2-메타아크릴로일옥시에탄-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페논), 폴리(3-메타아크릴로일옥시프로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐벤조익산), 폴리에틸렌아민, 폴리아민, 폴리아미드아민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리(4-비닐벤질트리

메틸암모늄염), 폴리((디메틸이미노)트리메틸렌(디메틸이미노)헥사메틸렌디브로마이드)(폴리브렌), 폴리(2-비닐피페리딘염), 폴리(4-비닐피페리딘염), 폴리(비닐아민염) 및 폴리(2-비닐피리딘)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸아세트아미드, 디메틸설포옥사이드, 테트라히드로푸란, 메타-크레졸, 트리에틸아민, 포름아미드 및 벤조익에시드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물.

청구항 7

제 1항 내지 제 6항에서 선택되는 어느 하나의 전극용 바인더 조성물을 포함하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬이차전지용 전극에 포함되는 고온 특성 향상용 바인더 조성물 및 이를 이용하여 제조된 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 전자기기의 발전 속도가 증가하고, 환경오염 문제에 따른 화석연료의 사용이 줄어드는 추세에서 리튬이차전지의 적용분야가 휴대폰, 노트북과 같은 소형전자기기 및 중대형 이차전지가 장착될 전기자동차, 에너지 저장장치 등으로 점차 넓어지고 있다.

[0003] 리튬이차전지(Lithium-Ion Battery, LIB)는 1990년대 초에 일본에서 처음으로 실용화 되었는데 그 이전의 니켈-수소 이차전지와 비교하여 성능이 대폭 향상되었고 또한 편이성이 좋았기 때문에 수요가 급격하게 확대되었다. 결과적으로 수요 급증과 사용 분야의 확대에 부응하기 위해서는 고에너지밀도 또는 고출력의 리튬이차전지를 위한 새로운 재료 개발과 공정 개발이 지속적으로 요구되고 있다. 특히 전기자동차용 리튬이차전지는 고온 및 저온 사용 환경에서의 성능유지 와 10년 이상 장기적으로 사용이 가능하도록 신뢰성확보가 시급히 요구되고 있다.

[0004] 또한 새로운 양극 및 음극 활물질, 분리막, 전해액 등의 소재 개발뿐만 아니라 전극 두께와 밀도를 높일 수 있는 전지 설계 기술에 대해서도 활발한 연구가 진행 중에 있으며, 전극 집전체, 파우치 외장재, 전극 바인더 등 기타 소재에 의한 전지 성능 열화 또는 향상에 관한 연구 결과가 보고되면서, 상기 기타 소재에 대한 연구 개발도 본격적으로 시작되고 있는 시점이다. 그 중 리튬이차전지의 고온 열화가 전극 활물질 및 전해액의 분해에 주로 기인 하지만, 내열성 전극 바인더를 도입함으로써 전극의 물리적 결합력을 초기 상태로 유지함으로써 이를 개선할 수 있다고 예상된다.

[0005] 종래의 기술에서는 전극 바인더의 접착력을 향상시켜 전지의 전기화학적 특성을 향상시키는 연구가 많이 진행되었다. 대표적으로 대한민국 공개특허 10-2004-0078927에서 전지특성, 접착력, 코팅특성과 관련하여 물성이 구별되는 2상 이상의 구조를 가지는 복합 폴리머 입자를 함유하는 바인더로 사용하는 기술을 제시하고 있으며, 대한민국 공개특허 10-2008-0034218에서 공액디엔계 라텍스 입자와 폴리머 공중합체 라텍스 입자가 독립적인 상으로 존재하는 것을 특징으로 하는 조성물 및 이를 이용한 이차전지에 대해 제시하고 있다.

[0006] 이와 같이 다양한 리튬이차전지용 전극 바인더에 대한 기술이 제시되어 있지만, 상기 기술에 따라 제조된 전지는 상온 특성 향상만을 보고하고 있다. 그러나 고온 저장 및 구동이 빈번한 전기자동차용 리튬이차전지에 적합한 고내열성 전극 바인더에 관한 기술은 부족한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 10-2004-0078927 (2004년 09월 14일)

(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 10-2008-0034218 (2008년 04월 21일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 고내열성을 갖는 고분자인 폴리아미드를 기존 바인더인 비수계 고분자에 일정 중량비로 혼합하여 고온에서의 전기화학적 특성과 전지안정성을 향상을 위한 전극용 바인더 조성물 및 이를 포함하는 리튬이차전지의 제공을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

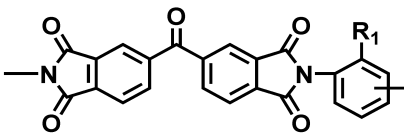
[0009] 본 발명은 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 양태는 하기 화학식 1과 2의 단위를 가지는 공중합체이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 600,000이며, 무수물과 디이소시아네이트의 중합으로 이루어지는 폴리아미드;

[0011] 비수계 고분자; 및

[0012] 용매를 포함하는 전극용 바인더이며, 상기 폴리아미드와 비수계 고분자의 혼합비는 5 내지 25 : 75 내지 95 중량비인 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물에 관한 것이다.

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (상기 화학식 1, 2의 단위는 물분율이고, 화학식 1, 2의 물분율비는 0.5 내지 0.99 : 0.01 내지 0.5이며;

[0018] 상기 R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C6)알킬이다.)

[0019] 본 발명의 다른 양태는 상기 무수물이 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 4',4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드 및 트리멜리틱 에틸렌글리콜 중 어느 하나 또는 둘 이상이며, 상기 디이소시아네이트는 톨루엔디이소시아네이트, 메틸렌디페닐디이소시아네이트, 메틸렌비스페닐디이소시아네이트, 디이소시아노hexan, 이소포론디이소시아네이트, 톨루엔디이소시아네이트 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물인 전극용 바인더 조성물에 관한 것이다.

[0020] 또한 비수계 고분자는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴릭산, 폴리(스티렌술포닉산), 폴리(실리식산), 폴리(포스포릭산), 폴리(에틸렌술포닉산), 폴리(3-(비닐옥시)프로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페닐술포닉산), 폴리(에틸렌포스포닉산), 폴리(말레익산), 폴리(2-메타아크릴로일옥시에탄-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페논), 폴리(3-메타아크릴로일옥시프로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐벤조익산), 폴리에틸렌이민, 폴리아민, 폴리아미드아민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리(4-비닐벤질트리메틸암모늄염), 폴리((디메틸이미노)트리메틸렌(디메틸이미노)헥사메틸렌디브로마이드)(폴리브렌), 폴리(2-비닐피페리딘염), 폴리(4-비닐피페리딘염), 폴리(비닐아민염) 및 폴리(2-비닐피리딘)에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물이며, 상기 용매는 N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸아세트아미드, 디메틸설포옥사이드, 테트라히드로퓨란, 메타-크레졸, 트리에틸아민, 포름아미드 및 벤조익에시드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 양태는 상기 전극용 바인더 조성물을 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

발명의 효과

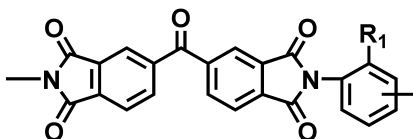
- [0022] 본 발명은 고온 특성 향상을 위해 기존의 비수계 고분자에 고내열성 고분자인 폴리이미드 바인더를 혼합하는 것으로 전극내의 열적 특성과 안정성을 향상시켜 전지의 고온구동 및 고온저장시의 전기화학적 특성을 획기적으로 향상시킬 수 있다. 또한 내열성 고분자인 폴리이미드와 비수계 고분자가 일정 비율로 혼합되었으므로 바인더의 접착특성은 기존의 바인더 시스템과 비슷한 수준으로 유지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

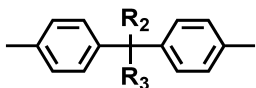
- [0023] 도 1은 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지의 상온 충방전 구동에 따른 용량 유지 특성에 관한 것이다.
- 도 2는 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지의 고온 충방전 구동에 따른 용량 유지 특성에 관한 것이다.
- 도 3은 실시예 및 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지의 고온 저장 후 용량 유지율 및 비가역용량을 비교한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 본 발명에 따른 고온 특성 향상을 위한 전극용 바인더 조성물 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0025] 본 발명에 따른 전극용 바인더 조성물은
- [0026] 하기 화학식 1과 2의 단위를 가지는 공중합체이고, 중량평균분자량이 10,000 내지 600,000인 폴리이미드;
- [0027] 비수계 고분자; 및
- [0028] 용매를 포함하는 전극용 바인더 조성물이며, 상기 폴리이미드와 비수계 고분자의 혼합비는 5 내지 25 : 75 내지 95 중량비인 것을 특징으로 한다.
- [0029] [화학식 1]



- [0030]
- [0031] [화학식 2]



- [0032]
- [0033] (상기 화학식 1, 2의 단위는 물분율이고, 화학식 1, 2의 물분율비는 0.5 내지 0.99 : 0.01 내지 0.5이며;
- [0034] 상기 R₁ 내지 R₃은 서로 독립적으로 수소 또는 (C1-C6)알킬이다.)

- [0035] 상기 폴리이미드는 무수물과 다이소시아네이트를 유기용매에 용해시켜 폴리이미드 전구체를 수득한 후, 이미드화 반응을 통해 얻을 수 있다. 상기의 중합방법은 고온반응이 필요치 않으면서도 비교적 저온에서 수행되며, 용매 내에서 완전히 이미드화를 이룰 수 있어 바람직하다.

- [0036] 상기 무수물은 당업계에서 통상적으로 사용하며, 유기용매에 용이하게 용해되는 것을 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3',4,4'-biphenyltetracarboxylic dianhydride), 1,2,4,5-벤젠테트라카르복실릭 디안하이드라이드(1,2,4,5-benzenetetracarboxylic dianhydride) 프탈릭 안하이드라이드(phthalic anhydride), 4' 4'-옥시디프탈릭 안하이드라이드(4' 4'-oxydiphthalic anhydride), 3,3' 4,4' -벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드(3,3' 4,4' -benzophenonetetracarboxylic dianhydride) 및 트리멜리틱 에틸렌글리콜(trimellitic ethylene glycol)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용하는 것이 좋다.

- [0037] 상기 디이소시아네이트는 상기 무수물과 함께 유기용매에 용이하게 용해되는 것을 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 톨루엔디이소시아네이트(Toluene Diisocyanate, TDI), 메틸렌디페닐디이소시아네이트(Methylene Diphenyl Diisocyanate, MDI), 메틸렌비스페닐디이소시아네이트(Methylene bisphenyl diisocyanate), 디이소시아노헥산(Diisocyno Hexane), 이소포론디이소시아네이트(Isophorone diisocyanate), 톨루엔디이소시아네이트(2,4-Toluene Ddiisocyanate) 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 좋다.
- [0038] 상기 화학식에서 더욱 바람직하게는 상기 R_1 은 메틸이고, R_2 또는 R_3 은 수소인 것이 바람직하다. 즉 3,3' 4,4' - 벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드와 톨루엔 디이소시아네이트로 결합되어진 단위와, 메틸렌 디페닐 디이소시아네이트의 단위가 중합반응을 통해 폴리이미드로 제조되는 것이 하기 기재될 폴리이미드와 기존의 비수계 고분자의 중량비 범위 내에서 본 발명이 목적으로 하는 고온에서의 접착력, 내열성 및 적은 부피변화 특성을 가지는 리튬이차전지를 제조할 수 있기 때문이다. 이때 상기 화학식 1, 2의 단위는 각각 물분율이며, 화학식 1, 2의 물분율비는 화학식 1이 0.5 내지 0.99 : 화학식 2가 0.01 내지 0.5인 것이 하기 기재될 유기용매에 효과적으로 용해될 수 있어 바람직하다.
- [0039] 본 발명에 따른 폴리이미드는 중량평균분자량이 10,000 내지 600,000인 것이 바람직하다. 중량평균분자량이 10,000 미만인 경우 상기의 폴리이미드를 이용해 만든 전극의 접착력이 약화되고, 600,000 초과인 경우 가공성이 나빠지고, 전해액의 젖음성이 낮아져 수명 특성이 크게 악화 될 수 있다.
- [0040] 본 발명에 따른 비수계 고분자는 유기용매에 용이하게 용해될 수 있는 것으로 불소계 수지가 바람직하고, 보다 바람직하게는 비닐리덴플로라이드계(vinylidene fluoride, VdF)인 것이 좋다. 중합체인 경우 VdF의 단독중합체(PVdF)이어도 좋고, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 등의 단량체와 공중합을 하여도 좋다.
- [0041] 상기 비수계 고분자로 예를 들면 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴릭산, 폴리(스티렌술포닉산), 폴리(실리식산), 폴리(포스포릭산), 폴리(에틸렌술포닉산), 폴리(3-(비닐옥시)포로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페닐설폰리산), 폴리(에틸렌포스포닉산), 폴리(말레익산), 폴리(2-메타아크릴로일옥시에탄-1-술포닉산), 폴리(4-비닐페논), 폴리(3-메타아크릴로일옥시프로판-1-술포닉산), 폴리(4-비닐벤조익산), 폴리에틸렌이민, 폴리아민, 폴리아미드아민, 폴리디아릴디메틸아모늄클로라이드, 폴리(4-비닐벤질트리메틸아모늄염), 폴리((디메틸이미노)트리메틸렌(디메틸이미노)헥사메틸렌디브로마이드)(폴리브렌), 폴리(2-비닐피페리딘염), 폴리(4-비닐피페리딘염), 폴리(비닐아민염) 및 폴리(2-비닐피리딘) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 사용하여도 무방하며, 바람직하게는 폴리비닐리덴플로라이드를 사용하는 것이 좋다.
- [0042] 본 발명에 따른 용매는 본 발명에 따른 폴리이미드 및 비수계 고분자를 용이하게 용해할 수 있는 유기용매를 사용하는 것이 좋으며, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N'-디메틸아세트아미드, 디메틸설포옥사이드, 테트라히드로퓨란, 메타-크레졸, 트리에틸아민, 포름아미드 및 벤조익에시드에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 폴리이미드는 당업계에서 통상적으로 알려져 있는 방법을 통해 입자 상태로 얻을 수 있다. 일례로 상기 기재된 이소시아네이트와 무수물 단량체를 용매에 혼합한 후, 교반을 통하여 폴리이미드 전구체를 얻은 후 상기 전구체를 n-dodecane에 분산하여 150 내지 250℃에서 3 내지 6시간 동안 열적 이미드화를 실시해 얻을 수 있다. 여기에 중합침전법, 기계적 분쇄법, 초음파 조사법, 재침전법, 전기분무법 등을 통해 생성되는 폴리이미드 입자의 크기를 조절할 수 있으며, 본 발명이 상기 제조방법 및 생성되는 폴리이미드 입자 크기에 한정하는 것은 아니다.
- [0044] 본 발명에 따른 전극용 바인더 조성물은 상기 폴리이미드와 비수계 고분자의 혼합비가 폴리이미드 5 내지 25 중량비 : 비수계 고분자 75 내지 95 중량비인 것이 좋으며, 바람직하게는 폴리이미드 5 내지 12 중량비 : 비수계 고분자 88 내지 95 중량비인 것이 바람직하다. 폴리이미드의 첨가량이 5 중량비 미만인 경우, 본 발명에서 요구하는 내열성이 제대로 발현되기 어려우며, 25 중량비를 초과하여 첨가하는 경우, 제조된 리튬이차전지의 상온 기대수명이 저하되고 제조비용이 크게 상승하게 된다.
- [0045] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 상기 전극용 바인더 조성물과, 전극 활물질 및 도전재가 혼합된 전극 합제용 슬러리를 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0046] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 상기 전극 합제용 슬러리를 제조한 후 양극 또는 음극을 구성하는 집전체에 상기 슬러리를 도포하고, 건조함으로써 전극을 형성한 다음, 전해액과 분리막을 구비하여 제조할 수 있다.

- [0047] 상기 전극 합제용 슬러리는 양극용 또는 음극용으로도 사용할 수 있다. 따라서 전극 활물질은 양극활물질 또는 음극활물질이어도 상관없으며, 리튬이차전지용 전극에 사용할 수 있다고 기재하고 있으나, 전기 이중층 캐패시터의 전극, 그 밖의 리튬 이온 캐패시터 등의 전극 등에도 적용할 수 있다.
- [0048] 상기 양극활물질은 당업계에서 통상적으로 사용하는 물질로서, 바람직하게는 리튬을 함유하는 전이금속 복합 산화물, 리튬인산화물 등을 사용할 수 있으나 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0049] 상기 양극활물질로 예를 들면, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.25}\text{Mn}_{0.75}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$, $\text{LiFe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiFe}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 음극활물질은 통상적으로 사용하는 탄소조성물을 들 수 있으며, 리튬이온을 삽입할 수 있는 금속산화물 또는 금속질화물 등도 자유롭게 사용 가능하다.
- [0051] 상기 음극활물질로 예를 들면, 천연 또는 인조 흑연, 열 분해된 탄소, 코크스류, 메소카본 마이크로비드, 탄소 파이버, 활성탄, 피치피복 흑연, 풀러렌 등의 탄소조성물 또는 산화주석, 산화규소, 티타늄산리튬 등의 주석이나 규소, 티타늄 등을 포함하는 금속산화물, $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 등의 금속질화물에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.
- [0052] 상기 도전재로는 아세틸렌블랙, 케첸블랙 등의 도전성 카본블랙, 그래파이트, 탄소섬유, 풀러렌 등의 탄소조성물을 사용할 수 있으나 본 발명이 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0053] 또한 상기 전극 합제용 슬러리는 필요에 따라서 증점제, 계면활성제 등을 더 포함할 수도 있으며, 리튬이차전지의 제조목적에 따라 자유롭게 조절 가능하다.
- [0054] 상기 전극 합제용 슬러리의 조성비는 전극용 바인더 조성물 2.5 내지 20 중량%, 전극 활물질 60 내지 95 중량% 및 도전재 2.5 내지 20 중량%를 포함하여 이루어지는 것이 좋으며, 상기 전극 바인더 조성물은 상기 용매에 용해된 상태로 첨가할 수 있는데 이때 농도는 전체 전극 바인더 조성물 100 중량%에 대하여 1 내지 12중량%가 되도록 조절하는 것이 좋다.
- [0055] 또한 이와는 별도로 전극 슬러리를 집전체에 용이하게 도포하기 위하여 상기 슬러리에 추가로 유기용매를 더 첨가할 수도 있다. 상기 유기용매는 폴리이미드 및 비수계 고분자를 용이하게 용해할 수 있는 용매를 사용하며, 첨가량은 상기 슬러리 100 중량부에 대해 1 내지 150 중량부를 첨가할 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0056] 상기 집전체는 양극과 음극 집전체로 구성될 수 있으며, 화학적으로 안정한 전자 전도체이면 특별히 한정하지 않는다. 상기 집전체로 예를 들면 알루미늄, 알루미늄, 니켈, 티타늄 또는 이들의 합금, 탄소, 도전성 수지, 금속 전도체 표면에 탄소 또는 티타늄을 처리한 것을 사용할 수 있으며, 표면을 산화하거나 요철을 형성하여 사용하여도 무방하다.
- [0057] 상기 전극 합제용 슬러리는 상기 집전체에 도포하여 처리할 수 있는데, 도포방법은 통상적인 방법으로 진행할 수 있으며, 슬릿다이코터, 리버스롤코터, 립코터, 블레이드코터, 나이프코터, 그라비아코터, 딥코터 등의 방법을 이용할 수 있다.
- [0058] 슬러리의 도포가 끝난 집전체는 건조하여 전극을 형성할 수 있다. 건조조건은 용매의 증발여부에 따라 다르며, 본 발명이 이에 한정하고 있지 않으나, 60 내지 200℃에서 30 내지 180 분간 수행하는 것이 좋다. 열처리가 끝난 전극은 압연 과정을 통해 두께를 조절 할 수 있다.
- [0059] 상기 전해액은 전해질염과 전해질염의 용해용 유기용매를 포함하여 제조될 수 있으며, 통상적으로 리튬이차전지에 사용되는 것이라면 종류에 한정하지 않는다.
- [0060] 상기 전해질염으로 예를 들면 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 공지의 전해질염을 예시할 수 있고, 유기 용매로서는, 예를 들어 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카르보네이트, 프로필렌카보네이트 등의 탄화수소계 용매; $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{H}$, $\text{CF}_3\text{COOCF}_3$, $\text{CF}_3\text{COOCH}_2\text{CF}_3$ 등의 불소계 용매, 이들의 혼합 용매 등을 예시할 수 있지만, 이들에만 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용하는 공지의 것으로서, 미공성 폴리에틸렌 필름, 미공성 폴리프로필

렌 필름, 미공성 에틸렌-프로필렌 공중합체 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌 2층 필름, 미공성 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 필름 등을 들 수 있다. 또한, 상기 분리막에 아라미드 수지를 도포한 필름 혹은 폴리아미드이미드 및 알루미늄 필러를 포함하는 수지를 도포한 필름 등도 사용할 수 있다.

[0062] 이하 실시예 및 비교예를 통하여 본 발명에 따른 전극용 바인더 조성물 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대해 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 전지는 다음과 같이 측정하였다.

[0064] (고온 구동 특성)

[0065] 하기 실시예 및 비교예를 통해 제조된 양극과, 450 μ m의 리튬메탈로 이루어진 음극; 폴리에틸렌 분리막(ND420, Asahi kasei); 1.15M의 리튬헥사플루오르포스페이트 리튬염과 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트가 각각 3 : 7의 부피비를 갖도록 혼합된 유기용매를 포함하는 전해액;을 이용하여 2032 코인 반쪽 전지를 제조하였다. 각각의 리튬이차전지는 25℃(상온 구동 특성), 60℃(고온 구동 특성)에서 충전 0.1C, 방전 0.1C의 1 사이클로 포메이션 과정을 거친 후, 충전 0.2C, 방전 0.2C 3 사이클로 전지를 안정화시켰다. 이 후에 3 ~ 4.2V의 전압영역에서 충전 0.5C, 방전 0.5C하여 각 온도에서의 수명 특성을 평가하였다.

[0066] (고온 저장 특성)

[0067] 상기 구동 특성에서 제조한 방법과 동일한 방법으로 리튬이차전지를 제조하고, 25℃에서 충전 0.1C, 방전 0.1C의 1 사이클로 포메이션 과정을 거친 후, 충전 0.2C, 방전 0.2C 3 사이클로 전지를 안정화시켰다. 충전상태를 50%로 맞춘 후, 60℃의 오븐에서 10일간 보관하고 상온에서 0.5C 충방전을 통해 비가역용량을 확인하였다.

[0068] (전해액 함침에 따른 전극 두께 변화)

[0069] 먼저 하기 표 1의 조성비와 같이 폴리아미드와 폴리비닐리덴플로라이드를 혼합한 후 N-메틸피롤리돈에 용해시켰다. 그 후 블레이드 코터를 이용해 집전체 위에 코팅하고, 130℃에서 40분간 건조하여 얻었다. 함침 전 제조된 필름의 두께를 측정한 후, 상기 구동 특성 측정 시 제조한 전해액과 동일한 전해액에 함침시켜 60℃의 오븐에서 10일간 보관한 후, 두께 변화를 측정하였다.

[0070] (실시예 1) - 리튬이차전지용 양극의 제조

[0071] 양극활물질로 리튬코발트옥사이드 90 중량%, 도전재로 카본블랙(TIMCAL, Super-P, 40nm) 5 중량%를 준비하였다. 이와는 별도로 하기 표 1과 같은 조성으로 전극용 바인더 조성물을 5 중량%를 준비하여 혼합하여 혼합물을 제조하였다. 여기에 N-메틸피롤리돈 용제를 더 첨가하여 전극 합제용 슬러리를 제조한 후, 두께 15 μ m의 알루미늄 호일(Al foil)에 도포하여 130℃ 오븐에서 40분간 건조하여 리튬이차전지용 양극을 제조하였다. 양극 건조 후 롤 프레스를 실시하여 전극의 두께 및 밀도를 조절하였다. 제조된 양극을 이용하여 상기 구동 특성에 기재된 제조 방법과 동일한 방법으로 반쪽 전지를 제조하고, 각각의 물성을 측정하였다.

[0072] (실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2)

[0073] 하기 표 1과 같은 조성으로 전극용 바인더 조성물을 제조한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 반쪽 전지를 제조하고, 각각의 물성을 측정하였다.

[0074] [표 1]

	조성비 (중량비)		농도(wt%)
	PVdF	PI	
실시예 1	9	1	10
실시예 2	8	2	10
비교예 1	10	-	10
비교예 2	-	10	10

[0075]

[0076] (상기 표 1에서 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF)의 중량평균분자량은 350,000이며, 폴리아미드(PI)는 상기 화학식 1 및 2와 같이 3,3', 4,4' -벤조페논테트라카르복실릭 디안하이드라이드, 톨루엔 디이소시아네이트 및 메틸렌디페닐디이소시아네이트가 중합하여 이루어졌으며, 상기 화학식 1의 물분율비는 0.8, 상기 화학식 2의 물분율비는 0.2이며, 중량평균분자량은 150,000이며, 용매는 N-메틸피롤리돈(NMP)이며, 농도는 질량을 기준으로 (PVdF+PI)/(PVdF+PI+NMP)로 계산하였다.)

[0077] [표 2]

바인더 조성	함침 전 두께(μm)	함침 후 두께(μm)	변화율(%)
실시예 1	7	8	14
실시예 2	8	9	13
비교예 1	7	16	129
비교예 2	9	9	0

[0078]

[0079] 하기 도 1과 같이 상온(25℃)에서 전지 구동 시 실시예 1(PVdF : PI = 9 : 1)의 전지는 PVdF만을 도입한 비교예 1과 유사한 상온 수명 특성을 보인다. 반면 실시예 2(PVdF : PI = 8 : 2) 및 PI만을 도입한 비교예 2는 상온 수명 특성이 저하됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 폴리이미드 바인더가 유기 전해액과의 친화성이 낮아 전극 내부로의 전해액 함침 특성이 떨어지기 때문인 것으로 보인다.

[0080] 또한 도 2와 같이 고온(60℃)에서 전지 구동 시, 폴리이미드를 첨가해 주었을 경우 고온 수명 특성이 향상됨을 보이는데, 이는 폴리이미드 바인더의 낮은 젖음성이 높은 온도에 의해 개선되기 때문인 것으로 보인다.

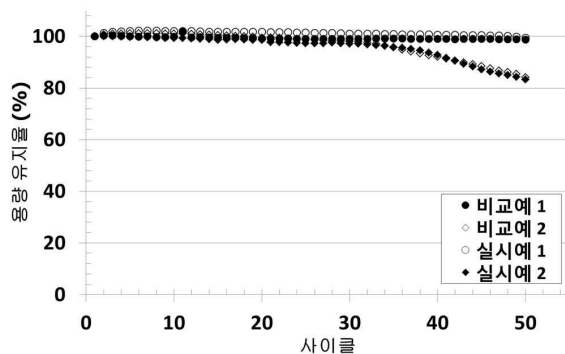
[0081] 이를 종합하면 실시예 1과 같이 PVdF : PI가 9 : 1의 조성비를 가지는 경우가 비교예 1에 대비해 상온에서의 수명특성이 비슷하고, 고온에서의 수명특성은 더욱 향상된 것을 볼 수 있었다.

[0082] 또한 고온저장 후의 비가역용량을 비교한 도 3을 보면, 혼합바인더를 사용한 실시예 1이 전지가 폴리비닐리덴플로라이드만을 사용한 비교예 1에 비해 비가역용량이 크게 감소됨을 확인 할 수 있었다.

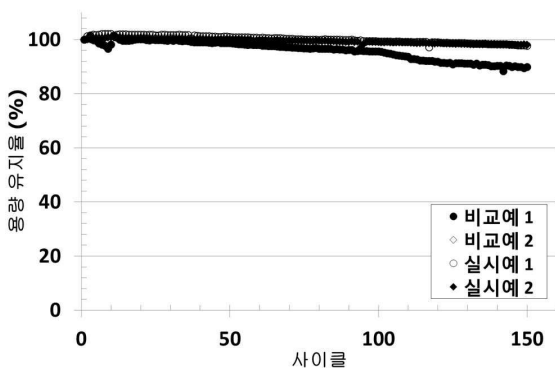
[0083] 또한 고온 수명 및 저장 특성의 원인을 규명하기 위해 고온환경의 전해액에 함침된 바인더 필름의 두께 팽창 정도를 나타낸 표 2를 보면 혼합바인더를 사용한 실시예 1, 2가 비교예 1에 비해 두께 변화가 적어 고온에서의 안정성이 더 뛰어난 것을 확인할 수 있었다. 다만 폴리이미드만을 사용한 비교예 2의 경우 폴리이미드의 낮은 젖음성 때문에 두께변화가 거의 없음을 알 수 있으나, 상온에서의 수명 특성이 저하되고, 가격이 비싸다는 단점이 있으므로 단독으로 사용하기 부적합하다는 것을 알 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

