



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0144239
(43) 공개일자 2022년10월26일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2021-0050675</p> <p>(22) 출원일자 2021년04월19일
심사청구일자 없음</p> | <p>(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)</p> <p>(72) 발명자
김태중
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
김수현
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)</p> <p>(74) 대리인
팬코리아특허법인</p> |
|--|--|

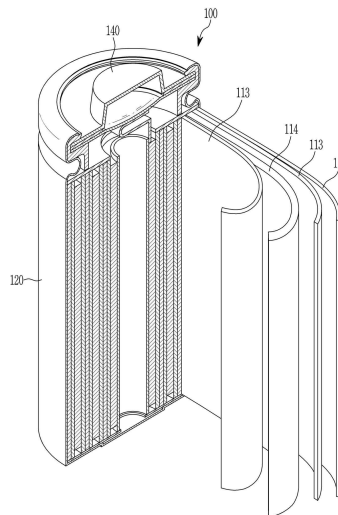
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

집전체, 상기 집전체 상에 위치하는 안전성 기능층, 및 상기 안전성 기능층 상에 위치하는 활물질층을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극으로서, 상기 안전성 기능층은 열팽창성 폴리머 및 캡슐을 포함하고, 상기 캡슐은 소화재를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극과 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체,

상기 집전체 상에 위치하는 안전성 기능층, 및

상기 안전성 기능층 상에 위치하는 활물질층을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극으로서,

상기 안전성 기능층은 열팽창성 폴리머 및 캡슐을 포함하고,

상기 캡슐은 소화재를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 2

제1항에서,

상기 캡슐의 평균 입경은 10 nm 내지 990 nm인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 3

제1항에서,

상기 캡슐은 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 40 중량% 포함되는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 4

제1항에서,

상기 안전성 기능층은 상기 열팽창성 폴리머 및 상기 캡슐을 30:70 내지 95:5의 중량비로 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 5

제1항에서,

상기 캡슐은 코어-셸 구조이고,

상기 코어는 소화재를 포함하고,

상기 셸은 80 °C 내지 160 °C에서 용융하는 고분자를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 6

제5항에서,

상기 셸에서 상기 80 °C 내지 160 °C에서 용융하는 고분자는 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭사이드, 폴리나이트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 7

제5항에서,

상기 코어에서 상기 소화재는 아이오도트리플루오로메탄, 1-아이오도헵타플루오로프로판, 2-아이오도헵타플루오로프로판, 아이오도펜타플루오로에탄, 2,2-디아이오도-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,2-디브로모에탄, 디브로모메탄, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 8

제1항에서,

상기 열팽창성 폴리머는 70 °C 내지 200 °C에서 팽창하는 폴리머인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 9

제1항에서,

상기 열팽창성 폴리머는 100 °C 내지 200 °C에서 용융하는 열팽창성 폴리머인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 10

제1항에서,

상기 열팽창성 폴리머는 폴리올레핀, 폴리스티렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아세탈, 열가소성 변성 셀룰로오스, 폴리술폰, 폴리(메타)아크릴레이트, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 11

제10항에서,

상기 폴리올레핀은 고밀도 폴리에틸렌, 중밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초저밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐, 이들의 변성물, 이들의 공중합체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 12

제1항에서,

상기 열팽창성 폴리머는 입자 형태이고, 상기 열팽창성 폴리머의 평균 입경은 50 nm 내지 10 μ m인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 13

제1항에서,

상기 열팽창성 폴리머는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 30 중량% 내지 90 중량% 포함되는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 14

제1항에서,

상기 안전성 기능층은 도전재를 더 포함하고,

상기 도전재는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 30 중량% 포함되는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 15

제1항에서,

상기 안전성 기능층은 바인더를 더 포함하고,

상기 바인더는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 30 중량% 포함되는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 16

제1항에서,

상기 안전성 기능층의 두께는 0.5 μ m 내지 10 μ m인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 17

제1항에서,

리튬 이차 전지용 전극은 양극인 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 18

제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지용 전극, 및

전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 전극과 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대 전화, 노트북, 스마트폰 등의 이동 정보 단말기의 구동 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지면서도 휴대가 용이한 리튬 이차 전지가 주로 사용되고 있다. 최근에는 에너지 밀도가 높은 리튬 이차 전지를 하이브리드 자동차나 전지 자동차의 구동용 전원 또는 전력 저장용 전원으로 사용하기 위한 연구가 활발 하게 진행되고 있다. 이러한 리튬 이차 전지에서 주요 연구 과제 중의 하나는 이차 전지의 안전성을 향상시키는 것이다. 예를 들면, 내부 단락, 과충전 및 과방전 등에 의해 리튬 이차 전지가 발열되어 전해질 분해 반응과 열폭주 현상이 발생할 경우, 전지 내부의 압력이 급격히 상승하여 전지의 폭발이 유발될 수 있다. 이 중에서도 리튬 이차 전지의 내부 단락이 발생하는 경우 단락된 양극과 음극에서는 각 전극에 저장되어 있던 높은 전기 에너지가 순식간에 도전되어 폭발의 위험이 매우 높다. 이러한 폭발은 단순히 리튬 이차 전지가 파손되는 것 이외에 사용자에게 치명적인 피해를 가할 수 있으므로, 리튬 이차 전지의 안정성을 향상시킬 수 있는 기술에 대한 개발이 시급하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 전지의 열노출, 관통, 크러쉬, 충격 등과 같은 이슈 발생시 전지의 연소, 발화 또는 폭발을 방지할 수 있는 리튬 이차 전지용 전극으로서, 우수한 전지 성능을 유지하면서도 열적 안전성과 물리적 안전성을 확보할 수 있는 리튬 이차 전지용 전극과 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0004] 일 구현예에서는 집전체, 상기 집전체 상에 위치하는 안전성 기능층, 및 상기 안전성 기능층 상에 위치하는 활물질층을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극으로서, 상기 안전성 기능층은 열팽창성 폴리머 및 캡슐을 포함하고 상기 캡슐은 소화재를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0005] 다른 일 구현예에서는 상기 전극과 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0006] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 열노출, 관통, 크러쉬, 충격 등과 같은 이슈 발생시 전지의 내부 저항을 상승시키고 전지의 연소나 발화, 폭발을 방지하는 데 탁월한 효과를 나타내면서도 높은 수명 특성 등 우수한 전지 성능을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0007] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다.

도 2는 일 구현예에 따른 안전성 기능층을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 3은 일 구현예에 따른 안전성 기능층을 촬영한 주사전자현미경 사진이다.

도 4는 실시예 1과 비교예 1에 따른 극판의 온도에 따른 저항의 변화를 평가한 그래프이다.

도 5는 실시예 1과 비교예 1, 2에 따른 전지의 상온 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

도 6은 실시예 1과 비교예 1, 2에 따른 전지의 고온 수명 특성을 나타내는 그래프이다.

도 7은 비교예 1에 따른 전지의 관통 안전성 평가 결과 사진이다.

도 8은 실시예 1에 따른 전지의 관통 안전성 평가 결과 사진이다.

도 9는 비교예 1에 따른 전지의 열적 안전성 평가 결과 사진이다.

도 10은 실시예 1에 따른 전지의 열적 안전성 평가 결과 사진이다.

도 11은 비교예 1에 따른 전지의 충돌 안전성 평가 결과 사진이다.

도 12는 비교예 2에 따른 전지의 충돌 안전성 평가 결과 사진이다.

도 13은 실시예 1에 따른 전지의 충돌 안전성 평가 결과 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0008] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.
- [0009] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0010] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.
- [0011] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0012] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0013] 또한 여기서 "층"은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [0014] 또한 평균 입경은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기로 측정하거나, 또는 투과전자현미경 사진 또는 주사전자현미경 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법을 이용하여 측정하고 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 뒤 이로부터 계산하여 평균 입경 값을 얻을 수 있다. 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름(D50)을 의미할 수 있다.
- [0015] **전극**
- [0016] 일 구현예에서는 집전체, 상기 집전체 상에 위치하는 안전성 기능층, 및 상기 안전성 기능층 상에 위치하는 활물질층을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다. 상기 안전성 기능층은 열팽창성 폴리머 및 캡슐을 포함하며, 상기 캡슐은 소화제(extinguishing agent)를 포함한다. 상기 리튬 이차 전지용 전극은 열 노출, 관통, 크러쉬, 충격과 같은 물리적 이슈가 발생했을 때 저항을 상승시키고 리튬 이온과 전자의 이동을 제한하여 전류를 흐르기 어렵게 함으로써 전지의 과열과 폭발을 억제하는 효과를 나타내는데 탁월하다.
- [0017] 상기 소화제를 함유하는 캡슐은 전지가 일정 온도 이상으로 과열될 경우 캡슐의 표면이 녹거나 터져서 내부의 소화제가 방출되는 구조이다. 방출된 소화제는 흡열 기능 및/또는 산소 차단 기능을 수행함으로써 전지의 연소나 폭발을 억제할 수 있다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 이러한 캡슐 및 열팽창성 폴리머를 포

합하는 안전성 기능층을 도입함으로써, 전극에 난연제를 도입하거나 열팽창성 폴리머만 도입한 기존의 전극에 비하여, 전지의 과열, 충돌 등의 이슈 발생시 전지의 폭발을 억제하는 데 훨씬 뛰어난 효과를 나타낼 수 있다.

- [0018] 상기 캡슐은 일종의 소화 캡슐이라고 할 수 있으며, 열팽창성 캡슐 또는 나노 캡슐이라고 칭할 수 있다.
- [0019] 상기 캡슐의 평균 입경은 10 nm 내지 990 nm일 수 있고, 예를 들어 10 nm 내지 900 nm, 10 nm 내지 800 nm, 50 nm 내지 700 nm, 또는 100 nm 내지 600 nm 일 수 있다. 상기 캡슐이 상기 입경 범위를 만족하는 경우, 상기 캡슐은 안전성 기능층 내에서 골고루 혼합되어 있을 수 있고 평상시에 전지의 충방전 기능, 사이클 특성 등의 성능을 전혀 감소시키지 않으면서 동시에 전지의 이슈 발생시 전지의 발화, 연소, 폭발 등을 방지하는 역할을 충분히 수행할 수 있다. 예를 들어 수 마이크로미터 이상의 입경을 가지는 캡슐을 전지에 적용할 경우 평상시 전지의 성능을 저해할 수 있어 바람직하지 않다.
- [0020] 상기 캡슐은 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 40 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 5 중량% 내지 30 중량%, 10 중량% 내지 25 중량% 등으로 포함될 수 있다. 상기 캡슐이 상기 범위로 포함될 경우, 평상시 전지의 성능을 저해하지 않으면서 과열, 충돌 등의 이슈 발생시 전지의 폭발을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0021] 상기 안전성 기능층은 상기 열팽창성 폴리머 및 상기 캡슐을 30:70 내지 95:5의 중량비로 포함할 수 있고, 예를 들어 40:60 내지 90:10, 40:60 내지 80:20, 40:60 내지 80:20, 40:60 내지 70:30, 50:50 내지 70:30, 또는 65:35 내지 85:15 등으로 포함될 수 있다. 상기 열팽창성 폴리머와 상기 캡슐이 이러한 중량 비율로 혼합되어 있을 경우, 안전성 기능층은 평상시에 전지의 성능을 해치지 않으면서 전지의 이슈 발생시 전지의 연소, 폭발 등을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0022] 상기 캡슐은 예를 들어 코어-셸 구조일 수 있다. 이 경우 상기 코어는 소화재를 포함하고, 상기 셸은 80 ℃ 내지 160 ℃에서 용융하는 고분자를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 셸에 포함되는 80 ℃ 내지 160 ℃에서 용융하는 고분자는 예를 들어 80 ℃ 내지 120 ℃, 또는 80 ℃ 내지 100 ℃에서 용융하는 고분자일 수 있고, 예를 들어 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리우레아, 폴리에폭사이드, 폴리나이트릴, 폴리아크릴레이트, 폴리아미드, 폴리올레핀, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물 중 적어도 하나를 포함하는 고분자일 수 있다. 이러한 고분자를 포함하는 셸은 전지의 온도가 상승할 경우 용융하거나 터지거나 형태 변형 등이 일어날 수 있고, 이에 따라 내부의 소화재가 방출될 수 있다.
- [0024] 상기 코어에 포함되는 소화재는 직접적으로 흡열 기능 및/또는 산소 차단 기능을 수행함으로써 전지의 발화, 연소, 폭발 등을 방지하는 역할을 할 수 있으며, 난연성 화합물, 불연성 화합물, 발포성 화합물 등과는 구별된다.
- [0025] 상기 소화재는 소화(extinguish) 기능을 가지는 재료라면 제한 없이 사용 가능하고, 일 예로서 상기 소화재는 아이오도트리플루오로메탄, 1-아이오도헥사플루오로프로판, 2-아이오도헥사플루오로프로판, 아이오도헥사플루오로에탄, 2,2-디아이오도-1,1,1,3,3,3-헥사플루오로프로판, 1,2-디브로모에탄, 디브로모메탄, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 제한 되는 것은 아니다.
- [0026] 상기 안전성 기능층에서, 상기 열팽창성 폴리머는 상온보다 높은 온도에서 팽창 또는 용융하는 폴리머라면 제한 없이 사용 가능하다. 상기 열팽창성 폴리머는 70 ℃ 내지 200 ℃에서 팽창하는 것일 수 있고, 예를 들어 70 ℃ 내지 180 ℃, 70 ℃ 내지 160 ℃, 80 ℃ 내지 200 ℃, 100 ℃ 내지 200 ℃, 100 ℃ 내지 180 ℃, 또는 100 ℃ 내지 160 ℃의 온도 범위에서 팽창하는 폴리머일 수 있다.
- [0027] 또한 상기 열팽창성 폴리머는 100 ℃ 내지 200 ℃에서 용융하는 것일 수 있고, 예를 들어 100 ℃ 내지 180 ℃, 또는 110 ℃ 내지 170 ℃의 온도 범위에서 용융하는 폴리머일 수 있다. 이는 상기 열팽창성 폴리머의 용점(T_m)을 의미한다.
- [0028] 상기 열팽창성 폴리머의 구체적인 종류는 예를 들어 폴리올레핀, 폴리스티렌, 에틸렌-아세트산비닐 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 열가소성 엘라스토머, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아세탈, 열가소성 변성 셀룰로오스, 폴리술폰, (메타)아크릴레이트 공중합체, 폴리메틸(메타)아크릴레이트, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0029] 여기서 상기 폴리올레핀은 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메틸펜텐, 폴리부텐, 이들의 변성물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 폴리에틸렌은 구체적으로 고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, 밀도: 0.94 g/cc 내지 0.965 g/cc), 중밀도 폴리에틸렌(Medium density polyethylene, 밀도: 0.925 g/cc 내지

0.94 g/cc), 저밀도 폴리에틸렌(Low density polyethylene, 밀도: 0.91 g/cc 내지 0.925 g/cc), 초저밀도 폴리에틸렌(Very low density polyethylene, 밀도: 0.85 g/cc 내지 0.91 g/cc), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0030] 일 예로 상기 열팽창성 폴리머는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0031] 상기 열팽창성 폴리머는 일 예로 입자 형태로 존재할 수 있다. 이 경우 상기 열팽창성 폴리머 입자는 구형이거나 또는 판상형일 수 있다.

[0032] 상기 열팽창성 폴리머 평균 입경은 50 nm 내지 10 μ m일 수 있고, 예를 들어 50 nm 내지 8 μ m, 50 nm 내지 5 μ m, 50 nm 내지 3 μ m, 50 nm 내지 1 μ m, 또는 50 nm 내지 800 nm일 수 있다. 상기 열팽창성 폴리머의 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 적은 양의 열팽창성 폴리머로도 이온 통로를 효과적으로 폐쇄할 수 있다. 상기 열팽창성 폴리머의 입경은 평균 입경이라 명명할 수도 있으며, 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름인 D50을 의미할 수 있다. 상기 열팽창성 폴리머의 입경은 입도 분석기로 측정할 수 있고, 또는 SEM 또는 TEM 등의 전자 현미경으로 촬영한 사진을 통해 측정할 수 있다. 다른 방법으로는 동적광산란법을 이용한 측정장치를 이용하여 입자 크기는 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 크기 범위에 대하여 입자수를 카운팅한 후 이로부터 계산을 통해 D50 값을 쉽게 얻을 수도 있다. 한편, 상기 열팽창성 폴리머가 판상형일 경우 상기 입경은 판상형 입자의 가장 넓은 면을 기준으로 하여 최대 길이를 의미하는 장축의 길이를 의미할 수 있다.

[0033] 상기 열팽창성 폴리머는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 30 중량% 내지 90 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 30 중량% 내지 85 중량%, 40 중량% 내지 80 중량%, 40 중량% 내지 70 중량%, 또는 40 중량% 내지 60 중량% 포함될 수 있다. 상기 열팽창성 폴리머의 함량 범위가 이와 같을 경우 상기 안전성 기능층은 물리적 이슈 발생 시 전지의 과열과 폭발을 효과적으로 억제할 수 있고 전지의 기본적인 성능을 향상시킬 수 있다.

[0034] 상기 안전성 기능층은 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0035] 상기 도전재는 탄소 재료, 금속 재료, 금속 탄화물, 금속 질화물, 금속 규화물, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 탄소 재료는 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 탄소나노튜브(CNT), L-탄소나노튜브(Long length CNT) 또는 이들의 조합일 수 있고, 상기 카본 블랙은 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 상기 흑연은 천연 흑연, 인조 흑연, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 금속 재료는 니켈 등의 금속 입자 또는 금속 섬유일 수 있다. 상기 금속 탄화물은 예를 들어 WC, B₄C, ZrC, NbC, MoC, TiC, TaC, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있고, 상기 금속 질화물은 TiN, ZrN, TaN, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 상기 금속 규화물은 예를 들어 WSi₂, MoSi₂ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0036] 상기 도전재는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 30 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 25 중량%, 5 중량% 내지 20 중량%, 10 중량% 내지 20 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량% 포함될 수 있다. 상기 도전재의 함량이 이를 만족할 경우, 상기 안전성 기능층은 평상시 전자와 리튬의 이동이 원활이 이루어지도록 도울 수 있고, 이에 따라 전지의 기본적인 성능을 향상시킬 수 있으며, 물리적 이슈 발생 시 전지의 과열이나 폭발을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0037] 상기 안전성 기능층은 바인더를 더 포함할 수 있다.

[0038] 상기 바인더는 상기 안전성 기능층 내 물질들을 서로 잘 부착시키고 또 활물질층과 집전체를 잘 접촉시키는 역할을 할 수 있다. 상기 바인더는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0039] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0040] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버(ABR), 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수

지, 폴리비닐알콜으로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

- [0041] 상기 바인더로 수용성 바인더를 사용할 경우 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.
- [0042] 상기 바인더는 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 1 중량% 내지 30 중량% 포함될 수 있고, 예를 들어 1 중량% 내지 25 중량%, 5 중량% 내지 25 중량%, 10 중량% 내지 20 중량%, 또는 15 중량% 내지 25 중량% 포함될 수 있다. 상기 바인더의 함량이 이를 만족할 경우, 상기 안전성 기능층은 우수한 성능을 유지하면서 뛰어난 접착력을 나타낼 수 있다.
- [0043] 상기 안전성 기능층이 도전재 및 바인더를 포함하는 경우, 상기 안전성 기능층 100 중량%에 대하여 상기 열팽창성 폴리머는 30 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있고, 상기 캡슐은 1 중량% 내지 40 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 도전재는 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있고, 그리고 상기 바인더는 1 중량% 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 각 성분이 상기 범위의 함량으로 포함될 경우, 안전성 기능층은 평상시 우수한 전지 성능을 유지하면서 이슈 발생시 전지의 발화나 폭발을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0044] 상기 안전성 기능층의 두께는 0.5 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 예를 들어 0.5 μm 내지 8 μm , 0.5 μm 내지 6 μm , 0.5 μm 내지 5 μm , 또는 3 μm 내지 7 μm 일 수 있다. 상기 안전성 기능층의 두께 범위를 만족할 경우, 안전성 기능층 내에서 전자 또는 이온의 이동 거리가 충분히 짧아서 균일한 전지 성능을 나타낼 수 있고 출력 특성을 향상시킬 수 있으며, 동시에 열적, 물리적 이슈 발생시 이온 또는 전류의 흐름을 효과적으로 차단할 수 있다.
- [0045] 상기 리튬 이차 전지용 전극에서 상기 집전체는 알루미늄 박, 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체, 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0046] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 양극일 수도 있고 음극일 수도 있다.
- [0047] **양극**
- [0048] 리튬 이차 전지용 양극은 집전체 및 이 집전체 위에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 일 구현예에 따라 집전체와 양극 활물질층 사이에 전술한 안전성 기능층이 포함될 수 있다.
- [0049] 상기 양극은 양극 활물질을 포함하고, 바인더 및/또는 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0050] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 상기 양극 활물질의 예로 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다:
- [0051] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$);
- [0052] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [0053] $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [0054] $\text{Li}_a\text{E}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$);
- [0055] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a \leq 2$);
- [0056] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$);
- [0057] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$);
- [0058] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$);
- [0059] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$);
- [0060] $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$);

- [0061] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$);
- [0062] $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{G}_e\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$);
- [0063] $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0064] $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0065] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0066] $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);
- [0067] $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$);
- [0068] QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ;
- [0069] V_2O_5 ; LiV_2O_5 ;
- [0070] LiZO_2 ;
- [0071] LiNiVO_4 ;
- [0072] $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [0073] $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$);
- [0074] Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [0075] 상기 화학식들에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0076] 물론 상기 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 코팅층 형성 공정은 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등을 사용할 수 있다.
- [0077] 상기 양극 활물질은 예컨대 하기 화학식 11로 표현되는 리튬 복합 산화물 중 1종 이상일 수 있다.
- [0078] [화학식 11]
- [0079] $\text{Li}_a\text{M}^{11}_{1-y11-z11}\text{M}^{12}_{y11}\text{M}^{13}_{z11}\text{O}_2$
- [0080] 상기 화학식 11에서, $0.9 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq y11 \leq 1$, $0 \leq z11 \leq 1$, $0 \leq y11+z11 < 1$, M^{11} , M^{12} 및 M^{13} 은 각각 독립적으로 Ni, Co, Mn, Al, Mg, Ti 또는 Fe 등의 원소 및 이들의 조합에서 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [0081] 일 예로 상기 M^{11} 은 Ni일 수 있고, 상기 M^{12} 및 M^{13} 은 각각 독립적으로 Co, Mn, Al, Mg, Ti 또는 Fe 등의 금속일 수 있다. 구체적인 일 구현예에서 상기 M^{11} 은 Ni일 수 있고, 상기 M^{12} 는 Co일 수 있으며, 상기 M^{13} 은 Mn 또는 Al 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0082] 구체적 일 구현예에서 상기 양극 활물질은 하기 화학식 12로 표현되는 리튬 복합 산화물일 수 있다.
- [0083] [화학식 12]
- [0084] $\text{Li}_{x12}\text{Ni}_{y12}\text{Co}_{z12}\text{Al}_{1-y12-z12}\text{O}_2$
- [0085] 상기 화학식 12에서, $0.9 \leq x12 \leq 1.2$, $0.5 \leq y12 \leq 1$, 그리고 $0 \leq z12 \leq 0.5$ 일 수 있다.
- [0086] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 90 중량% 내지 98 중량%일 수 있고, 예를 들어 90 중량% 내지 95 중량%일 수 있다. 상기 바인더 및 상기 도전제의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 각각 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0087] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0088] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0089] 상기 전류 집전체로는 알루미늄 박을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0090] **음극**
- [0091] 리튬 이차 전지용 음극은 집전체, 및 이 집전체 위에 형성되고 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다. 일 구현예에 따라 집전체와 음극 활물질층 사이에 전술한 안전성 기능층이 포함될 수 있다.
- [0092] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0093] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0094] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0095] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 상기 Si계 음극 활물질로는 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn-R 합금(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Q 및 R로는 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, Tl, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0096] 상기 실리콘-탄소 복합체는 예를 들어 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함하는 실리콘-탄소 복합체일 수 있다. 상기 결정질 탄소는 인조 흑연, 천연 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 비정질 탄소 전구체로는 석탄계 핏치, 메조페이스 핏치, 석유계 핏치, 석탄계 오일, 석유계 중질유 또는 페놀 수지, 퓨란 수지, 폴리이미드 수지 등의 고분자 수지를 사용할 수 있다. 이때, 실리콘의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 50 중량%일 수 있다. 또한, 상기

결정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 10 중량% 내지 70 중량%일 수 있고, 상기 비정질 탄소의 함량은 실리콘-탄소 복합체 전체 중량에 대하여 20 중량% 내지 40 중량%일 수 있다. 또한, 상기 비정질 탄소 코팅층의 두께는 5nm 내지 100nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 10nm 내지 20 μ m일 수 있다. 상기 실리콘 입자의 평균 입경(D50)은 바람직하게 10nm 내지 200nm일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 산화된 형태로 존재할 수 있고, 이때, 산화 정도를 나타내는 실리콘 입자내 Si:O의 원자 함량 비율은 99:1 내지 33:66 중량비일 수 있다. 상기 실리콘 입자는 SiO_x 입자일 수 있으며 이때 SiO_x 에서 x 범위는 0 초과, 2 미만일 수 있다. 본 명세서에서, 별도의 정의가 없는 한, 평균 입경(D50)은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미한다.

[0097] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다. Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질과 탄소계 음극 활물질을 혼합 사용시, 그 혼합비는 중량비로 1 : 99 내지 90 : 10일 수 있다.

[0098] 상기 음극 활물질층에서 음극 활물질의 함량은 음극 활물질 층 전체 중량에 대하여 95 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.

[0099] 일 구현예에서 상기 음극 활물질층은 바인더를 더 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층에서 바인더의 함량은 음극 활물질층 전체 중량에 대하여 1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 또한 도전재를 더욱 포함하는 경우 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 98 중량%, 바인더를 1 중량% 내지 5 중량%, 도전재를 1 중량% 내지 5 중량% 포함할 수 있다.

[0100] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0101] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 에틸렌 프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리이미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0102] 상기 수용성 바인더로는 고무계 바인더 또는 고분자 수지 바인더를 들 수 있다. 상기 고무계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, 아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 고분자 수지 바인더는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 에틸렌프로필렌디엔공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설포닐폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜로 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.

[0103] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 3 중량부일 수 있다.

[0104] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0105] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0106] 리튬 이차 전지

[0107] 다른 일 구현예는, 양극, 음극, 상기 양극과 상기 양극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 여기서 전술한 전극은 양극 및/또는 음극일 수 있다.

[0108] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도이다. 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른

리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 양극(114)과 대향하여 위치하는 음극(112), 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터(113) 및 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 함침하는 리튬 이차 전지용 전해질을 포함하는 전지 셀과, 상기 전지 셀을 담고 있는 전지 용기(120) 및 상기 전지 용기(120)를 밀봉하는 밀봉 부재(140)를 포함한다.

[0109] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0110] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이임, 디글라이임, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(여기서, R은 C2 내지 C20 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

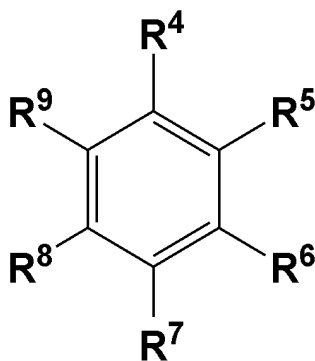
[0111] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0112] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용할 수 있다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 경우 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0113] 상기 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 약 1:1 내지 약 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0114] 상기 방향족 탄화수소계 용매로는 하기 화학식 I의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0115] [화학식 I]



[0116]

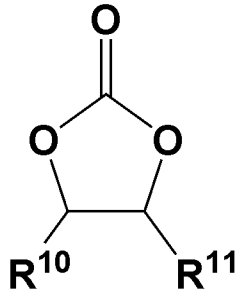
[0117] 상기 화학식 I에서, R⁴ 내지 R⁹는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0118] 상기 방향족 탄화수소계 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-다이오도벤젠, 1,3-다이오도벤젠, 1,4-다이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-

디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0119] 상기 전해액은 전기 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 II의 에틸렌계 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[0120] [화학식 II]



[0121]

[0122] 상기 화학식 II에서, R^{10} 및 R^{11} 은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R^{10} 및 R^{11} 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기, 니트로기 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R^{10} 및 R^{11} 모두 수소는 아니다.

[0123] 상기 에틸렌계 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0124] 상기 리튬염은 비수성 유기 용매에 용해되어, 전기 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0125] 리튬염의 대표적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_2CF_3)_2$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiN(SO_3CF_3)_2$, $Li(FSO_2)_2N$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide): $LiFSI$), $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiPO_2F_2$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로비스옥살레이토 포스페이트(lithium difluoro(bisoxalato) phosphate), $LiCl$, LiI , $LiB(C_2O_4)_2$ (리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(lithium bis(oxalato) borate): $LiBOB$), 및 리튬 디플루오로(옥살레이토)보레이트($LiDFOB$)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 들 수 있다.

[0126] 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0127] 세퍼레이터(113)는 분리막으로도 불리며, 양극(114)과 음극(112)을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로 리튬 이온 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용할 수 있다. 즉, 전해질의 이온 이동에 대하여 낮은 저항을 가지면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리 에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬 이온 전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 폴리올레핀계 고분자 세퍼레이터가 주로 사용되고, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[0128] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려

저 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0129] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 하기한 실시예는 본 발명의 일 예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0130] **실시예 1**

[0131] (1) 안전성 기능층 슬러리의 제조

[0132] 평균 입경(D50)이 약 300 nm인 폴리프로필렌 40 중량%, 평균 입경이 약 250 nm이고 소화재를 함유하는 캡슐 20 중량%, 카본 블랙 20 중량%, 폴리아미드계 바인더 20 중량%를 혼합하여 안전성 기능층 슬러리를 제조한다.

[0133] (2) 양극의 제조

[0134] LiCoO_2 양극 활물질 95중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 3중량% 및 케첸 블랙 도전재 2중량%를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조한다.

[0135] 알루미늄 집전체에 상기 안전성 기능층을 약 3 μm 내지 4 μm 두께로 도포하고 건조한다. 이어서 양극 활물질 슬러리를 안전성 기능층 위에 도포하고 건조한다. 건조된 극판을 압연하여 양극 극판을 준비한다.

[0136] 도 2는 실시예 1에서 제조한 양극 극판의 단면 중 안전성 기능층 부분을 촬영한 주사전자현미경 사진이고, 도 3은 이를 확대하여 촬영한 사진으로, 붉은색 화살표로 표시한 부분이 소화 캡슐을 나타낸다.

[0137] (3) 음극의 제조

[0138] 음극 활물질 흑연 97.3 중량%, 덴카 블랙 0.5 중량%, 카르복시메틸 셀룰로오스 0.9 중량% 및 스티렌부타디엔 고무 1.3 중량%를 수계 용매 중에서 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조한다. 이를 구리 호일에 도포하고 건조한다. 건조한 극판을 압연하여 음극 극판을 준비한다.

[0139] (4) 전지의 제조

[0140] 제조한 양극, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 다층 구조의 세퍼레이터, 및 제조한 음극을 순서대로 적층하여 파우치형 셀을 제조한 후, 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트를 50 : 50 부피비로 혼합한 용매에 1.0 M의 LiPF_6 리튬염을 첨가한 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제작한다.

[0141] **실시예 2**

[0142] 실시예 1의 안전성 기능층 슬러리의 제조에서, 폴리프로필렌 30 중량%, 소화 캡슐 30 중량%, 카본 블랙 20 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 20 중량%를 혼합한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극, 음극 및 전지를 제조한다.

[0143] **비교예 1**

[0144] 실시예 1의 양극의 제조에서 안전성 기능층 슬러리를 도포하지 않고 집전체 위에 양극 활물질 슬러리만 도포하여 건조 및 압연을 통해 양극을 제조한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 양극, 음극 및 전지를 제조한다.

[0145] **비교예 2**

[0146] 실시예 1의 안전성 기능층 슬러리의 제조에서, 소화 캡슐을 사용하지 않고, 폴리프로필렌 50 중량%, 카본 블랙 25 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더 25 중량%를 혼합한 것을 안전성 기능층 슬러리로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 전지를 제조한다.

[0147] **평가예 1: 온도에 따른 저항 상승률 평가**

[0148] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 양극 극판에 온도 센서와 저항 측정기를 장착한 후 온도 가변 챔버에 넣어, 10 $^{\circ}\text{C}$ /분 속도로 승온하면서, 온도에 따른 저항의 변화를 실시간으로 측정하였고, 그 결과를 도 4 나타내었다.

[0149] 도 4를 참고하면, 110 $^{\circ}\text{C}$ 이상의 고온에서, 실시예 1의 극판 저항이 현저히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이에 따라, 실시예 1의 전지는 과열 또는 열 폭주 시 전자와 이온의 통로를 효과적으로 억제하여 섀터다운 기능을 조기에 발현할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0150] **평가예 2: 전지 수명 특성 평가**

[0151] 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 전지에 대해 상온 (25 $^{\circ}\text{C}$)과 고온 (45 $^{\circ}\text{C}$)에서 0.7 C rate로 전압이

4.45 V에 이를 때까지 정전류 충전하고, 이어서 정전압 모드에서 4.45 V를 유지하면서 0.1 C rate에서 컷 오프하였다. 이어서, 방전시 전압이 3.0 V에 이를 때까지 1 C rate로 방전하는 사이클을 300회 반복하였다. 사이클에 따른 용량 변화를 평가한 것으로서, 도 5는 상온에서의 용량 변화 그래프이고 도 6은 고온에서의 용량 변화 그래프이다.

[0152] 도 5와 도 6을 참고하면, 실시예 1의 전지는 안전성 기능층을 도입하지 않은 비교예 1과 소화 캡슐을 도입하지 않은 비교예 2에 비하여 용량 특성과 수명 특성이 전혀 감소하지 않아, 기본적인 전지 특성을 유지하는 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1의 전지는 양극에 열팽창성 고분자와 소화 캡슐을 포함하는 안전성 기능층을 도입하였음에도 불구하고, 접착력의 감소, 전극 내 전기 전도도의 감소 및 에너지 밀도 감소 등의 현상이 전혀 발생하지 않아 전지의 신뢰성을 유지할 수 있다는 것을 확인할 수 있다.

[0153] **평가예 4: 관통 안전성 평가**

[0154] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 전지를 0.5 C rate로 4.45 V 충전 후 0.05 C rate에서 컷 오프하였고, 1시간 후 직경 3 mm의 못(pin)을 사용하여 150 mm/초의 속도로 전지의 중심부를 완전히 관통하도록 하여, 비교예 1의 결과를 도 7에 나타내고 실시예 1의 결과를 도 8에 나타내었다. 비교예 1의 경우 5개 전지 샘플 중 5개가 모두 폭발한 반면, 실시예 1의 경우 5개의 전지 샘플 중 폭발한 것이 하나도 없었다. 실시예 1의 전지가 관통에 의해 폭발 또는 발화하기 전에 조기 셧다운을 성공하였고, 이에 따라 관통 안전성을 확보한 것을 확인할 수 있다.

[0155] **평가예 5: 열 노출 안전성 평가**

[0156] 실시예 1과 비교예 1에서 제조한 전지를 0.5 C rate로 4.45 V 충전 후 0.05 C rate에서 컷 오프하였고, 134°C의 챔버에 보관하여, 비교예 1의 결과를 도 9에 나타내고 실시예 1의 결과를 도 10에 나타내었다.

[0157] 비교예 1의 경우 5개의 전지 샘플 중 4개가 폭발한 반면, 실시예 1의 경우 5개의 전지 샘플 중 폭발한 것이 하나도 없었다. 실시예 1의 전지는 열 폭주시 조기 셧다운을 성공하였고 이에 따라 열적 안전성을 확보한 것을 확인할 수 있다.

[0158] **평가예 6: 충돌 안전성 평가**

[0159] 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 전지를 0.5 C rate로 4.45 V 충전 후 0.05 C rate에서 컷 오프하고 24시간 에이징한다. 이 전지 샘플을 두께가 약 5 cm인 강철판 위에 놓고, 직경이 약 15 mm인 환봉을 전극과 수직한 방향으로 전지 중앙에 놓고, 약 610 mm의 높이에서 약 9 kg 무게의 원통추를 환봉에 자유 낙하시켜 결과를 관찰한다. 비교예 1의 결과를 도 11에 나타내고, 비교예 2의 결과를 도 12에 나타내며, 실시예 1의 결과를 도 13에 나타낸다.

[0160] 비교예 1의 경우 5개의 전지 샘플 중 5개가 폭발하였고, 비교예 2의 경우 5개의 전지 샘플 중 3개가 폭발한 반면, 실시예 1의 경우 5개의 전지 샘플 중 폭발한 것이 하나도 없었다. 실시예 1의 전지는 충돌 폭주시 조기 셧다운을 성공하였고 이에 따라 충돌 안전성을 확보한 것을 확인할 수 있다.

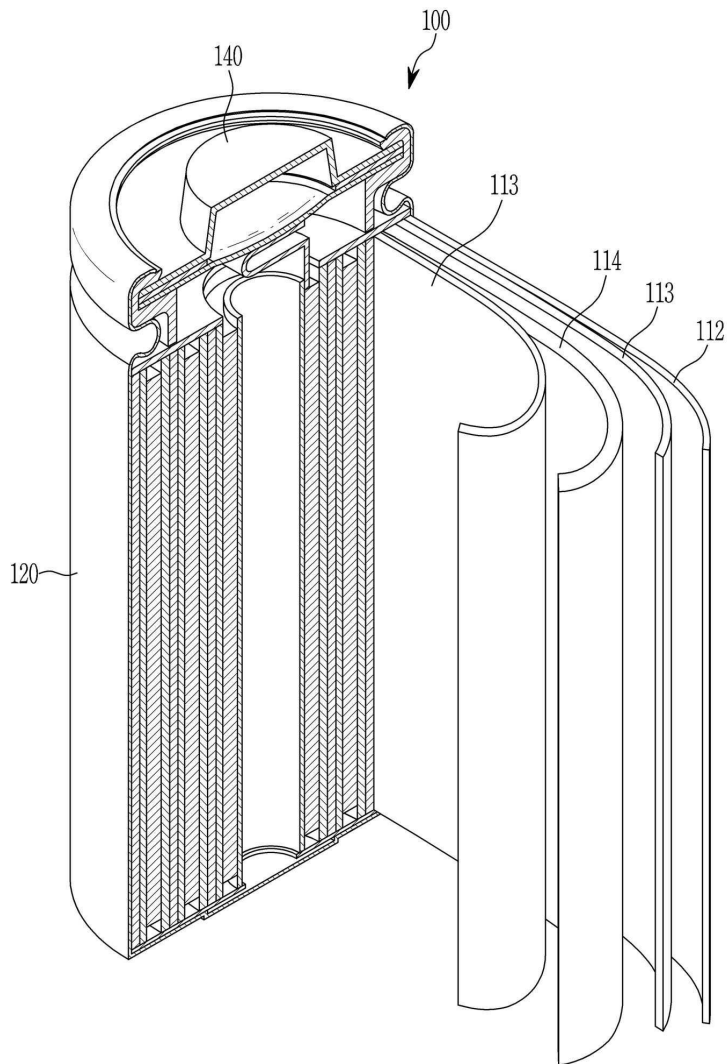
[0161] 이상 바람직한 실시예들에 대해 상세하게 설명하였지만, 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것이 아니고, 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

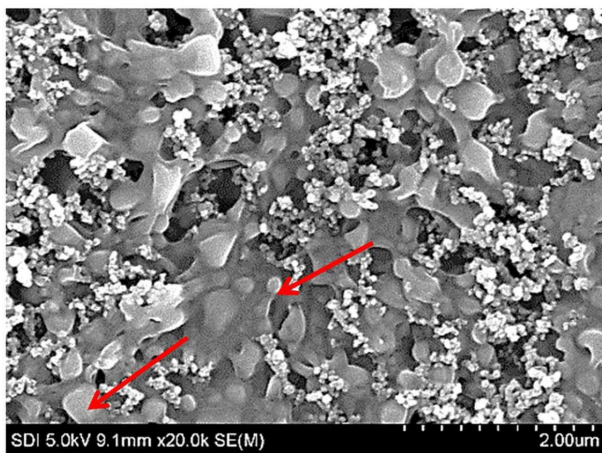
[0162] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극
113: 분리막 114: 양극
120: 전지 용기 140: 봉입 부재

도면

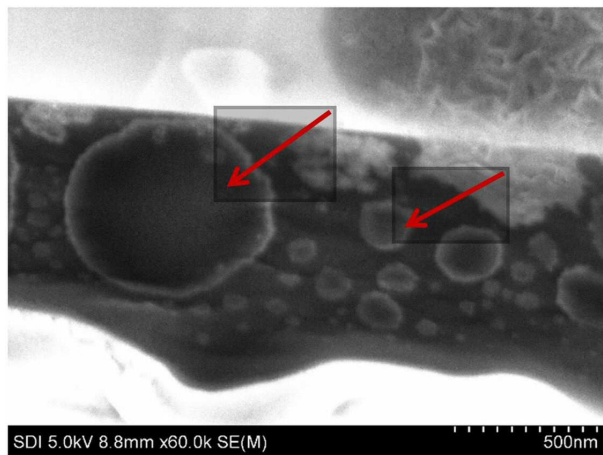
도면1



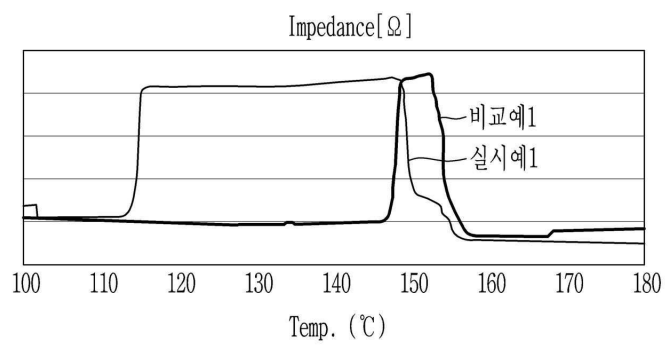
도면2



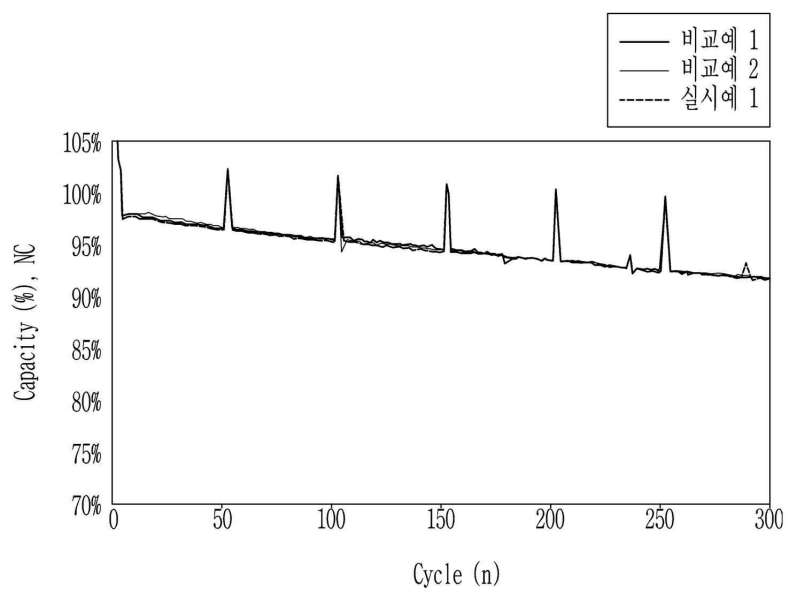
도면3



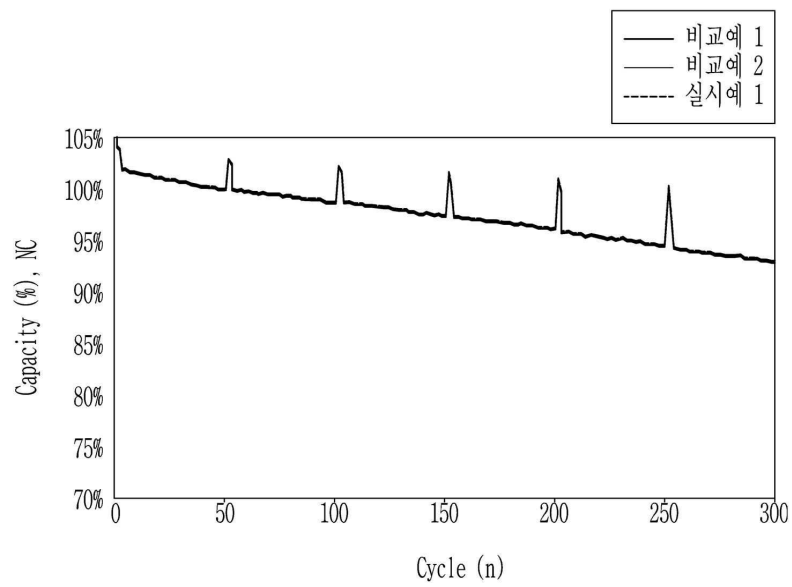
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

