

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/016540 A1

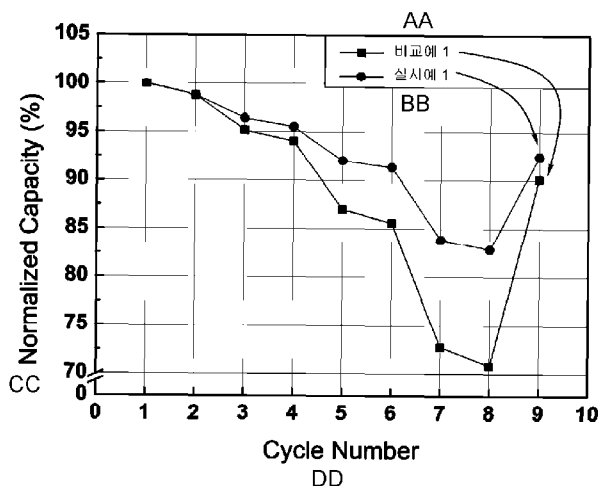
- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/64 (2006.01) H01M 2/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/006816
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 25일 (25.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0089285 2013년 7월 29일 (29.07.2013) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).

- (72) 발명자: 김정호 (KIM, Kyoung Ho); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
김제영 (KIM, Je Young); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 권지윤 (KWON, Ji Yoon); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 하희진 (HAH, Hoe Jin); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김일홍 (KIM, Il Hong); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 엄인성 (UHM, In Sung); 305-380 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 손창규 (SOHN, Chang Kyu); 135-910 서울시 강남구 테헤란로 147 1403 호, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Comparative example
BB ... Example
CC ... Normalized Capacity (%)
DD ... Cycle Number

(57) Abstract: The present invention provides an electrode comprising: a current collector having a functional group or radical at the surface thereof, the functional group or radical being combined with an electrode material; and an electrode mixture layer formed on the current collector.

(57) 요약서: 본 발명은 표면에 전극재와 결합하는 기능기(functional group) 또는 라디칼이 구비된 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 전극 합재 층을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극을 제공한다.



(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, 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 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [3] 이러한 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.
- [4] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져 나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.
- [5] 특히, 방전 용량을 높이기 위해, 이론적 방전 용량이 372 mAh/g인 천연 흑연에 방전 용량이 큰 실리콘, 주석, 실리콘-주석 합금 등과 같은 재료를 복합하여 사용하는 경우, 충전 및 방전이 진행됨에 따라 재료의 부피 팽창이 현저히 증가하게 되고, 이로 인해 전극재로부터 음극재의 이탈이 발생하여, 결과적으로, 반복적인 사이클이 진행되면서 전지의 용량이 급격히 저하되는 문제점이 야기되었다.
- [6] 종래에는 강한 접착력으로 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이의 분리를 방지하기 위하여 용매계 바인더인 폴리불화비닐리덴(PVdF)등의 물질을 첨가하는 기술들이 제시되었으나, 바인더 사용 함량에 따라 전지 내부의 저항이 증가하고 출력이 낮아지는 근본적인 문제를 해결할 수 없다.
- [7] 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [9] 본 발명의 목적은, 전극 집전체 및 전극 활물질에 대한 밀착력 및 지지력이 우수한 효과가 있는 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를

제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 따라서, 본 발명의 비제한적인 예에서 전극은, 표면에 전극재와 결합하는 기능기(functional group) 또는 라디칼이 구비된 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 형성되는 전극 합재 층을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [11] 상기 기능기는, 극성기일 수 있다.
- [12] 상기 기능기는, 수산화기, 카복실기, 카보닐기, 알데히드, 아민기, 플루오르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.
- [13] 상기 기능기는, 전극재와 화학 결합을 하는 구조일 수 있다.
- [14] 상기 기능기는, 전극재와 수소 결합(Hydrogen bonding)하는 구조일 수 있다.
- [15] 상기 전류 집전체 층은, 물에 대한 접촉각이 5 도 이상 내지 40 도 이하의 범위 내일 수 있다.
- [16] 상기 기능기 또는 라디칼은, 코로나 표면 개질법, 플라즈마 표면 개질법, 자외선 표면 개질법, 전자선 표면 개질법으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방법을 이용하여 도입될 수 있다.
- [17] 상기 전류 집전체는, 금속 소재로 이루어질 수 있다.
- [18] 또한, 상기 금속 전류 집전체의 표면에는, 기능기가 도입된 금속 산화물이 존재할 수 있다.
- [19] 상기 전류 집전체는, 알루미늄 집전체 또는 구리 집전체일 수 있다.
- [20] 상기 전극재는, 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인딩 고분자, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부티디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인딩 고분자, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인딩 고분자, 폴리 알코올계 바인딩 고분자, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인딩 고분자, 폴리 이미드계 바인딩 고분자, 폴리 에스테르계 바인딩 고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 바인딩 고분자일 수 있다.
- [21] 본 발명은 또한, 상기 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지를 제공할 수 있다.
- [22] 상기 전지는, 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 리튬 폴리머 전지로 이루어진 군에서 선택된 하나일 수 있다.
- [23] 상기 전지는 일반적으로 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극에 개재되는 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며, 전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 설명한다.
- [24] 일반적으로, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물인 전극 합재를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기

혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

- [25] 상기 양극 활물질은, 예를들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co, Ni, Fe, Cr, Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe, Co, Ni, Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [26] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [27] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 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.
- [28] 한편, 상기 탄성을 갖는 흑연계 물질이 도전재로 사용될 수 있고, 상기 물질들과 함께 사용될 수도 있다..
- [29] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

- [30] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 점유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [31] 본 발명은 또한, 상기 전극을 포함하는 이차전지를 제공하고, 상기 이차전지는 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.
- [32] 상기 음극은 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조 및 프레스하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전제, 바인더, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.
- [33] 상기 음극 활물질은, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있고, 상세하게는 탄소계 물질 및/또는 Si를 포함할 수 있다.
- [34] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [35] 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. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [36] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [37] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄,

테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

- [38] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [39] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [40] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [41] 또한, 상기 리튬염 함유 비수 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, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [42] 하나의 구체적인 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 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.
- [43] 본 발명은, 상기 전지를 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.
- [44] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프

카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

[45] 도 1 및 2는 실험예 3에 따른 수명특성을 나타내는 그래프들이다.

발명의 실시를 위한 형태

[46] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[47]

[48] <실시예 1>

[49]

[50] 양극의 제조

[51] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ 을 사용하고, 도전재(carbon black), 바인더(PVdF)를 각각 95: 2: 3의 중량비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 넣고 믹싱하여 양극 합제를 제조하였다.

[52] 20 μm 두께의 알루미늄 호일을 사용하고, 플라즈마 표면 개질법을 사용하여 알루미늄 호일 표면에 친수성 기능이 도입된 금속 산화물이 존재하는 양극 전류 집전체를 제조하였다.

[53] 제조된 양극 합제를 상기 양극 전류 집전체에 80 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[54]

[55] 음극의 제조

[56] 음극으로는 천연 흑연/ Si계 활물질을 사용하고, 도전재(carbon black), 바인더(SBR), 증점제(CMC)를 각각 94: 2: 3: 1의 중량비로 H_2O 에 넣고 믹싱하여 음극 합제를 제조하였다.

[57] 20 μm 두께의 구리 호일을 사용하고, 플라즈마 표면 개질법을 사용하여 구리 호일 표면에 친수성 기능이 도입된 금속 산화물이 존재하는 음극 전류 집전체를 제조하였다.

[58] 제조된 음극 합제를 상기 음극 전류 집전체에 80 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[59]

[60] 집전체의 표면처리

[61] 상기 전류 집전체를 제조하는 과정에서, Plasma 처리 방법을 사용하여 집전체의 표면처리를 수행하였다. Plasma 처리는 12kw MF 를 가하면 전기장에 의해 전자가 가속되어 GN2 (N_2) Gas와 CDA (Clean Dry Air) Gas 를 이온화 시켜서 발생한 활성종이 250 mm * 250 mm 알루미늄 호일 또는 구리 호일과 충돌하게 하여 집전체의 표면처리를 수행하였다.

[62]

[63] 이차전지의 제조

[64] 상기 음극과 양극 사이에 분리막(셀가드™, 두께: 20 μm)을 개재하여 전극조립체를 제조한 후, 상기 전극조립체를 파우치형 전지케이스에 수납한 고, 에틸 카보네이트와 디메틸 카보네이트와 에틸메틸 카보네이트가 부피비를 기준으로 1:1:1으로 혼합되어 있고, 리튬염으로 1 M의 LiPF_6 를 포함하고 있는 리튬 비수계 전해액을 첨가하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[65]

[66] <비교예 1>

[67] 양극 집전체로서 별도의 표면처리를 하지 않은 알루미늄 호일을 사용하고, 음극 집전체로서 별도의 표면처리를 하지 않은 구리 호일을 사용하여 제조한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[68]

[69] <실험예 1>

[70] 실시예 1의 Al Foil과 Cu Foil 집전체의 표면 상태가 Plasma 표면처리를 통하여 친수성으로 변화되었는지 확인하기 위하여 Contact Angle을 측정하였다. 실시예 1의 양극, 음극 집전체를 잘라 슬라이드 글라스에 고정시킨 후 H_2O 를 3 μL 떨어뜨려서 Contact Angle을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[71]

[72] 표 1

[Table 1]

	알루미늄 호일의 접촉각	구리 호일의 접촉각
실시예 1	29.3° 	35.9° 
비교예 1	90.8° 	53.0° 

[73]

[74] <실험예 2>

[75] 실시예 1 및 비교예 1의 전극을 이용하여 접착력 시험을 수행하였다. 실시예 1 및 비교예 1의 전극을 잘라 슬라이드 글라스에 고정시킨 후, 전극 집전체를 벗겨 내면서 180도 벗김 강도를 측정하였다. 평가는 5개 이상의 벗김 강도를 측정하여 평균값으로 정하여 하기 표 2에 나타내었다.

[76]

[77] 표 2

[Table 2]

	양극 전극 접착력	음극 전극 접착력
실시예 1	24 gf/cm	14 gf/cm
비교예 1	11 gf/cm	8 gf/cm

[78]

[79] <실험예 3>

[80] 실시예 1 및 비교예 1의 전지를 이용하여 25°C의 온도에서 0.1C의 충전 전류로 충전 중지 전압 4.25 V까지 충전한 후 방전 속도를 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 0.1C로 변화시키면서 각각 2 Cycle (마지막 0.1C만 1 Cycle) 씩 방전 중지 전압 2.5 V까지 방전하는 충방전 시험을 수행하였다. 하기 도 1과 표 3은 0.1C 방전용량 대비 0.2C, 0.5C, 1C 방전용량을 보여준다. 하기 도 2는 실시예 1 및 비교예 1의 전지를 이용하여 45°C의 온도에서 0.2C의 충전 전류로 충전 중지 전압 4.25 V까지 충전한 후 0.5C의 방전 전류로 방전 중지 전압 2.5 V까지 방전하는 충방전 Cycle 시험을 수행한 결과를 보여준다.

[81]

[82] 표 3

[Table 3]

	0.2C 방전용량(2 nd Cycle) / 0.1C 방전용량 (%)	0.5C 방전용량(2 nd Cycle) / 0.1C 방전용량 (%)	1C 방전용량(2 nd Cycle) / 0.1C 방전용량 (%)
실시예 1	95.5%	91.3%	82.9%
비교예 1	94.8%	88.1%	75.9%

[83]

[84] 상기 실험예 2 및 3을 따르면, 실시예 1의 전지의 경우 비교예 1의 전지에 비하여 접착력이 우수하고, 레이트와 Cycle 특성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[85] 이는 전지의 제조 과정에서, 양극 및 음극 집전체를 구성하는 알루미늄 호일 및 구리 호일에 플라즈마 표면 개질법을 사용하여, 표면에 친수성 기능기가 도입된 금속 산화물이 존재하는 전류 집전체를 사용함으로써, 전극 집전체와 전극 합제의 접착력을 향상시켜 전자 전도도 저하 및 용량의 감소를 방지할 수 있기 때문이다. 따라서, 양극과 음극 모두에 본 발명에 따른 제조방법을 적용하면, 레이트와 Cycle 특성이 더욱 향상되는 효과가 있다.

[86]

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

산업상 이용가능성

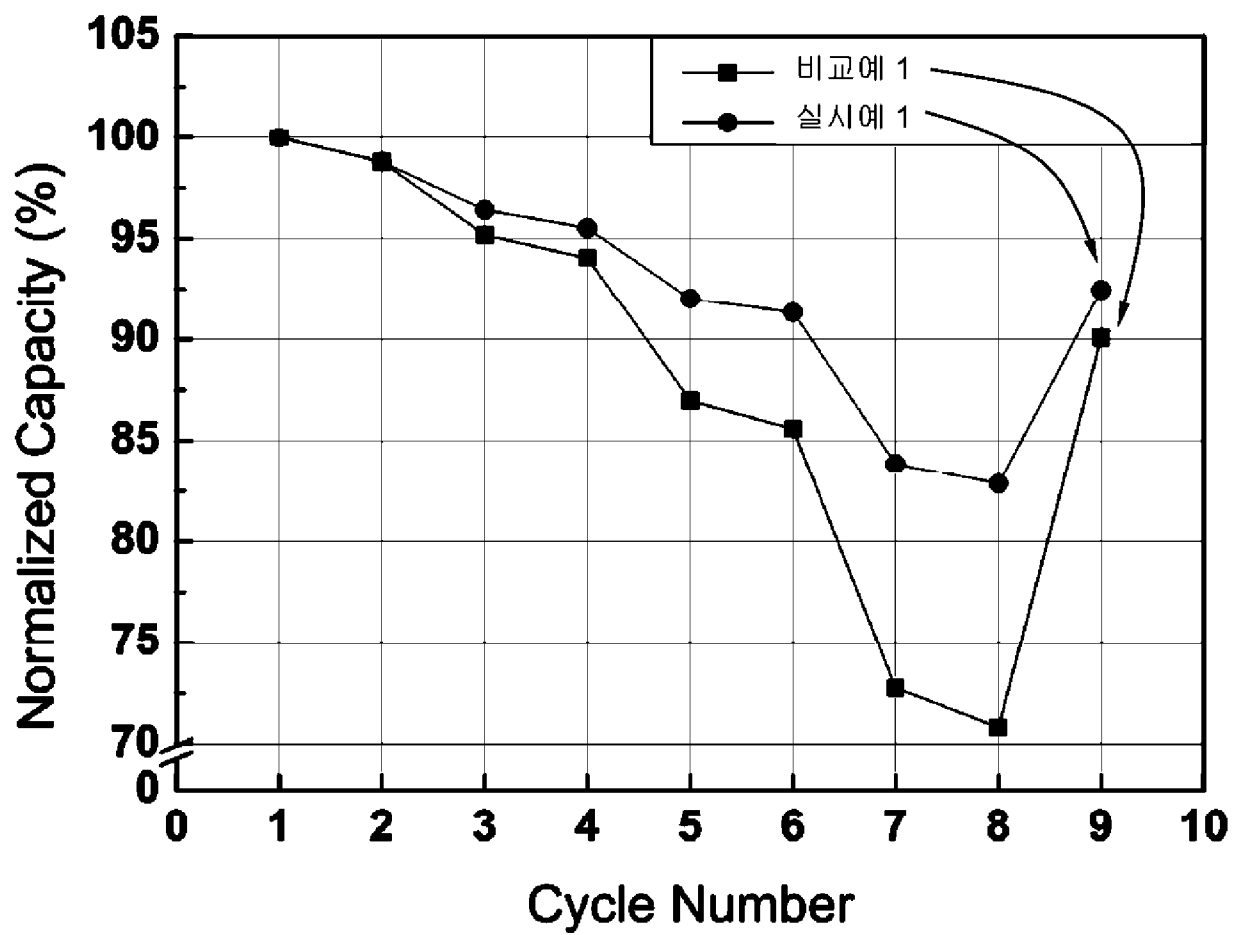
- [88] 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 전극은, 고전극 집전체 및 전극 활물질에 대한 밀착력 및 지지력이 우수한 효과가 있는 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

청구범위

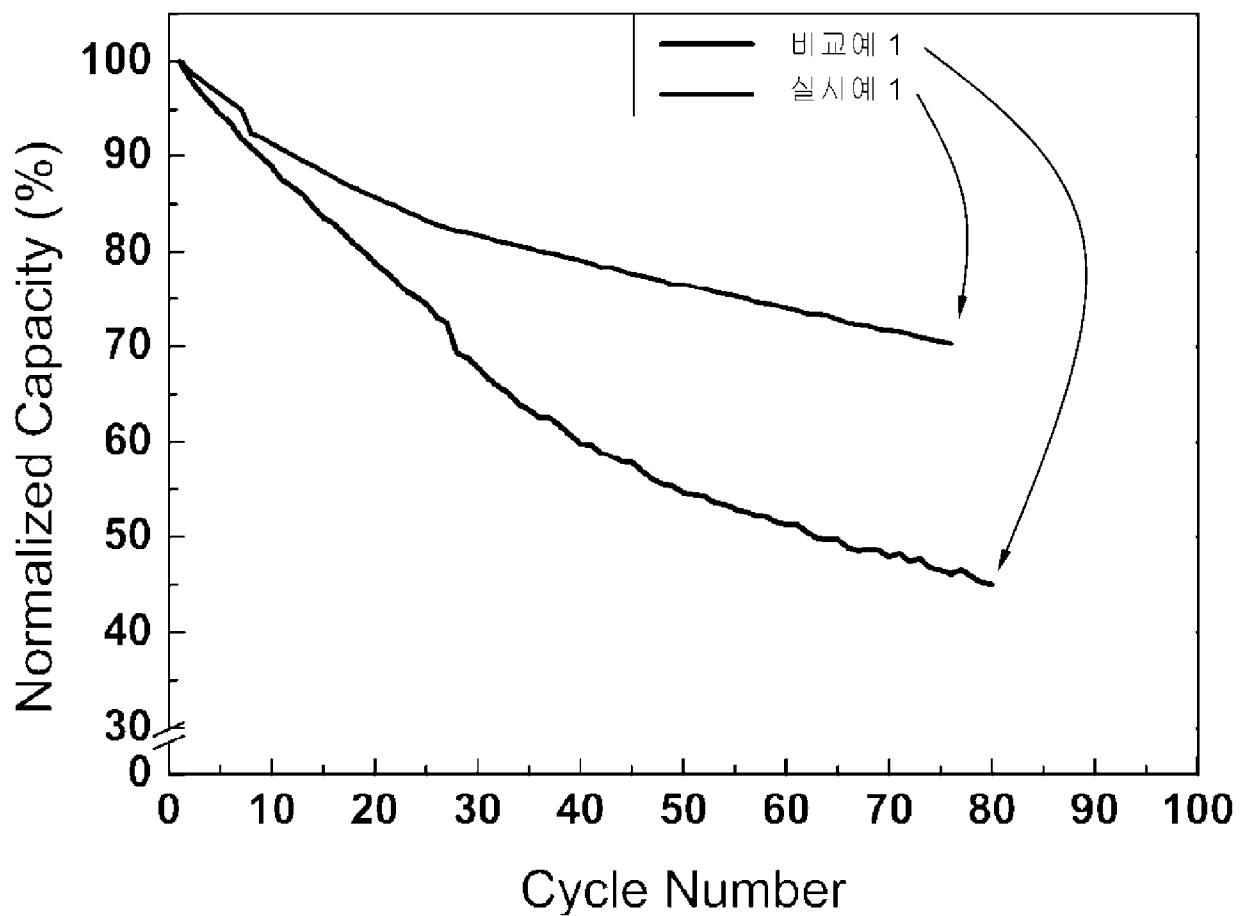
- [청구항 1] 표면에 전극재와 결합하는 기능기(functional group) 또는 라디칼이 구비된 전류 집전체; 및
상기 전류 집전체 상에 형성되는 전극 합재 층;
을 포함하는 전극.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서, 상기 기능기는, 극성기인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서, 상기 기능기는, 수산화기, 카복실기, 카보닐기, 알데히드, 아민기, 플루오르기로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서, 상기 기능기는, 전극재와 화학 결합을 하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 5] 제 4 항에 있어서, 상기 기능기는, 전극재와 수소 결합(Hydrogen bonding)하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서, 상기 전류 집전체 층은, 물에 대한 접촉각이 5 도 이상 내지 30 도 이하의 범위 내인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서, 상기 기능기 또는 라디칼은, 코로나 표면 개질법, 플라즈마 표면 개질법, 자외선 표면 개질법, 전자선 표면 개질법으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 방법을 이용하여 도입되는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서, 상기 전류 집전체는, 금속 소재로 이루어지는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 9] 제 8 항에 있어서, 금속 전류 집전체의 표면에는, 기능기가 도입된 금속 산화물이 존재하는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서, 상기 전류 집전체는, 알루미늄 집전체 또는 구리 집전체인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서, 상기 전극재는,
폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는
폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을
포함하는 불소 수지계 바인딩 고분자, 스티렌-부타디엔 고무,
아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를
포함하는 고무계 바인딩 고분자, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC),
전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는
셀룰로오스계 바인딩 고분자, 폴리 알코올계 바인딩 고분자,
폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인딩
고분자, 폴리 이미드계 바인딩 고분자, 폴리 에스테르계 바인딩
고분자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 바인딩 고분자인

- 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 12] 제 1 항 내지 제 11 항에 따른 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서, 상기 전지는, 리튬 이온 전지, 리튬 폴리머 전지, 또는 리튬 이온 폴리머 전지 중에서 선택되는 하나인 것을 특징으로 하는 전지.
- [청구항 14] 제 12 항에 따른 전지를 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.
- [청구항 15] 제 14 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/006816**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/64(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/02(2006.01)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 4/13; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 4/133; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/505; H01M 4/64; H01M 2/02

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: electrode materials, functional group, radical, current collector, electrode cladding metal layer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0054467 A (KUREHA CORPORATION) 24 May 2013 See abstract; claims 1, 3, 6, 11, 16; and paragraph [0122].	1-15
A	KR 10-2013-0082433 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 19 July 2013 See claims 1, 11 and paragraphs [0035]-[0036].	1-15
A	KR 10-2006-0028032 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 March 2006 See claims 1, 4, 16-17, 22.	1-15
A	KR 10-2008-0010944 A (LG CHEM. LTD.) 31 January 2008 See claims 1, 4, 6-7.	1-15
A	KR 10-2011-0072917 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 29 June 2011 See claims 1, 4, 10.	1-15



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

"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

"I" 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

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

Date of mailing of the international search report

18 NOVEMBER 2014 (18.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/006816

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0054467 A	24/05/2013	CN 103155247 A WO 2012-049967 A1	12/06/2013 19/04/2012
KR 10-2013-0082433 A	19/07/2013	CN 103199257 A EP 2615674 A1 JP 2013-143382 A US 2013-0177807 A1	10/07/2013 17/07/2013 22/07/2013 11/07/2013
KR 10-2006-0028032 A	29/03/2006	NONE	
KR 10-2008-0010944 A	31/01/2008	CN 101517786 A CN 101517786 B EP 2047546 A1 EP 2047546 B1 JP 05242566 B2 JP 2009-545128 A US 2010-0159327 A1 US 8323833 B2 WO 2008-013380 A1	26/08/2009 21/03/2012 15/04/2009 01/02/2012 24/07/2013 17/12/2009 24/06/2010 04/12/2012 31/01/2008
KR 10-2011-0072917 A	29/06/2011	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/64(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 4/133; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/505; H01M 4/64; H01M 2/02

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: 전극재, 기능기, 라디칼, 전류 집전체, 전극 합제층

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0054467 A (가부시끼가이샤 구레하) 2013.05.24 요약; 청구항 1, 3, 6, 11, 16; 및 단락 [0122] 참조.	1-15
A	KR 10-2013-0082433 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.07.19 청구항 1, 11 및 단락 [0035]-[0036] 참조.	1-15
A	KR 10-2006-0028032 A (삼성에스디아이 주식회사) 2006.03.29 청구항 1, 4, 16-17, 22 참조.	1-15
A	KR 10-2008-0010944 A (주식회사 엘지화학) 2008.01.31 청구항 1, 4, 6-7 참조.	1-15
A	KR 10-2011-0072917 A (삼성전자 주식회사 외 1명) 2011.06.29 청구항 1, 4, 10 참조.	1-15

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 11월 18일 (18.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 18일 (18.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

신주철

전화번호 +82-42-481-8656



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0054467 A	2013/05/24	CN 103155247 A WO 2012-049967 A1	2013/06/12 2012/04/19
KR 10-2013-0082433 A	2013/07/19	CN 103199257 A EP 2615674 A1 JP 2013-143382 A US 2013-0177807 A1	2013/07/10 2013/07/17 2013/07/22 2013/07/11
KR 10-2006-0028032 A	2006/03/29	없음	
KR 10-2008-0010944 A	2008/01/31	CN 101517786 A CN 101517786 B EP 2047546 A1 EP 2047546 B1 JP 05242566 B2 JP 2009-545128 A US 2010-0159327 A1 US 8323833 B2 WO 2008-013380 A1	2009/08/26 2012/03/21 2009/04/15 2012/02/01 2013/07/24 2009/12/17 2010/06/24 2012/12/04 2008/01/31
KR 10-2011-0072917 A	2011/06/29	없음	