



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0076604
(43) 공개일자 2017년07월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0178016
 (22) 출원일자 2016년12월23일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020150186123 2015년12월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
이정우
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박찬기
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (74) 대리인
김홍균

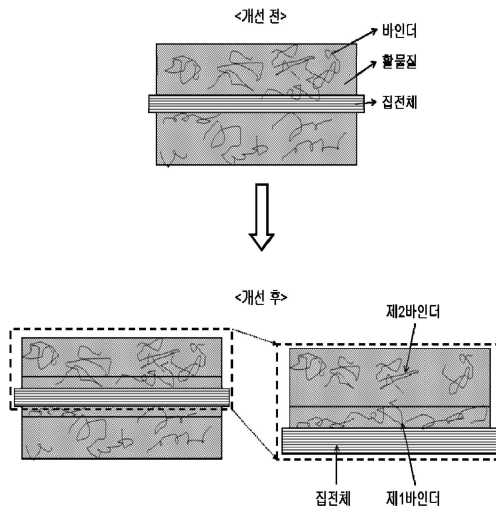
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **접착력이 개선된 리튬 이차전지용 전극**

(57) 요약

본 발명은 전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합체가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서, 제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 제 1 전극 합체층; 및 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 1 전극 합체층 상에 코팅되어 있는 제 2 전극 합체층;을 포함하며; 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 상기 제 2 바인더의 수평균 분자량보다 크거나 같은 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/621 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합체가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서,
제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 제 1 전극 합체층; 및
제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 1 전극 합체층 상에 코팅되어 있는 제 2 전극 합체층;
을 포함하며;

상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 상기 제 2 바인더의 수평균 분자량보다 크거나 같은 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전극 합체층의 두께는 제 2 전극 합체층의 두께를 기준으로 1 내지 45%의 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전극 합체층의 두께는 제 2 전극 합체층의 두께를 기준으로 5 내지 30%의 크기인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전극 합체층의 전극 활물질과 제 2 전극 합체층의 전극 활물질의 종류는 동일한 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전극 합체층에서 제 1 바인더의 함량은 제 1 전극 합체층의 전체 중량을 기준으로 20 내지 45 중량%이고, 상기 제 2 전극 합체층에서 제 2 바인더의 함량은 제 2 전극 합체층의 전체 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 전극 합체층 및 제 2 전극 합체층은 각각 전자 전도성의 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 도전재의 함량은, 각각 제 1 바인더 및 제 2 바인더 100 중량부 대비 20 중량부 내지 100 중량부인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 바인더와 제 2 바인더의 수평균 분자량은 동일한 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 제 1 바인더의 함량은 제 2 바인더의 함량을 기준으로 120 내지 200 중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 10

전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합제가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서,
제 1 바인더와 도전재를 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 프라이머(Primer) 코팅층; 및
제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 프라이머 코팅층 상에 코팅되어 있는 전극 합제층;
을 포함하며;

상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 상기 제 2 바인더의 수평균 분자량보다 크거나 같은 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 프라이머 코팅층의 두께는 0.1 내지 3.0 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 프라이머 코팅층에서 제 1 바인더의 함량은 프라이머 코팅층 전체 중량을 기준으로 50 내지 85 중량%이고, 상기 전극 합제층에서 제 2 바인더의 함량은 전극 합제층 전체 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 13

제 1 항 또는 제 10 항에 있어서, 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량은 100 이상이고, 제 2 바인더의 수평균 분자량은 제 1 바인더의 수평균 분자량보다 낮은 범위에서 10,000,000 이하인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 14

제 1 항에 따른 이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,

(i) 제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 집전체에 도포한 후 건조하여 제 1 전극 합제층을 형성하는 단계;

(ii) 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 상기 제 1 전극 합제층에 도포한 후 건조하여 제 2 전극 합제층을 형성하는 단계; 및

(iii) 상기 제 1 전극 합제층과 제 2 전극 합제층을 건조 및 압연하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 15

제 10 항에 따른 이차전지용 전극을 제조하는 방법으로서,

(i) 제 1 바인더와 도전재를 포함하는 슬러리를 집전체에 도포한 후 건조하여 프라이머 코팅층을 형성하는 단계;

(ii) 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 상기 프라이머 코팅층에 도포한 후 건조하여 전극 합제층을 형성하는 단계; 및

(iii) 상기 프라이머 코팅층과 전극 합제층을 건조 및 압연하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 16

제 1 항 또는 제 10 항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 17

제 16 항에 따른 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 18

제 17 항에 따른 전지팩을 전원으로 사용하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 많은 연구가 행해지고 있다.

[0003] 대표적으로 전지의 재료 면에서는 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성의 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등과 같은 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.

[0004] 이러한 리튬 이차전지는, 소비자의 요구에 의해 고전압 및 고용량을 구현할 수 있는 모델로 개발이 진행되고 있는데, 고용량을 구현하기 위해서는, 제한된 공간 내에 리튬 이차전지의 4대 요소인 양극재, 음극재, 분리막, 및 전해액의 최적화 공정이 요구된다.

[0005] 일반적으로, 고용량을 구현하기 위한 가장 쉬운 방법은 집전체 위에 많은 양의 전극 활물질을 올리는 것이나, 이러한 방법은 일정 수준의 전극 접착력이 확보되지 않으면 전극 코팅, 건조, 압연 공정 시에 전극 탈리가 발생하게 되어 전지 성능 및 안정성이 저하되는 문제를 야기할 수 있다.

[0006] 따라서, 고용량을 구현하면서도 전지 성능 및 안정성이 우수한 전지를 제조하기 위해, 전극 접착력을 향상시키는 방법에 대한 연구가 당업계에서 활발히 진행되었으며, 현재 전극 접착력을 향상시키기 위한 바인더를 전극 내에 포함하는 방법이 널리 쓰이고 있다.

[0007] 전극을 구성하는 전극 활물질, 도전재, 및 집전체는 상온 상태가 고체이고, 표면 특성이 상이하어, 상온에서 쉽게 결합하기 어렵지만, 고분자 바인더를 이용할 경우, 상기 전극의 구성요소들 간의 결합력을 높여, 전극 코팅, 건조, 압연 공정 시에 전극의 탈리 현상을 억제할 수 있다.

[0008] 그러나 여전히, 전극을 코팅한 후 100℃ 이상의 고온으로 건조하는 과정에서, 바인더의 Tg 이상의 온도 조건으로 인해, 슬러리 상태로 포함되어 있는 바인더가 용매가 휘발되는 방향(집전체에서 먼 방향)으로 움직여, 전극 집전체와 전극 사이의 접착력이 약화되는 문제점이 존재하였다.

[0009] 따라서, 높은 이론 용량을 가지면서도 전극의 구조적 안정성을 도모하여, 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 접착력이 우수한 전극 합제 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 접착력이 상이한 전극 합제층들을 사용하여 전극을 제조하고, 이러한 전극을 사용하여 이차전지를 만드는 경우, 집전체와 활물질의 접착력을 확보하여 높은 전지 용량을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 전극에 포함되는 바인더의 함량을 줄여 가격 절감의 효과도 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차전지용 전극은, 전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합제가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서,

[0013] 제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 제 1 전극 합제층; 및

[0014] 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 제 1 전극 합제층 상에 코팅되어 있는 제 2 전극 합제층;

- [0015] 을 포함하며;
- [0016] 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 상기 제 2 바인더의 수평균 분자량보다 크거나 같은 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또는, 본 발명에 따른 이차전지용 전극은, 전극 활물질과 바인더를 포함하는 전극 합제가 집전체에 코팅되어 있는 이차전지용 전극으로서,
- [0018] 제 1 바인더와 도전제를 포함하고 있고, 집전체 상에 코팅되어 있는 프라이머(Primer) 코팅층; 및
- [0019] 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하고 있고, 상기 프라이머 코팅층 상에 코팅되어 있는 전극 합제층;
- [0020] 을 포함하며;
- [0021] 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 상기 제 2 바인더의 수평균 분자량보다 크거나 같은 것을 특징으로 한다.
- [0022] 종래에는, 전극의 제조 시 바인더와 활물질을 단순 혼합한 전극 합제층을 사용하였는데, 전극 건조 과정에서 바인더가 집전체에서 먼 방향으로 이동하여, 전극 활물질과 집전체 간의 접촉력이 감소하며, 이로 인해, 전극의 탈리가 야기되어 전지 성능 및 안정성이 저하되는 문제가 있었다.
- [0023] 이에, 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구를 거듭한 끝에, 상기와 같이 두 전극 합제층을 포함하면서, 집전체 계면 부근에 수평균 분자량이 상대적으로 큰 바인더를 포함한 전극 합제층을 먼저 도포할 경우, 전극 건조 과정 중에 바인더가 집전체에서 먼 쪽으로 이동하더라도, 집전체 계면과 바인더 간의 거리를 최소화하여 전극 활물질과 집전체 간 접촉력의 저하를 방지할 수 있음을 확인하였다.
- [0024] 구체적으로, 수평균 분자량이 상대적으로 큰 바인더는 그렇지 않은 바인더와 비교하여, 이동성이 떨어지므로, 전극 건조 과정 중에 집전체에서 먼 쪽으로 이동하는 바인더의 양을 최소화할 수 있고, 따라서 수평균 분자량이 상대적으로 크거나 같은 바인더를 집전체와 가까운 쪽의 제 1 바인더로 사용하여 본 발명의 전극을 구성할 수 있다.
- [0025] 하나의 구체적인 예에서, 상기 제 1 바인더와 제 2 바인더의 수평균 분자량은 동일할 수 있다.
- [0026] 집전체와 가까운 제 1 전극 합제층은 제 2 전극 합제층과 비교하여, 전극 활물질과 집전체 사이의 접촉력 확보가 더욱 중요하다.
- [0027] 따라서 상기와 같이, 제 1 바인더와 제 2 바인더의 수평균 분자량을 동일하게 구성할 경우, 상기 제 1 바인더의 함량은 제 2 바인더의 함량을 기준으로 120 내지 200 중량%일 수 있다.
- [0028] 상기 범위를 벗어나, 상기 제 1 바인더의 함량이 제 2 바인더의 함량을 기준으로 120 중량% 미만일 경우, 소망하는 수준의 접촉력을 확보하기 어려운 문제점이 있으며, 반면에 200 중량%를 초과할 경우, 제 1 전극 합제층에 포함되는 바인더에 비해, 전극 활물질의 양이 지나치게 적어, 전지 성능을 발휘하기 어려운 문제점이 있다.
- [0029] 또한, 상기 제 1 바인더와 상기 제 2 바인더는 서로 다른 크기의 수평균 분자량을 가질 수 있으며, 이때 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량의 크기는 제 2 바인더의 수평균 분자량의 크기보다 큰 범위를 만족한다면 특별히 한정되지 아니하나, 상세하게는 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량은 100 이상 내지 10,000,000 이하이고, 제 2 바인더의 수평균 분자량은 제 1 바인더의 수평균 분자량보다 낮은 범위에서 100 이상 내지 10,000,000 이하일 수 있다.
- [0030] 상기 제 1 바인더의 수평균 분자량이 100 미만인 경우, 전극 건조 과정에서, 제 1 바인더가 집전체로부터 먼 쪽으로 쉽게 움직이게 되어, 소망하는 수준의 전극 접촉력을 얻기 어려우며, 제 2 바인더의 수평균 분자량이 10,000,000을 초과할 경우, 전극 내 포함되는 전극 활물질의 함량이 줄어들어 전지 성능을 발휘하기 어려운 문제점이 있다.
- [0031] 상기 제 1 바인더 및 제 2 바인더는 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄론화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 또는 스티렌(styrene monomer: SM), 부타디엔 (butadiene: BD), 및 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate: BA)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체들의 다양한 공중합체일 수 있다.
- [0032] 이하에서는, 상기 두 가지 구성의 이차전지용 전극에 대해 자세히 설명한다.
- [0033] 먼저, 제 1 전극 합제층과 제 2 전극 합제층을 포함하는 이차전지용 전극에 있어서, 상기 제 1 전극 합제층의

두께는 제 2 전극 합체층의 두께를 기준으로 상세하게는 1 내지 45%의 크기일 수 있으며, 보다 상세하게는 5 내지 30%의 크기일 수 있다. 제 2 전극 합체층은 이후에서 설명하는 바와 같이, 활물질의 함량이 제 1 전극 합체층에 비해 상대적으로 높으므로, 사이클 특성 내지 레이트 특성의 향상 측면에서, 상기와 같이 제 2 전극 합체층의 두께를 상대적으로 크게 하는 것이 바람직하다.

- [0034] 이때, 상기 제 1 전극 합체층에서 제 1 바인더의 함량은 제 1 전극 합체층의 전체 중량을 기준으로 20 내지 45 중량%이고, 상기 제 2 전극 합체층에서 제 2 바인더의 함량은 제 2 전극 합체층의 전체 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0035] 상기 범위를 벗어나, 각각의 바인더의 함량이 너무 낮은 경우에는, 집전체와 활물질 사이 또는 활물질간의 접촉력이 낮아져 본 발명의 소망하는 효과를 이루기 어렵고, 반면에 각각의 바인더의 함량이 너무 높은 경우에는, 전극 내의 저항증가를 초래하여 전지의 특성이 저하되고, 활물질 및 도전재의 함량이 상대적으로 낮아짐에 따라 전극의 용량 및 전도성이 낮아지는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.
- [0036] 특히, 집전체와 가까운 제 1 전극 합체층의 경우, 집전체와 활물질 사이의 접촉력을 최대한 확보하기 위해, 제 2 전극 합체층과 비교하여, 상대적으로 바인더의 함량을 크게 하는 것이 바람직하다.
- [0037] 상기와 같이, 본 발명에 따른 전극은, 제 1 전극 합체층과 제 2 전극 합체층에 포함되는 바인더의 함량비를 상이하게 구성함으로써, 종래 동일한 수준의 접촉력을 얻기 위해 필요했던 바인더의 양보다 훨씬 적은 양의 바인더를 사용하는 것이 가능하여, 가격 절감의 효과를 가짐과 동시에, 전극의 용량 및 전도성 측면에서도 일정 수준 이상의 효과를 발휘한다.
- [0038] 또한, 상기 제 1 전극 합체층 및 제 2 전극 합체층은 전도성을 향상시키기 위하여, 각각 전자 전도성의 도전재를 더 포함할 수 있고, 이때, 상기 도전재의 함량은, 각각 제 1 바인더 및 제 2 바인더 100 중량부 대비 20 중량부 내지 100 중량부일 수 있다.
- [0039] 상기 범위를 벗어나, 도전재의 함량이 20 중량부 미만인 경우에는 소망하는 정도의 전도성을 얻을 수 없고, 100 중량부를 초과하는 경우에는 상대적으로 활물질의 함량이 줄어 용량이 감소하는 바, 바람직하지 않다.
- [0040] 한편, 프라이머 코팅층 및 전극 합체층을 포함하는 이차전지용 전극에 있어서, 전극 합체층만이 전극 활물질을 포함하는 바, 프라이머 코팅층 및 전극 합체층의 두께비는 특별히 한정되지 아니하나, 상기 프라이머 코팅층의 두께는 상세하게는 0.1 내지 3.0 μm 일 수 있다.
- [0041] 상기 프라이머 코팅층의 두께가 0.1 μm 미만인 경우에는, 집전체와 전극 합체층의 접촉력을 향상시킬 수 있는 제 1 바인더가 매우 적게 포함되는 바, 상기 소망하는 효과를 얻기 어렵고, 3.0 μm 를 초과하는 경우에는, 활물질을 포함하는 전극 합체층의 양이 상대적으로 줄어 용량이 줄고, 프라이머층이 저항으로 작용할 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [0042] 이때, 상기 프라이머 코팅층에서 제 1 바인더의 함량은 프라이머 코팅층 전체 중량을 기준으로 50 내지 85 중량%이고, 상기 전극 합체층에서 제 2 바인더의 함량은 전극 합체층 전체 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%일 수 있다.
- [0043] 상기 범위를 벗어나, 각각의 바인더의 함량이 너무 낮은 경우에는, 집전체와 활물질 사이 또는 활물질간의 접촉력이 낮아져 본 발명의 소망하는 효과를 이루기 어렵고, 반면에 각각의 바인더의 함량이 너무 높은 경우에는, 전극 내의 저항증가를 초래하여 전지의 특성이 저하되고, 활물질 및 도전재의 함량이 상대적으로 낮아짐에 따라 전극의 용량 및 전도성이 낮아지는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.
- [0044] 나아가, 상기 프라이머 코팅층은 상대적으로 집전체와 가까이 있는 바, 집전체와 활물질 간의 접촉력 향상을 위해, 상기와 같은 상대적으로 많은 함량의 바인더를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0045] 또한, 상기 프라이머층에, 포함되어 있는 전자 전도성의 도전재의 함량은, 제 1 바인더 100 중량부 대비 20 중량부 내지 100 중량부일 수 있다.
- [0046] 상기 범위를 벗어나, 도전재의 함량이 20 중량부 미만인 경우에는 소망하는 정도의 전도성을 얻을 수 없고, 100 중량부를 초과하는 경우에는 상대적으로 활물질의 함량이 줄어 용량이 감소하는 바, 바람직하지 않다.
- [0047] 상기 제 1 전극 합체층의 전극 활물질과 제 2 전극 합체층의 전극 활물질의 종류는 동일할 수도 있고, 서로 다를 수도 있으나, 상세하게는 동일할 수 있다.

- [0048] 상기 이차전지용 전극이 양극인 경우, 상기 전극 활물질은 양극 활물질로서, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬
- [0049] 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임)또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; LiNi_xMn_{2-x}O₄로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0050] 반면, 상기 이차전지용 전극이 음극인 경우, 상기 전극 활물질은 음극활물질로서, 예를 들어 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀(graphene), 및 섬유상 탄소로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, Si계 물질, Li_xFe₂O₃(0 ≤ x ≤ 1), Li_xWO₂(0 ≤ x ≤ 1), Sn_xMe_{1-x}Me'_yO₂(Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0 < x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0051] 한편, 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 집전체는 3 내지 500 μm의 두께로 이루어진다. 이러한 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0052] 한편, 상기에서 설명한 바와 같이, 상기 전극 합제층에는 필요에 따라, 도전재 등의 성분들이 선택적으로 더 포함될 수도 있다.
- [0053] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.
- [0054] 경우에 따라서는, 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 충전제가 선택적으로 첨가될 수 있다. 이러한 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0055] 또한, 점도 조절제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.
- [0056] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴 플로라이드 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 앞서 설명한 용매가 점도 조절제로서의 역할을 병행할 수 있다.
- [0057] 상기 접착 촉진제는 집전체에 대한 활물질의 접착력을 향상시키기 위해 첨가되는 보조성분으로서, 바인더 대비

10 중량% 이하로 첨가될 수 있으며, 예를 들어 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.

- [0058] 한편, 본 발명은, 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0059] 먼저, 본 발명에 따른 제 1 전극 합제층과 제 2 전극 합제층을 포함하는 이차전지용 전극은, 예를 들어, 하기와 같은 과정을 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0060] (i) 제 1 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 집전체에 도포한 후 건조하여 제 1 전극 합제층을 형성하는 단계;
- [0061] (ii) 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 상기 제 1 전극 합제층에 도포한 후 건조하여 제 2 전극 합제층을 형성하는 단계; 및
- [0062] (iii) 상기 제 1 전극 합제층과 제 2 전극 합제층을 건조 및 압연하는 단계.
- [0063] 한편, 본 발명에 따른 프라이머 코팅층과 전극 합제층을 포함하는 이차전지용 전극은, 예를 들어, 하기와 같은 과정을 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.
- [0064] (i) 제 1 바인더와 도전재를 포함하는 슬러리를 집전체에 도포한 후 건조하여 프라이머 코팅층을 형성하는 단계;
- [0065] (ii) 제 2 바인더와 전극 활물질을 포함하는 슬러리를 상기 프라이머 코팅층에 도포한 후 건조하여 전극 합제층을 형성하는 단계; 및
- [0066] (iii) 상기 프라이머 코팅층과 전극 합제층을 건조 및 압연하는 단계.
- [0067] 또한, 상기 코팅의 방법과, 건조, 압연 등은 당업계에 공지되어 있는 전극 제조방법에서의 코팅, 건조, 압연 등이 특별히 한정없이 적용될 수 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 전극 제조방법은 필요에 따라 일부 과정이 변경될 수 있으며, 이들은 모두 본 발명의 범주에 포함되는 것으로 해석되어야 한다. 예를 들어, 건조 과정은 각각의 전극 합제층의 형성 단계에서 수행될 수 있고, 압연 과정 역시 마찬가지이다.
- [0069] 본 발명은 또한 상기 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0070] 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 구조의 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다.
- [0071] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다.
- [0072] 경우에 따라서는, 상기 분리막 위에 전지의 안정성을 높이기 위하여 겔 폴리머 전해질이 코팅될 수 있다. 이러한 겔 폴리머 중 대표적인 것으로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로니트릴 등이 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0073] 상기 리튬염 함유 비수계 전해질은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있고, 상기 비수 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐

알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합제 등이 사용될 수 있다.

[0076] 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.

[0077] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $LiSCN$, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0078] 또한, 상기 리튬염 함유 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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.

[0079] 하나의 바람직한 예에서, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiN(SO_2CF_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.

[0080] 본 발명은, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[0081] 상세하게는, 상기 디바이스는 모바일 전자기기, 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 또는 플러그-인(Plug-in) 하이브리드 전기자동차(HEV) 또는 전력저장용 시스템일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 상기 전지모듈 및 전지팩의 구조 및 그것들의 제작 방법과, 상기 디바이스의 구조 및 그것의 제작 방법은 당업계 공지되어 있으므로, 본 명세서에서는 그에 대한 자세한 설명을 생략한다.

발명의 효과

[0083] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 이차전지용 전극은 바인더의 수평균 분자량이나 함량이 상이한 두 전극 합체층을 포함하여, 집전체와 활물질 간의 접촉력을 향상시킴으로써, 전지 성능 및 안정성을 향상시키면서도, 종래의 동일 수준의 접촉력을 확보하기 위해 요구되었던 바인더의 함량과 비교하여, 바인더의 함량을 줄여 가격 절감의 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0084] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 리튬 이차전지용 전극과 종래기술의 리튬 이차전지용 전극을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 이하, 본 발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0086] <실시예 1>

[0087] 1-1. 제 1 음극 합체 슬러리 제조

[0088] 제 1 바인더로서 수평균 분자량이 10,000,000인 SBR binder를 사용하고, 흑연 : 카본 블랙 (Carbon black): 제 1 바인더 : CMC의 양이 90.5 : 2.0 : 5.0 : 2.5가 되도록 계량한 후 물에 넣고 혼합(mixing)하여 제 1 음극 합체층 제조용 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다.

[0089] 1-2. 제 2 음극 합체 슬러리 제조

[0090] 제 2 바인더로서, 수평균 분자량이 10,000,000인 SBR binder를 사용하고 흑연 : 카본 블랙(Carbon black): 제 2 바인더 : CMC의 양이 95.0 : 2.0 : 2.0 : 1.0가 되도록 계량한 후 물에 넣고 혼합(mixing)하여 제 2 음극 합체층 제조용 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다.

- [0091] 1-3. 음극의 제조
- [0092] 제 1 음극 합제 슬러리를 구리 호일의 집전체에 5 μm 의 두께로 코팅하고 건조한 후, 제 2 음극 합제 슬러리를 제 1 음극 합제층 상에 140 μm 의 두께로 코팅하고 건조한 다음, 압연하여 전체 두께가 145 μm 인 음극을 제조하였다.
- [0093] <실시예 2>
- [0094] 상기 실시예 1에서, 제 1 음극 합제 슬러리를 구리 호일의 집전체에 10 μm 의 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0095] <실시예 3>
- [0096] 상기 실시예 1에서, 제 1 음극 합제 슬러리를 구리 호일의 집전체에 20 μm 의 두께로 코팅한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0097] <실시예 4>
- [0098] 상기 실시예 1에서, 흑연 : 카본 블랙 (Carbon black): 제 1 바인더 : CMC의 양이 87.0 : 2.0 : 10.0 : 5.0 가 되도록 제 1 음극 합제 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0099] <실시예 5>
- [0100] 상기 실시예 1에서, 흑연 : 카본 블랙 (Carbon black): 제 1 바인더 : CMC의 양이 68.0 : 2.0 : 20.0 : 10.0 가 되도록 제 1 음극 합제 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0101] <비교예 1>
- [0102] 실시예 1에서의 제 1 바인더를 이용한 슬러리 만으로 전체 두께가 140 μm 인 음극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하였다.
- [0103] <비교예 2>
- [0104] 실시예 1에서의 제 2 바인더를 이용한 슬러리 만으로 전체 두께가 140 μm 인 음극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법을 사용하였다.
- [0105] <비교예 3>
- [0106] 실시예 4에서의 제 1 바인더를 이용한 슬러리 만으로 전체 두께가 140 μm 인 음극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 4과 동일한 방법을 사용하였다.
- [0107] <비교예 4>
- [0108] 실시예 5에서의 제 1 바인더를 이용한 슬러리 만으로 전체 두께가 140 μm 인 음극을 제조한 것을 제외하고는 실시예 5과 동일한 방법을 사용하였다.
- [0109] <실험예 1> 바인더 함량
- [0110] 실시예 1 내지 실시예 5의 음극 제조에 사용된 바인더의 총 함량과 비교예 1 내지 비교예 4의 음극 제조에 사용된 바인더의 총 함량을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	총 바인더 함량($\text{mg}/25\text{cm}^2$)
실시예 1	0.00536
실시예 2	0.00586
실시예 3	0.00686
실시예 4	0.00586
실시예 5	0.00536
비교예 1	0.0131
비교예 2	0.00524
비교예 3	0.0262
비교예 4	0.0524

- [0112] 상기 표에서와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 음극은, 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 음극 대비 두께가 더 두꺼움에도 불구하고, 제조에 요구되는 바인더 함량이 현저하게 낮은 것을 알 수 있다.
- [0113] 즉, 본 발명의 실시예들에 따른 음극에서는 바인더의 함량을 상대적으로 적게 하여, 바인더로 인한 비용 절감 효과가 달성될 수 있으며, 다른 한편으로는, 상대적으로 감소된 바인더 함량 만큼, 음극 활물질의 함량을 크게 하여 용량을 증대할 수 있는 점에 주목해야 한다.
- [0114] <실험예 2> 바인더 물성 평가
- [0115] 본 발명에 따라, 이중 코팅 구조를 가지는 바인더를 이용한 음극에서 접착력을 평가하기 위하여, 하기와 같은 실험을 실시하였다.
- [0116] 실시예 1 내지 5와 비교예 1 내지 2에 의해 제조된 음극을 DMC 전해액 용매에 담지 후, 초기 접착력을 각각 측정하고, 상온에서 7일 간 보관 후 꺼내어 변화된 전극의 접착력을 재측정하여 표 2에 나타내었다.

표 2

	180° peel strength (gf/cm)	
	초기	7일 후
실시예 1	36	29
실시예 2	38	30
실시예 3	41	33
실시예 4	48	38
실시예 5	65	48
비교예 1	45	35
비교예 2	25	19
비교예 3	60	43
비교예 4	80	65

- [0117]
- [0118] 상기 표 2에서와 같이, 실시예 1 내지 실시예 5의 음극은, 표 1에 나타난 바인더의 총 함량을 참고할 때, 상대적으로 적은 바인더 함량을 포함함에도 불구하고 바인더가 약 2배 내지 10배인 비교예 1, 3, 4의 음극에 비교될 만한 수준의 접착력을 가지는 것을 알 수 있다.
- [0119] 단적으로, 거의 동일한 바인더 총 함량을 가지는 실시예 1의 음극과 비교예 2의 음극을 비교하면, 상당한 접착력 차이가 있음을 알 수 있다.
- [0120] 음극의 두께를 고려하면, 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 음극에서는, 통상적으로, 표 1에서와 같은 바인더 함량이 필연적으로 요구되지만, 본 발명에 따른 실시예들인 실시예 1 내지 실시예 5에서는, 상대적으로 적은 바인더 함량으로도 상대적으로 두께가 두꺼운 음극의 제조가 가능하면서도, 상대적으로 우수한 접착력을 가지는 것에 주목해야 한다.
- [0121] 다시 말하면, 동일한 바인더 함량 하에서는 실시예 1 내지 실시예 5에 따른 음극에서 더욱 높은 접착력이 발현될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0122] 결과적으로, 실시예 1 내지 5의 음극은, 비교예 1 내지 4와 비교하여 낮은 바인더 함량으로도 상대적으로 높은

수준의 접착력이 확보됨을 알 수 있으며, 이로서, 가격 절감의 효과가 있음을 예측할 수 있다.

[0123] 상기 실험에 1과 실험에 2에 따른 결과는 도 2에 더욱 구체적으로 도시되어 있는 바, 이하에서는 도 2를 참조하여 상세하게 설명한다.

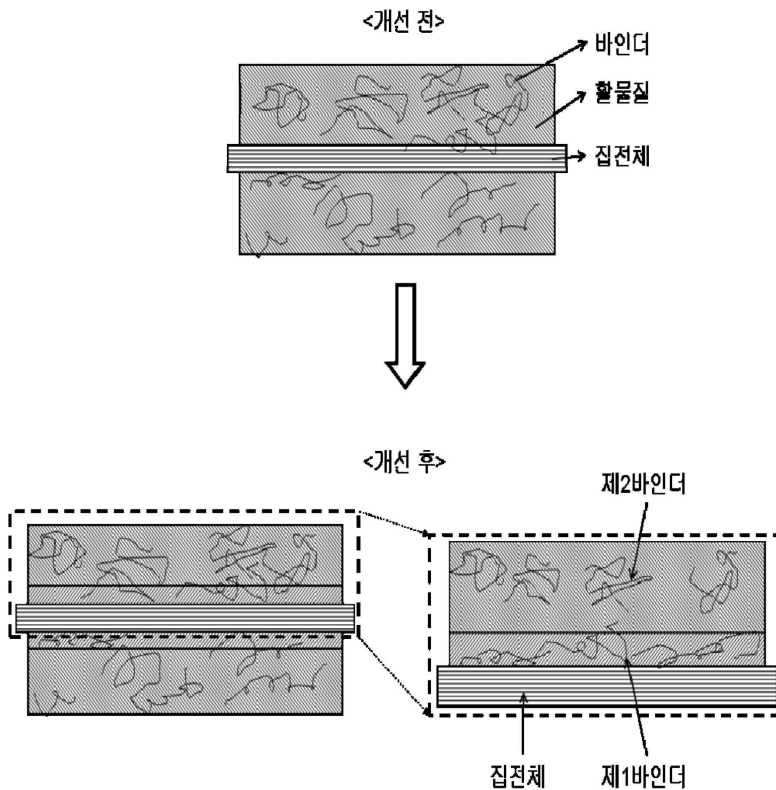
[0124] 도 2을 참조하면, 비교예 1 내지 비교예 4에 따른 음극들에서는 바인더의 함량이 높을수록, 접착력이 비례하여 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 이는 소망하는 두께의 전극에서 소망하는 접착력 발현을 위해서는 바인더의 함량을 크게 해야 함을 의미한다.

[0125] 반면에 본 발명에 따른 실시예들에서는, 집전체에 대한 실질적인 접착력을 발현하는 제 1 음극 합제 슬러리의 코팅 두께가 두꺼울수록, 그리고 제 1 음극 합제 슬러리에 포함되는 제 1 바인더의 함량이 높을수록 접착력이 현저히 증가하는 것을 알 수 있으며, 이때, 제 2 바인더의 함량에는 변화가 없으므로, 음극에 포함되는 전체 바인더 함량을 적게 할 수 있는 것이다.

[0126] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1



도면2

