



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0146759  
(43) 공개일자 2016년12월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) H01G 11/06 (2013.01)  
H01G 11/30 (2013.01) H01G 11/38 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/622 (2013.01)  
H01G 11/06 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-7030140  
(22) 출원일자(국제) 2015년03월26일  
심사청구일자 2016년10월27일  
(85) 번역문제출일자 2016년10월27일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/059401  
(87) 국제공개번호 WO 2015/147175  
국제공개일자 2015년10월01일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2014-069970 2014년03월28일 일본(JP)

(71) 출원인  
더 스쿨 코퍼레이션 칸사이 유니버시티  
일본 오사카 564-8680 수이따시 야마테쵸 3-3-35  
(72) 발명자  
야마가타, 마사키  
일본 오사카 5648680 수이따시 야마테쵸 3-3-35  
더 스쿨 코퍼레이션 칸사이 유니버시티, 매터리얼  
즈 앤 바이오엔지니어링, c/o 패컬티 오브 케미스  
트리  
이시카와, 마사시  
일본 오사카 5648680 수이따시 야마테쵸 3-3-35  
더 스쿨 코퍼레이션 칸사이 유니버시티, 매터리얼  
즈 앤 바이오엔지니어링, c/o 패컬티 오브 케미스  
트리  
마쓰이, 유키코  
일본 오사카 5648680 수이따시 야마테쵸 3-3-35  
더 스쿨 코퍼레이션 칸사이 유니버시티, c/o 오가  
니제이션 포 리서치 앤 디벨롭먼트 오브 이노베이  
티브 사이언스 앤 테크놀로지  
(74) 대리인  
김중수, 정창영

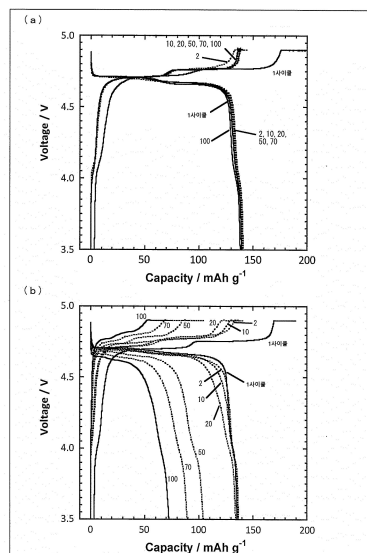
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 바인더, 전극 및 전기화학디바이스

(57) 요약

본 발명은 전기화학디바이스의 양극으로 적용가능하여 고전압 및 고전위에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 바인더를 제공한다. 본 발명에 따른 바인더는 전기화학디바이스용 양극의 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서, 알긴산을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01G 11/30* (2013.01)

*H01G 11/38* (2013.01)

*H01M 10/0525* (2013.01)

*H01M 4/13* (2013.01)

*Y02E 60/122* (2013.01)

*Y02E 60/13* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전기화학디바이스용 양극의 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서,  
알긴산을 포함하는 것을 특징으로 하는 바인더.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 알긴산이 알긴산염이며,

상기 알긴산염은 알긴산염 1%(w/v) 수용액의 20℃에서의 점도가 300mPa·s 이상, 2000mPa·s 이하인 것을 특징으로 하는 바인더.

#### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항의 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학디바이스용 양극.

#### 청구항 4

양극 및 음극을 구비하며, 해당 양극과 해당 음극 사이에 전해액을 포함하는 전기화학디바이스에 있어서,

상기 양극은 제 3 항의 전기화학디바이스용 양극인 것을 특징으로 하는 전기화학디바이스.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 음극은 바인더를 포함하고 있으며,

상기 바인더는 알긴산을 포함하고 있는 것을 특징으로 하는 전기화학디바이스.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 바인더, 전극 및 전기화학디바이스에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 최근, 휴대전화기기, 전기자동차에 탑재되는 전기화학디바이스(예를 들면, 전기화학 커패시터, 리튬이온 이차전지 등의 축전디바이스가 포함된다)가 개발되고 있다. 이들 전기화학디바이스는 충방전이 가능하며, 대전류에서의 충방전이 가능하다. 이들 중에서도, 전기화학 커패시터 및 리튬이온 이차전지는 예를 들면 하이브리드 자동차의 순간정전대책장치, 순간정전보전장치 등에 사용가능하며, 충방전으로 인해 전극이 잘 노후화되지 않고, 충방전 사이클이 우수하기 때문에, 각종 전원에 이용되고 있다.

[0003] 전기화학디바이스를 구성하는 전극은 전기에너지의 축전과 직접 관련된 활물질, 활물질간의 도통 패스를 담당하는 도전조제, 바인더 및 집전체로 구성된다. 전기화학디바이스의 특성은 전극에 크게 의존하며, 각각의 재료 자체의 특성과 재료의 조합방법에 크게 영향을 받는다.

[0004] 특히, 바인더는 활물질, 도전조제 및 바인더를 포함하는 합재(合材)로부터 얻어진 전극 내에서 존재비율이 적은 점, 전기화학디바이스에 공급되는 전해액과의 친화성이 뛰어난 점, 및 전극의 전기저항을 최소화할 수 있는 점이 요구된다. 또한, 고전압 작동에 견디는 안정성도 중요하다.

[0005] 이 바인더는 크게 수계 또는 비수계로 분류된다. 수계 바인더로서는 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 수분산액(특히

문헌 1 등), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)(특허문헌 2~4 등)를 들 수 있다. 또한, 이들 바인더의 병용에 대해서도 종래기술로서 제안되어 있다(특허문헌 3, 5, 6 등). 이들 수계 바인더는 활물질 및 도전조제와의 밀착성이 비교적 높기 때문에, 합제에서의 함유량이 적어도 된다는 장점이 있다.

[0006] 비수계 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)(특허문헌 7, 8 등), 폴리불화비닐리덴(PVdF)의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액(특허문헌 9~11 등)을 들 수 있으며, 특히 고압작동형의 디바이스에는 유리하게 작용한다는 점에서 장점이 있다.

[0007] 한편, 리튬이온 이차전지용 전극의 바인더로서 다당류계 천연 고분자인 알긴산 나트륨을 사용하는 것이 개시되어 있으며, 바인더로서 적용가능한 점, 그리고 이 바인더를 사용한 리튬이온 이차전지용 전극의 사이클 내구성이 높은 점이 기재되어 있다(비특허문헌 1). 동일한 천연 고분자를 사용한 바인더로서 키토산 유도체를 적용하는 것도 제안되어 있다(특허문헌 12).

[0008] 또한, 알긴산을 사용한 바인더에 관해서는 본 발명자들에 의해 전기화학 캐패시터와 리튬이온 이차전지 등의 축전디바이스용 음극 등에 적용가능한 점이 발견되고 있다(특허문헌 13, 14, 비특허문헌 2).

[0009] [선행기술문헌]

[0010] \*[특허문헌]

[0011] 특허문헌 1 : 일본특허 제3101775호 명세서(2000년 10월 23일 발행)

[0012] 특허문헌 2 : 일본특허 제3968771호 명세서(2007년 8월 29일 발행)

[0013] 특허문헌 3 : 일본특허 제4329169호 명세서(2009년 9월 9일 발행)

[0014] 특허문헌 4 : 일본특허 제4244041호 명세서(2009년 3월 25일 발행)

[0015] 특허문헌 5 : 일본특허 제3449679호 명세서(2003년 9월 22일 발행)

[0016] 특허문헌 6 : 일본특허 제3958781호 명세서(2007년 8월 15일 발행)

[0017] 특허문헌 7 : 일본특허 제3356021호 명세서(2002년 12월 9일 발행)

[0018] 특허문헌 8 : 일본공개특허공보 "특개평 7-326357호(1995년 12월 12일 공개)"

[0019] 특허문헌 9 : 일본특허 제3619711호 명세서(2005년 2월 16일 발행)

[0020] 특허문헌 10 : 일본특허 제3619870호 명세서(2005년 2월 16일 발행)

[0021] 특허문헌 11 : 일본특허 제3668579호 명세서(2005년 7월 6일 발행)

[0022] 특허문헌 12 : 일본특허 제5284896호 명세서(2013년 9월 11일 발행)

[0023] 특허문헌 13 : 일본공개특허공보 "특개 2013-161832호(2013년 8월 19일 공개)"

[0024] 특허문헌 14 : 일본공개특허공보 "특개 2013-197055호(2013년 9월 30일 공개)"

[0025] [비특허문헌]

[0026] 비특허문헌 1 : I. Kovalenko et al., Science, Vol. 75, pp.75-79(2011)

[0027] 비특허문헌 2 : M. Yamagata et al., RSC Advances, Vol. 3, pp.1037-1040(2013)

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0028] 그러나, 종래의 바인더는 다음과 같은 문제점을 가지고 있다.

[0029] 먼저, 수계 바인더인 SBR을 사용한 합제에서는 활물질 및 도전조제가 불균일화하여 균일성이 부족하므로, 축전디바이스의 성능 재현성이 낮은 경향이 있다. 또한, CMC는 활물질 및 도전조제에 대한 접착력이 부족하기 때문에, 전극에서의 CMC의 함유량을 10 중량% 이상으로 증가시킬 필요가 있는데, 그 결과, 활물질의 함량이 저하되게 된다.

[0030] 이러한 단점들을 해소하기 위해, 실용상, SBR과 CMC를 병용할 필요가 있는데, SBR은 주쇄에 이중결합을 가지기

때문에, SBR을 양극에 사용할 경우, 디바이스의 충방전에 따라 산화로 의한 노후화가 발생한다. 또한, SBR 및 CMC는 전해액과 접촉하면 팽창한다. 이로 인해, 집전체로부터 활물질이 박리되어 탈락하기 때문에, SBR 및 CMC를 병용한 축전디바이스에서는 사이클 내구성 및 출력 특성이 저하된다는 문제점이 있다.

[0031] \* 이어, 비수계 바인더인 PTFE, PVdF 등의 불소계 폴리머는 활물질에 대한 분자간력이 낮기 때문에, 충분한 접착력을 발현할 수 없는 경향이 있다. 접착력 부족을 보전하기 위해, 바인더의 함유비를 증가시킴으로써 전극의 강도를 확보할 수 있는데, 이 경우, 전극의 전기저항이 증가하는 결과가 되며, 특히 충방전시의 형상변화가 큰 활물질 등에서는 그 활성점을 잃게 된다. 또한, 활물질의 함유율이 저하되고 축전디바이스의 용량이 저하된다. 또한, PTFE, PVdF는 (1)활성탄 등의 탄소재료에 대한 친화성이 낮기 때문에, 얻어지는 전극의 재현성이 낮고, (2)탄소재료와의 균일한 혼합을 위해 분산제가 필요로 된다는 문제가 있다.

[0032] 또한, 비특허문헌 1, 2 및 특허문헌 13, 14에서는 알긴산을 포함하는 바인더를 사용한 실리콘계 음극 및 리튬이온 이차전지용 탄소 음극 등으로의 적용가능성이 확인되고 있다. 그러나, 알긴산을 포함하는 바인더를 양극으로 적용하는 것에 대해서는 검토되고 있지 않다. 양극은 음극에 비해 높은 전위 분위기에 노출된다. 따라서, 음극에서 사용될 수 있는 바인더를 반드시 단순히 양극으로 적용할 수 있는 것은 아니다. 알긴산을 포함하는 바인더를 사용한 양극의 특성, 특히 내전압성(고전위에서의 전기화학적 안정성)에 대해서는 불분명하다.

[0033] 또한, 키토산 유도체를 포함하는 바인더에 관해서는 유도체 합성 프로세스, 슬러리 중의 분산성을 높이기 위한 특수한 용매의 사용이 필수적이며, 적용가능한 전극재료가 제한된다. 또한, 키토산 유도체를 포함하는 바인더의 고전압 또는 고전위에서의 작동에 관해서는 확인되고 있지 않았다.

[0034] 본 발명은 상기 문제점을 감안하여 이루어진 것으로, 그 목적은 전기화학디바이스의 양극으로 적용가능하여 고전압 및 고전위에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 바인더를 제공하는 것에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0035] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위해 열심히 검토한 결과, 알긴산을 포함하는 바인더를 전기화학디바이스의 양극으로 적용함으로써, 고전압 및 고전위에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 바인더를 구현할 수 있음을 발견하였다.

[0036] 당업자라면, 이것이 얼마나 놀라운 일인지 이해할 수 있을 것이다. 다당류계 천연 고분자는 일반적으로 수산기 및 카르복실기라는 극성 관능기, 그리고 이중 결합을 다수 포함하고 있다. 이러한 극성 관능기 및 이중 결합은 산화에 의해 쉽게 분해된다. 따라서, 천연 고분자를 포함하는 바인더는 고전위 및 고전압에서의 사용에는 견디지 못하여, 고전위에서 작동하는 양극에 적용하는 것은 곤란하다는 것이 해당 기술분야에서의 기술 상식이었다. 본 발명자들은 천연 고분자의 일종인 알긴산이 전기화학디바이스의 양극에 적용가능한 것을 독자적으로 발견하여, 본 발명을 완성시키기에 이르렀다.

[0037] 즉, 본 발명에 따른 바인더는 상기의 과제를 해결하기 위해, 전기화학디바이스용 양극 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서, 알긴산을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.

### 발명의 효과

[0038] 본 발명의 바인더는 전기화학디바이스용 양극의 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서, 알긴산을 포함하는 것이다.

[0039] 따라서, 상기 바인더는 활물질 및 도전조제와 친화성이 높고, 이를 이용한 전기화학디바이스용 양극으로부터 활물질 및 도전조제의 박리가 잘 발생하지 않는다. 그 때문에, 해당 양극을 구비하는 전기화학디바이스에서는 전극이 잘 노후화되지 않으며, 사이클 내구성이 우수한 전기화학디바이스를 제공할 수 있다. 또한, 상기 바인더는 활물질 및 도전조제와의 친화성이 우수하기 때문에, 상기 전기화학디바이스용 양극에서는 각 재료간의 계면저항이 종래의 전극보다 낮다. 따라서, 해당 양극을 구비하는 전기화학디바이스는 용량발현특성도 우수하다. 고로, 상기 발명에 따르면, 전기화학디바이스의 양극으로 적용가능하여 고전압 및 고전위에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 바인더를 제공할 수 있다는 효과를 나타낸다.

### 도면의 간단한 설명

[0040] 도 1의 (a)는 실시예 1에서의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이며, (b)는 비교예 1에서의 충방전 곡선을 나타낸 그래프.

도 2는 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 충방전 속도(rate) 특성을 나타낸 그래프.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 저온 환경하에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프.

도 5는 실시예 1 및 비교예 1에서의 교류 임피던스법에 의한 내부저항평가의 결과를 나타낸 그래프.

도 6은 실시예 5 및 비교예 2에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프.

도 7은 실시예 5 및 비교예 2에 따른 충방전 속도(rate) 특성을 나타낸 그래프.

도 8은 실시예 6에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 이하, 본 발명의 실시형태의 일 예에 대해 상세히 설명하는데, 본 발명은 이에 한정되지 않는다. 또한, 본 명세서에서 특별히 기재하지 않는 한, 수치범위를 나타내는 'A~B'는 'A이상, B이하'를 의미한다.
- [0042] [전기화학디바이스용 양극]
- [0043] 본 발명에 따른 전기화학디바이스용 양극은 활물질, 도전조제 및 바인더를 포함하는 합제와, 집전체로 구성되어 있다. 해당 양극에 포함되는 각 재료에 대해 설명한다.
- [0044] <바인더>
- [0045] 본 발명에 따른 바인더는 전기화학디바이스용 양극의 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서, 알긴산을 포함하는 것이다.
- [0046] 본 발명에 따른 바인더는 활물질과 도전조제를 연결시키는 것으로, 활물질과 도전조제를 덮도록 존재하며, 활물질에 대해 도전조제를 고정하는 것이다. 알긴산은  $\beta$ -D-만누론산과  $\alpha$ -L-글루론산이 1,4 결합된 고분자 다당류의 기본 분자구조를 갖는 것이다. 또한, 상기 알긴산은 통상적으로 다시마, 미역, 감태 등의 갈조류 식물에서 유래하는 것이다.
- [0047] 알긴산으로서는 예를 들면 가교되지 않은 알긴산(이하, 알긴산 비가교물이라고도 함), 가교된 알긴산(이하, 알긴산 가교물이라고도 함)을 들 수 있다.
- [0048] 상기 알긴산 비가교물로서는 예를 들면, 이온화하지 않은 유리(遊離) 알긴산, 또는 알긴산 일가염 등을 들 수 있다. 상기 알긴산 일가염으로서는 알긴산 리튬염, 알긴산 칼륨염, 알긴산 나트륨염 등의 알긴산 알칼리 금속염; 알긴산 암모늄염 등을 들 수 있다.
- [0049] 상기 알긴산 가교물로서는 예를 들면 유리 알긴산 또는 알긴산 일가염과, 2가 이상의 금속이온과의 염인 알긴산 다가염, 유리 알긴산 또는 알긴산 일가염 등을 황산에 의해 가교한 알긴산 황산 가교물 등을 들 수 있다. 알긴산 다가염으로서는 예를 들면 알긴산 칼슘염, 알긴산 마그네슘염을 들 수 있다.
- [0050] 알긴산은 저분자량인 편이, 활물질 및 도전조제에 대해 보다 밀착되기 쉽고, 보다 균일한 합제를 형성할 수 있다고 생각되는데, 출력특성에 기여하는 활물질의 양을 증가시키는 관점에서, 어느 정도의 분자량을 갖는 것이 바람직하다.
- [0051] 또한, 바인더로서의 사용 편의성 면에서, 상기 알긴산염은 해당 알긴산의 1%(g/100ml) 수용액의 20℃에서의 점도가 300mPa·s 이상, 2000mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 350mPa·s 이상, 1000mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 점도는 회전식 점도계(브룩필드사제)에 의해 RV-1 스펀들을 이용하여 20℃에서 회전수 60rpm, 측정시간 1 분의 조건에서 측정했을 때의 값이다.
- [0052] 상기 알긴산은 알긴산 일가염 또는 알긴산 다가염의 수용액을 사용하여 조제된 것이 바람직하다. 또한, 상기 알긴산은 0.5 중량% 이상 5.0 중량% 이하의 알긴산 일가염 또는 알긴산 다가염의 수용액을 사용하여 조제된 것이 바람직하고, 2.0 중량% 이상 3.0 중량% 이하의 알긴산 일가염 또는 알긴산 다가염의 수용액을 사용하여 조제된 것이 보다 바람직하다. 알긴산이 0.5 중량% 이상 5.0 중량% 이하, 보다 바람직하게는 2.0 중량% 이상 3.0 중량% 이하의 알긴산 일가염 또는 알긴산 다가염의 수용액을 사용하여 조제된 것임으로 인해, 합제의 혼합을 용이하게 수행할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 따른 바인더는 알긴산을 포함하고 있으면 좋지만, 바인더에서의 알긴산의 함유율은 50 중량% 이상



100 중량% 이하인 것이 바람직하고, 70 중량% 이상 100 중량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 90 중량% 이상 100 중량% 이하인 것이 특히 바람직하고, 100 중량%인 것이 가장 바람직하다. 알긴산의 함유율이 100 중량% 미만인 경우, 알긴산 이외의 바인더 성분으로서는 폴리불화비닐리덴(PVdF); PVdF와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체, 퍼플루오로메틸비닐에테르(PFMV)와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 공중합체 등의 PVdF 공중합체 수지; 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소고무 등의 불소계 수지; 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 폴리머를 들 수 있으며, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등의 다당류, 폴리이미드 수지 등의 열가소성 수지 등을 병용할 수 있지만, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0054] 또한, 합제에서의 활물질, 도전조제 및 바인더의 함유비(중량%)는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면 활물질 : 도전조제 : 바인더 = 80~97 : 4~10 : 2~15로 할 수 있다. 또한, 활물질, 도전조제 및 바인더의 함유비 합계는 100이다. 즉, 합제로부터 얻어진 전기화학디바이스용 양극에서의 바인더의 배합율은 2 중량% 이상 15 중량% 이하인 것이 바람직하다. 또한, 보다 바람직하게는 5 중량% 이상 10 중량% 이하이다. 2 중량% 이상이면, 활물질, 도전조제 및 바인더가 균일하게 혼합된 합제를 제작하는 것이 용이하게 되며, 15 중량% 이하이면, 바인더의 배합율 증가에 따른 활물질의 배합율 저하를 방지할 수 있다.

[0055] 상기 합제는 활물질, 도전조제 및 알긴산을 혼합함으로써 얻어진다. 알긴산은 수용액 상태로 배합하여도 좋다. 또한, 점도 조정을 위해, 합제에 물 등을 첨가하여도 좋다. 본 발명에 따른 바인더는 활물질 및 도전조제와의 친화성이 높고 매우 균일한 합제가 얻어지는 점이 특징이며, 디자인적으로도 뛰어난 전극이 얻어진다.

[0056] <활물질>

[0057] 양극에서의 활물질로서는 리튬이온의 삽입 또는 이탈이 가능한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, CuO, Cu<sub>2</sub>O, MnO<sub>2</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO<sub>3</sub> 등의 전이금속 산화물; Li<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>, Li<sub>x</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiFePO<sub>4</sub> 등의 리튬과 전이금속을 포함하는 리튬 복합 산화물; TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub> 등의 금속 카르코겐화물; 폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린 등의 도전성 고분자 화합물 등을 들 수 있다.

[0058] 상기 중에서도, 일반적으로 고전압계라 불리는 코발트, 니켈, 망간 등의 전이금속으로부터 선택되는 1종 이상과 리튬과의 복합 산화물이 리튬이온의 방출성이나 고전압이 쉽게 얻어지는 점에서 바람직하다. 코발트, 니켈, 망간과 리튬과의 복합 산화물의 구체적인 예로서는 LiCoO<sub>2</sub>, LiMnO<sub>2</sub>, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, LiNiO<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Co<sub>(1-x)</sub>O<sub>2</sub>, LiNi<sub>x</sub>Mn<sub>(2-x)</sub>O<sub>4</sub>, LiMn<sub>a</sub>Ni<sub>b</sub>Co<sub>c</sub>O<sub>2</sub>(a+b+c = 1) 등을 들 수 있다.

[0059] 또한, 이들 리튬 복합 산화물에 소량의 불소, 붕소, 알루미늄, 크롬, 지르코늄, 몰리브덴, 철 등의 원소를 도핑한 것이나, 리튬 복합 산화물의 입자 표면을 탄소, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> 등으로 표면처리한 것도 사용할 수 있다. 상기 활물질은 단독으로 사용하여도 좋으며, 2종류 이상을 병용하는 것도 가능하다.

[0060] <도전조제>

[0061] 도전조제(導電助劑)로서는 전기 성능에 악영향을 미치지 않는 전자 전도성 재료라면 사용할 수 있다. 통상적으로, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙 등의 카본 블랙이 사용되는데, 천연 흑연(인상 흑연, 인편상 흑연, 토상 흑연 등), 인조 흑연, 카본 위스커, 탄소섬유 분말, 금속(동, 니켈, 알루미늄, 은, 금 등) 분말, 금속섬유, 도전성 세라믹 재료 등의 도전성 재료를 사용하여도 좋다. 이들은 단독으로 사용할 수도, 2종류 이상의 혼합물로서 사용할 수도 있다.

[0062] <집전체>

[0063] 본 발명에 따른 전기화학디바이스용 양극은 상기 활물질, 도전조제 및 바인더 등으로 이루어지는 도공액을 집전체에 도포함으로써 제조할 수 있다.

[0064] 양극용 집전체로서, 구성된 전지에서 악영향을 미치지 않는 전자전도체를 사용 가능하다. 예를 들면, 알루미늄, 티타늄, 스테인리스 스틸, 니켈, 소성 탄소, 도전성 고분자, 도전성 유리 등을 들 수 있다. 접착성, 도전성, 내산화성 등의 향상을 목적으로, 알루미늄 등의 표면을 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 처리한 양극용 집전체를 사용하여도 좋다.

[0065] 이들 양극용 집전체의 표면을 산화처리하는 것도 가능하다. 또한, 양극용 집전체의 형상에 대해서는 포일 형태 외에, 필름 형태, 시트 형태, 그물 형태, 편칭 또는 익스팬딩된 것, 라스(lath)체, 다공질체, 발포체 등의 성형체이여도 좋다. 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1μm 이상 100μm 이하의 것이 일반적으로 사용된다.

- [0066] <전극 제작방법>
- [0067] 양극을 얻을 일 예를 설명하면, 양극용 도공액은 양극용 집전체에 각각 원하는 두께로 도포된다. 도포법으로서 집전체에 도공액을 도포하고 닥터 블레이드에 의해 여분의 도공액을 제거하는 방식이나, 집전체에 도공액을 도포하고 롤러에 의해 도공액을 압연하는 방식 등 공지의 도포법을 들 수 있다.
- [0068] 도공액을 건조하는 온도는 특별히 한정되지 않으며, 도공액 중의 각 재료의 배합율에 따라 적절히 변경하면 되는데, 통상적으로 70℃ 이상 100℃ 이하이다. 또한, 얻어진 양극의 두께는 전기화학디바이스의 용도에 따라 적절히 변경하면 된다.
- [0069] [전기화학디바이스]
- [0070] 본 발명에 따른 전기화학디바이스는 양극 및 음극을 구비하고, 양극과 음극 사이에는 전해액을 포함하고 있다. 그리고, 해당 양극은 상술한 본 발명에 따른 전기화학디바이스용 양극이다. 또한, 전기화학디바이스는 양극과 음극의 단락을 방지하기 위해 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 있다. 양극 및 음극에는 각각 집전체가 구비되어 있으며, 두 집전체는 전원에 접속되어 있다. 이 전원의 조작에 의해 충방전 전환이 이루어진다.
- [0071] 또한, 상기 [전기화학디바이스용 양극]에서 이미 설명한 사항에 대해서는 이하에서는 설명을 생략한다.
- [0072] 본 발명에 따른 전기화학디바이스의 예로서는 전기화학 캐패시터, 리튬이온 이차전지 등을 들 수 있고, 나아가 비리튬이온 전지, 리튬이온 캐패시터, 염료 감응형 태양전지 등도 포함된다. 해당 전기화학디바이스는 고성능이며 또한 안전성이 높은 축전디바이스로서 이용가능하다. 따라서, 본 발명에 따른 전기화학디바이스는 휴대전화 기기, 노트북, 휴대정보단말기(PDA), 비디오 카메라, 디지털 카메라 등의 소형 전자기기; 전동 자전거, 전동 자동차, 전차 등의 이동용 기기(차량); 화력발전, 풍력발전, 수력발전, 원자력발전, 지열발전 등의 발전용 기기에 탑재되어도 좋다.
- [0073] <전기화학디바이스용 음극>
- [0074] 전기화학디바이스용 음극은 상술한 전기화학디바이스용 양극과 마찬가지로, 활물질, 도전조제 및 바인더를 포함하는 합재, 및 집전체로 구성되어 있다. 해당 음극에 포함되는 각 재료에 대해 설명한다.
- [0075] 활물질로서는 금속 리튬 또는 리튬이온을 삽입 또는 이탈할 수 있는 것이면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 난(難)흑연화 탄소, 이흑연화 탄소 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 또한, 금속 리튬이나 합금, 주석 화합물 등의 금속 재료; 리튬 전이금속 질화물; 결정성 금속산화물; 비정질 금속산화물; 규소 재료; 도전성 폴리머 등도 들 수 있다.
- [0076] 상기 활물질은 단독으로 사용하여도 좋고, 2종류 이상을 병용하는 것도 가능하다. 활물질의 양은 그 용도 등에 따라 다르며, 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 활물질, 도전조제 및 바인더의 총 중량에 대하여 80 중량% 이상, 100 중량% 이하이다.
- [0077] 본 명세서에 있어서, 활물질로서 탄소재료를 90 중량% 이상 100 중량% 이하 포함하는 음극을 탄소 음극이라고 칭한다. 탄소 음극은 범용성이 높기 때문에 제작이 쉽다.
- [0078] 도전조제로서는 상술한 전기화학디바이스용 양극에서의 도전조제와 마찬가지로의 것을 사용할 수 있는데, 구체적으로 한정되는 것은 아니다. 또한, 도전조제의 첨가량은 음극 전체중량에 대하여 1 중량% 이상 20 중량% 이하인 것이 바람직하고, 2 중량% 이상 10 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 음극에 포함되는 바인더로서는 폴리불화비닐리덴(PVdF); PVdF과 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체, 퍼플루오로메틸비닐에테르(PFMV)와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 공중합체 등의 PVdF 공중합체 수지; 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 불소고무 등의 불소계 수지; 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 에틸렌-프로필렌 고무(EPDM), 스티렌-아크릴로니트릴 공중합체 등의 폴리머를 들 수 있으며, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 등의 다당류, 폴리이미드 수지 등의 열가소성 수지 등을 병용할 수 있는데, 음극의 바인더는 이들 구체적인 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0080] 또한, 음극에 포함되는 바인더는 전기화학디바이스용 양극과 마찬가지로 알긴산을 포함하고 있어도 좋다. 알긴산으로서 상술한 전기화학디바이스용 양극에서의 알긴산과 마찬가지로의 것을 사용할 수 있다. 음극의 바인더가 알긴산을 포함하고 있는 경우, 해당 바인더는 활물질 및 도전조제와 친화성이 높고, 이를 사용한 전기화학디바이스용 음극으로부터 활물질 및 도전조제의 박리가 잘 발생하지 않는다. 따라서, 해당 음극을 구비하는 전기화



학디바이스에서는 전극이 잘 노후화되지 않으며 사이클 내구성이 우수한 전기화학디바이스를 제공할 수 있다.

- [0081] 또한, 상기 바인더는 활물질 및 도전조제와의 친화성이 우수하기 때문에, 해당 음극을 구비하는 전기화학디바이스에서는 전극에서의 각 재료간의 계면저항이 종래의 전극보다도 낮다. 따라서, 해당 음극을 구비하는 전기화학디바이스는 출력특성도 우수하다.
- [0082] <전해액>
- [0083] 전해액은 공지의 것을 사용하면 되며, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 비수계 전해액을 사용할 수 있다. 비수계 전해액은 종래 공지의 전기화학디바이스에 사용되는 비수계 전해액이면 되며, 이온성 액체를 사용할 수도 있다.
- [0084] 여기서 말하는 "이온성 액체"는 실온에서도 액체로 존재하는 염을 의미한다. 이 이온성 액체의 양이온으로서는 예를 들면 이미다졸륨, 피리디늄, 피롤리디늄, 피페리디늄, 테트라알킬암모늄, 피라졸륨, 또는 테트라알킬포스포늄 등을 들 수 있다.
- [0085] 상기 이미다졸륨으로서는 예를 들면, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨, 1-에틸-2,3-디메틸이미다졸륨, 1-알릴-3-메틸이미다졸륨, 1-알릴-3-에틸이미다졸륨, 1-알릴-3-부틸이미다졸륨, 1,3-디알릴이미다졸륨 등을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 상기 피리디늄으로서는 예를 들면 1-프로필피리디늄, 1-부틸피리디늄, 1-에틸-3-(하이드록시메틸)피리디늄, 1-에틸-3-메틸피리디늄 등을 들 수 있다.
- [0087] 상기 피롤리디늄으로서는 예를 들면 N-메틸-N-프로필피롤리디늄, N-메틸-N-부틸피롤리디늄, N-메틸-N-메톡시메틸피롤리디늄 등을 들 수 있다.
- [0088] 또한, 상기 피페리디늄으로서는 예를 들면 N-메틸-N-프로필피페리디늄 등을 들 수 있다.
- [0089] 상기 테트라알킬암모늄으로는 예를 들면 N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄, 메틸트리옥틸암모늄 등을 들 수 있다.
- [0090] 상기 피라졸륨으로서는 예를 들면 1-에틸-2,3,5-트리메틸피라졸륨, 1-프로필-2,3,5-트리메틸피라졸륨, 1-부틸-2,3,5-트리메틸피라졸륨 등을 들 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 양이온과 조합되어 이온성 액체를 구성하는 음이온으로서는 예를 들면  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , 또는;  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [비스(플루오로메틸설포닐)이미드],  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$  [비스(플루오로설포닐)이미드],  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  등의 플루오로알킬기 함유 음이온을 들 수 있다.
- [0092] 상기 이온성 액체로서는 이들 각종 음이온 중 적어도 1종과 이들 각종 양이온 중 적어도 1종을 조합 한 것을 채용할 수 있다. 전기화학디바이스가 리튬이온 이차전지인 경우에는  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$  등의 음이온을 포함하는 이온성 액체가 바람직하다. 이들 이온성 액체는 (1)축전디바이스에서의 전기적 특성이 보다 우수한 것이 되면서 그 전기적 특성의 저하가 억제된다는 점, 및 (2) 입수하기 쉽고 전해액이 갖는 전기적 특성의 저하가 축전디바이스에서 보다 억제된다는 점에서 바람직하다.
- [0093] 또한, 대기중에서의 취급이 용이하다는 점에서도, 리튬이온 이차전지에서는  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$  등의 함불소계 음이온을 포함하는 이온성 액체가 바람직하다.
- [0094] 또한, 상기 이온성 액체로서는 비교적 저점도이며 이온전도성이 우수하고 전기화학적 안정성이 우수하다는 점에서, 이미다졸륨 양이온 또는 피롤리디늄 양이온을 포함하는 이온성 액체가 바람직하다.
- [0095] 구체적으로는 상기 이온성 액체로서는 음이온인 비스(플루오로설포닐)이미드 음이온과 양이온인 피롤리디늄 등의 제4급 암모늄과의 염이 바람직하고, 보다 구체적으로는 N,N-디알킬피롤리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드가 바람직하다. 또한, 테트라알킬암모늄 비스(플루오로설포닐)이미드나 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(플루오로설포닐)이미드도 바람직한 비수계 전해액으로서 들 수 있다.
- [0096] 비수계 전해액은 "이온성 액체"에 한정되지 않고, 전기화학디바이스의 비수계 전해액에 사용되는 유기계 전해액이어도 좋다. 이러한 유기계 전해질은 이온 캐리어가 되는 전해질염을 포함하고, 그것을 용해시키는 유기용매로 구성된다.

- [0097] 상기 전해질염으로서, 상기 이온성 액체, 제4급 오늄염, 알칼리 금속염, 알칼리 토류금속염 등을 사용할 수 있다.
- [0098] 대표적인 제4급 오늄염으로서, 테트라알킬암모늄염이나 테트라알킬포스포늄염 등을 들 수 있다.
- [0099] 대표적인 알칼리 금속염, 알칼리 토류금속염으로서 리튬염, 나트륨염, 칼륨염, 마그네슘염, 칼슘염 등을 들 수 있다.
- [0100] 상기 전해질염의 음이온으로서 예를 들면  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , 또는;  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  [비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드],  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  등의 플루오로알킬기 함유 음이온을 들 수 있다.
- [0101] 특히 리튬이온 이차전지에서의 전해질염으로서 예를 들면  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiPF}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$  등의 리튬염을 들 수 있다.
- [0102] 또한, 상기 유기용매로서, 예를 들면 에테르류, 케톤류, 락톤류, 니트릴류, 아민류, 아미드류, 유황화합물, 염소화 탄화수소류, 에스테르류, 카보네이트류, 니트로화합물, 인산에스테르계 화합물, 설포란계 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [0103] 대표적인 유기 용매로서는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,4-디옥산, 아니솔, 모노글라임, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 4-메틸-2-펜타논, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 벤조니트릴 1,2-디클로로에탄,  $\gamma$ -부티로락톤, 디메톡시에탄, 메틸포름에이트, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디메틸포름아미드, 디메틸설포사이드, 디메틸티오포름아미드, 설포란, 3-메틸-설포란, 인산트리메틸, 인산트리에틸 및 이들 혼합 용매 등을 들 수 있다.
- [0104] 이들 중에서도 저점도이며 이온전도성이 우수하고 전기화학적인 안정성이 뛰어난 점에서, 프로필렌카보네이트가 바람직하다. 상기 비수계 전해질은 단독으로 또는 2종 이상이 조합되어 사용될 수 있다.
- [0105] 또한, 리튬이온 이차전지에서는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 등의 공지의 고분자 전해질을 사용하여도 좋다.
- [0106] <세퍼레이터>
- [0107] 본 발명의 전기화학디바이스에서는 양극과 음극의 단락을 방지하기 위해 이들 사이에 세퍼레이터가 구비된다. 세퍼레이터는 공지의 것을 사용할 수 있으며, 특별히 제한되지 않지만, 구체적으로는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌제 필름의 미세다공막; 다공성 폴리에틸렌필름과 폴리프로필렌의 다층 필름; 폴리에스테르 섬유, 아라미드 섬유 또는 유리 섬유 등으로 이루어진 부직포를 들 수 있고, 보다 바람직하게는 그들 표면에 실리카, 알루미나, 티타니아 등의 세라믹 입자를 부착시킨 세퍼레이터를 들 수 있다.
- [0108] 상기 세퍼레이터는 공극률이 70% 이상인 것이 바람직하고, 80% 이상 95% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 거열리 시험법에 의해 얻어지는 투기도(透氣度)가 200초/100cc 이하인 것이 바람직하다.
- [0109] 여기서, 공극률은 세퍼레이터의 겉보기 밀도와 구성재료 고형분의 진밀도로부터 다음과 같은 식에 의해 산출한 값이다.
- [0110] 
$$\text{공극률}(\%) = 100 - (\text{세퍼레이터의 겉보기 밀도} / \text{재료 고형분의 진밀도}) \times 100$$
- [0111] 또한, 거열리 투기도란 JIS P 8117에 규정된 거열리 시험기법에 의한 투기저항도이다.
- [0112] 상기 세퍼레이터로서는 평균섬유직경이  $1\mu\text{m}$  이하인 유리섬유 80 중량% 이상과, 피브릴화 유기섬유를 포함하는 유기성분 20 중량% 미만을 함유하고, 유리섬유끼리가 피브릴화 유기섬유의 엉킴에 의해 결합되어 공극률이 85% 이상이 된 습식 초조(抄造)시트가 특히 바람직하게 사용된다.
- [0113] 피브릴화 유기섬유는 섬유를 해리하는 장치, 예를 들면 더블 디스크 리파이너를 사용함으로써, 두드림 등에 따른 전단력의 작용을 받아, 단(單)섬유가 섬유 축방향으로 매우 가늘게 찢어져 형성된 다수의 피브릴을 갖는 섬유로서, 적어도 50 중량% 이상이 섬유직경  $1\mu\text{m}$  이하로 피브릴화되어 있는 것이 바람직하고, 100 중량%가 섬유직경  $1\mu\text{m}$  이하로 피브릴화되어 있는 것이면 보다 바람직하다.
- [0114] 피브릴화 유기섬유로서는 폴리에틸렌 섬유, 폴리프로필렌 섬유, 폴리아미드 섬유, 셀룰로오스 섬유, 레이온 섬유

유, 아크릴 섬유 등을 사용할 수 있다.

- [0115] 본 발명은 상술한 각 실시형태에 한정되는 것이 아니라, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하며, 다른 실시형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0116] 본 발명은 이하와 같이 구성하는 것도 가능하다.
- [0117] 즉, 본 발명에 따른 바인더는 상기의 과제를 해결하기 위해, 전기화학디바이스용 양극의 재료인 활물질과 도전조제를 연결시키는 바인더에 있어서, 알긴산을 포함하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [0118] 상기 바인더는 활물질 및 도전조제와 친화성이 높고, 이를 이용한 전기화학디바이스용 양극으로부터 활물질 및 도전조제의 박리가 잘 발생하지 않는다. 따라서, 해당 양극을 구비하는 전기화학디바이스에서는 전극이 잘 노후화되지 않으며, 사이클 내구성이 우수한 전기화학디바이스를 제공할 수 있다. 또한, 상기 바인더는 활물질 및 도전조제와의 친화성이 우수하기 때문에, 상기 전기화학디바이스용 양극에서는 각 재료간의 계면저항이 종래의 전극보다도 낮다. 따라서, 해당 양극을 구비하는 전기화학디바이스는 용량발현특성도 우수하다. 이에, 상기 발명에 따르면, 전기화학디바이스의 양극으로 적용 가능하여서, 고전압 및 고전위에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 바인더를 제공할 수 있다.
- [0119] 또한, 본 발명에 따른 바인더에서는 상기 알긴산이 알긴산염이며, 상기 알긴산염은 알긴산염 1%(w/v) 수용액의 20℃에서의 점도가 300mPa·s 이상, 2000mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 350mPa·s 이상 1000mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0120] 이로써, 해당 바인더를 포함하는 전기화학디바이스용 양극에 의한 출력특성을 향상시킬 수 있다.
- [0121] 또한, 본 발명에 따른 전기화학디바이스용 양극은 상기 바인더를 포함하는 것이다.
- [0122] 또한, 본 발명에 따른 전기화학디바이스는 양극과 음극을 구비하며, 해당 양극과 해당 음극 사이에 전해액을 포함하는 전기화학디바이스로서, 상기 양극은 본 발명에 따른 전기화학디바이스용 양극이다.
- [0123] 또한, 본 발명에 따른 전기화학디바이스에서는 상기 음극은 바인더를 포함하고 있으며, 상기 바인더는 알긴산을 포함하고 있어도 좋다.
- [0124] 실시예
- [0125] 본 발명에 대해, 실시예 및 비교예 및 도 1~도 7에 기초하여 보다 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 당업자는 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 변경, 수정 및 변경을 할 수 있다.
- [0126] [실시예 1]
- [0127] 이하의 재료를 사용하여 전기화학디바이스용 양극을 제조하였다.
- [0128] 활물질 :  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  (이하에서는 LNM라고도 함)
- [0129] 도전조제 : 카본 블랙(KB, 라이온 주식회사제)과 기상법 탄소섬유(VGCF(등록상표), 쇼와전공 주식회사제)의 혼합물
- [0130] 바인더 : 알긴산 마그네슘(Alg-Mg)(주식회사 키미카제)
- [0131] 집전체 : 알루미늄 호일
- [0132] 먼저, 5 중량%의 알긴산 마그네슘 수용액을 조제하였다. 또한, 활물질 및 도전조제를 막자사발에 넣고 약 10분간 혼합하였다. 이어, 활물질 및 도전조제의 혼합물에, 알긴산 마그네슘 수용액을 첨가하였다. 여기서, 활물질, 도전조제 및 알긴산 마그네슘 수용액을 건조 후 중량비(전극에서의 함유비)가 85:8:7이 되도록 혼합하여 슬러리의 도공액을 제조하였다. 닥터 블레이드에 의해 도공액을 집전체에 도포하고, 핫 플레이트 상에서 도공액을 80℃로 10분 정도 가열하였다. 그 후, 집전체에 도포된 도공액을 100℃의 온도 분위기 하,  $10^{-1}$  Pa의 감압 하에서 12시간 건조시켜, 목적물인 양극을 얻었다. 얻어진 전극은 평가를 위해 직경 12mm의 디스크 형태로 타발하였다.
- [0133] 또한, 이 양극 및 하기 음극을 양측에 배치하고, 양 전극 사이에 세퍼레이터를 배치하며, 전해액을 주입하여 쌍전극식 하프 셀을 제작하였다. 또한, 쌍전극식 하프 셀의 재료로서는 이하의 재료를 사용하였다.

- [0134] 전해액 :  $1.0\text{mol dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (전지 그레이드, 키시다화학 주식회사제)
- [0135] 세퍼레이터 : 세라믹 코팅 폴리에틸렌
- [0136] 음극 : 금속 리튬 호일(혼조금속 주식회사제)
- [0137]  $\text{LiPF}_6$  = 육불화인산 리튬
- [0138]  $\text{EC}+\text{DMC}$  = 에틸렌카보네이트 및 디메틸카보네이트의 1:1 혼합액
- [0139] [실시예 2]
- [0140] 바인더로서, 알긴산 마그네슘 대신에 이하의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 쌍전극식 하프 셀을 제조하였다.
- [0141] 바인더 : 알긴산 나트륨( $\text{Alg-Na}$ )(주식회사 키미카제)
- [0142] [실시예 3]
- [0143] 바인더로서, 알긴산 마그네슘 대신에 이하의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 쌍전극식 하프 셀을 제조하였다.
- [0144] 바인더 : 알긴산 리튬( $\text{Alg-Li}$ )(주식회사 키미카제)
- [0145] [실시예 4]
- [0146] 바인더로서, 알긴산 마그네슘 대신에 이하의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 쌍전극식 하프 셀을 제조하였다.
- [0147] 바인더 : 알긴산 암모늄( $\text{Alg-NH}_4$ )(주식회사 키미카제)
- [0148] [비교예 1]
- [0149] 바인더로서, 알긴산 마그네슘 대신에 이하의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 쌍전극식 하프 셀을 제조하였다.
- [0150] 바인더 : 폴리불화비닐리덴(PVdF)(N-메틸피롤리돈 용액으로서 사용)
- [0151] [충방전 특성 평가]
- [0152] 실시예 1~4 및 비교예 1에서 얻어진 쌍전극식 하프 셀을 이용하여 이하의 조건으로 충방전 특성을 평가하였다.
- [0153] 충전 : 정전류-정전압(CC-CV 모드. 또한, CV 모드에서는 전류값이 CC 모드에서의 설정전류값의 1/10이 된 시점에서 종료.)
- [0154] 방전 : 정전류(CC 모드)
- [0155] 1시간율(1C rate) =  $142.3\text{mA g}^{-1}$
- [0156] 전압 범위 : 3.5~4.9V
- [0157] <충방전 곡선 및 충방전 사이클 특성>
- [0158] 상기 조건하에서, 충방전을 100사이클 실시하였다. 또한, 1사이클째는 충전 및 방전을 함께 0.1C rate로 실시하였고, 2사이클째 이후는 충전 및 방전을 함께 1.0C rate로 실시하였다.
- [0159] 도 1은 충방전을 1, 2, 10, 20, 50, 70 및 100사이클 실시한 경우의 방전용량과 전극전압의 관계를 나타내고 있다. 도 1(a)는 실시예 1에서의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이고, 도 1(b)는 비교예 1에서의 충방전 곡선을 나타낸 그래프이다. 도 1에 있어서, 곡선에 딸린 숫자는 사이클 수를 나타내고 있다. 도 1(a)에서는 충방전 곡선이 서로 겹쳐져 있으며, 각 사이클에서의 방전용량과 전극전압의 관계가 안정되어 있음을 알 수 있다. 이에 비해, 도 1(b)에서는 사이클 수가 증가됨에 따라 방전용량이 저하되어 있다. 이 결과는 알긴산을 포함하고 있는 바인더를 사용한 시스템에서는 PVdF를 바인더로서 사용한 시스템보다도 변화가 적고, 안정된 충방전이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 또한, 실시예 1에서는 3.5~4.9V라는 매우 높은 전압 범위에서도 안정적으로 작동하고

있음을 알 수 있다.

- [0160] 도 2는 실시예 1~4 및 비교예 1에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프이며, 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 이 결과는 알긴산을 포함하고 있는 바인더를 사용한 시스템에서는 PVdF를 바인더로 사용한 시스템보다 변화가 적고, 안정된 충방전이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 또한, 바인더로서 알긴산 암모늄을 사용한 경우, 알긴산 리튬을 사용한 경우에 비해 뛰어난 효과가 얻어졌다. 또한, 바인더로서 알긴산 마그네슘 또는 알긴산 나트륨을 사용한 경우에 가장 뛰어난 효과가 얻어졌다.
- [0161] <충방전 속도(rate) 특성>
- [0162] 상기 조건하에서, 충전 속도(rate) 및 방전 속도(rate)를 0.1C, 1.0C, 2.0C, 3.0C, 5.0C, 8.0C, 10.0C, 20.0C, 30.0C, 50.0C로 설정하고, 방전용량을 측정하였다. 또한, 각 rate에서, 5 사이클의 충방전을 실시하였다.
- [0163] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 충방전 속도(rate) 특성을 나타낸 그래프이며, 속도(rate) 및 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 실시예 1에서는 8.0C 및 10.0C에서의 신속한 충방전이 가능하였다. 또한, 실시예 1에서는 각 속도(rate)에서의 5사이클 동안의 방전용량의 변화도 적고, 안정된 충방전을 유지할 수 있다.
- [0164] <저온 환경에서의 충방전 특성>
- [0165] 상기 조건하에서, 충방전을 60사이클 실시하였다. 또한, 1~10사이클에서는 실온(25℃)에서 충방전을 실시하였고, 11~60사이클에서는 저온(0℃)에서 충방전을 실시하였다. 또한, 1사이클째는 충전 및 방전을 함께 0.1C rate로 실시하고, 2사이클 이후는 충전 및 방전을 함께 1.0C rate로 실시하였다.
- [0166] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1의 저온 환경에서의 충방전 특성을 나타낸 그래프이며, 온도 및 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 실시예 1에서는 비교예 1과 비교하면, 저온 환경에서도 높은 방전용량이 유지되고 있다. 따라서, 알긴산을 사용한 경우, PVdF를 사용한 시스템을 웃도는 저온 특성을 나타냄을 알 수 있다.
- [0167] [교류 임피던스법에 의한 내부 저항 평가]
- [0168] 실시예 1 및 비교예 1에서 얻어진 쌍전극식 하프 셀을 이용하여 교류 임피던스법에 의해 이하의 조건에서 내부 저항을 평가하였다.
- [0169] 주파수 범위 : 500kHz~10mHz
- [0170] 교류신호의 진폭 : 10mV<sub>p-0</sub>
- [0171] 도 5는 실시예 1 및 비교예 1의 교류 임피던스법에 의한 내부 저항 평가의 결과를 나타낸 그래프이다. 해당 결과는 Cole-Cole 플롯으로 표시되어 있다. 실시예 1은 비교예 1에 비해 내부 저항이 저감되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, 알긴산의 사용으로 인해, 내부 저항의 저감에 성공하고 있다. 본 발명은 특히 반원 부분의 전하이동 저항의 저감에 매우 효과적이라고 할 수 있다.
- [0172] [실시예 5]
- [0173] 음극으로서 금속 리튬 호일 대신에 그래파이트(graphite) 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 쌍전극식 하프 셀과 동일한 방법에 의해 쌍전극식 풀 셀(실용 셀)를 제조하였다. 또한, 그래파이트 음극의 재료로는 이하의 재료를 사용하였다.
- [0174] 활물질 : 그래파이트
- [0175] 도전조제 : 인편상 그래파이트와 기상법 탄소섬유(VGCF(등록상표), 쇼와전공 주식회사제)의 혼합물
- [0176] 바인더 : 알긴산 마그네슘(주식회사 키미카제)
- [0177] 집전체 : 알루미늄 호일
- [0178] 구체적으로는 먼저, 5 중량%의 알긴산 마그네슘 수용액을 조제하였다. 또한, 활물질 및 도전조제를 막자사발에 넣고 약 10분간 혼합하였다. 이어, 활물질 및 도전조제의 혼합물에 알긴산 마그네슘 수용액을 첨가하였다. 여기서, 활물질, 도전조제 및 알긴산 마그네슘 수용액을 건조 후 중량비(전극에서의 함유비)가 91:3:6이 되도록 혼합하여, 슬러리의 도공액을 제조하였다. 닥터 블레이드에 의해 도공액을 집전체에 도포하고, 핫 플레이트 상에



서 도공액을 80℃로 10분 정도 가열하였다. 그 후, 집전체에 도포된 도공액을 100℃의 온도 분위기 하,  $10^{-1}$  Pa의 감압 하에서 12시간 건조시켜 목적물인 음극을 얻었다. 얻어진 전극은 평가를 위해 직경 12mm의 디스크 형태로 타발하였다.

- [0179] 그리고, 실시예 1에서 얻어진 양극 및 상기 음극을 양측에 배치하고, 양 전극 사이에 세퍼레이터를 배치하며, 전해액을 주입하여 쌍전극식 풀 셀을 제조하였다.
- [0180] \* [비교예 2]
- [0181] 바인더로서, 알긴산 마그네슘 대신에 이하의 바인더를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 쌍전극식 풀 셀을 제조하였다.
- [0182] 바인더 : 폴리불화비닐리텐(N-메틸피롤리돈 용액으로서 사용)
- [0183] [충방전 특성]
- [0184] 실시예 5 및 비교예 2에서 얻어진 쌍전극식 풀 셀을 이용하여 이하의 조건에서 충방전 특성을 평가하였다.
- [0185] 충전 : 정전류-정전압(CC-CV 모드. 또한, CV 모드에서는 전류값이 CC 모드에서의 설정전류값의 1/10이 된 시점에서 종료)
- [0186] 방전 : 정전류(CC 모드)
- [0187] 1시간율(1C rate) =  $142.3\text{mA g}^{-1}$
- [0188] 전압범위 : 3.5~4.9V
- [0189] <충방전 사이클 특성>
- [0190] 상기 조건하에서 충방전을 100사이클 실시하였다. 또한, 1사이클째는 충전 및 방전을 함께 0.1C rate로 실시하였고, 2사이클 이후는 충전 및 방전을 함께 1.0C rate로 실시하였다.
- [0191] 도 6은 실시예 5 및 비교예 2에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프이며, 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 이 결과는 실시예 5에서는 비교예 2보다도 변화가 적고, 안정된 충방전이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 즉, 실용 셀의 양극 및 음극에, 알긴산을 포함하고 있는 바인더를 적용함으로써, PVdF를 사용한 시스템에 비해 안정된 전지의 구축에 성공하였다.
- [0192] <충방전 속도(rate) 특성>
- [0193] 상기 조건하에서, 충전 속도(rate) 및 방전 속도(rate)를 0.1C, 1.0C, 2.0C, 3.0C, 5.0C, 8.0C, 10.0C로 설정하고, 방전용량을 측정하였다. 또한, 각 rate에서 5 사이클의 충방전을 실시하였다.
- [0194] 도 7은 실시예 5 및 비교예 2에 따른 충방전 속도(rate) 특성을 나타낸 그래프이며, 속도(rate) 및 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 실시예 5에서는 8.0C 및 10.0C에서의 빠른 충방전이 가능하였다. 또한, 실시예 5에서는 각 속도(rate)에서의 5사이클 동안의 방전용량의 변화도 적고, 안정된 충방전을 유지할 수 있다.
- [0195] 이상의 실시예 및 비교예로부터, 본 발명에 따른 바인더는 알긴산을 포함함으로써 전기화학디바이스의 양극으로 적용할 수 있으며, 고전압 및 고전위(예를 들면 3.5~4.9V)에서 양호한 충방전 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0196] [실시예 6]
- [0197] 전해액으로서, 이하에 나타낸 전해질(이온성 액체)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 쌍전극식 하프 셀을 제조하였다.
- [0198] 전해액 :  $1.46\text{mol dm}^{-3}$  LiFSI/MPPyFSI(다이이치공업제약 주식회사제)
- [0199] LiFSI = 리튬비스(플루오로설포닐)이미드
- [0200] MPPyFSI = N,N-메틸프로필피롤리디늄 비스(플루오로설포닐)이미드
- [0201] [충방전 특성]

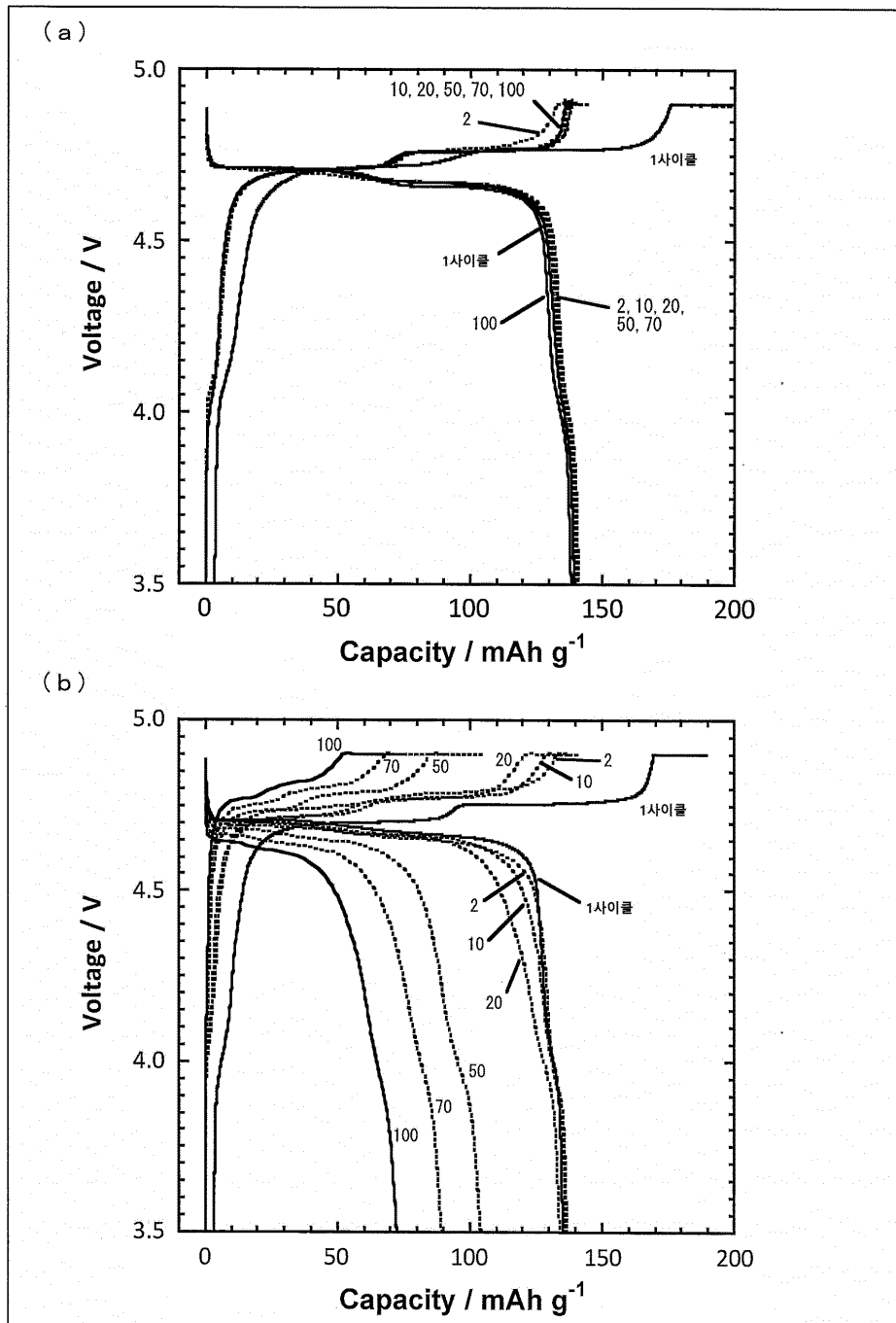


[0202] 실시예 1과 동일한 조건하에서, 충전 1.0C rate, 방전 1.0C rate의 충방전을 100사이클 실시하여, 충방전 사이클 특성을 평가하였다.

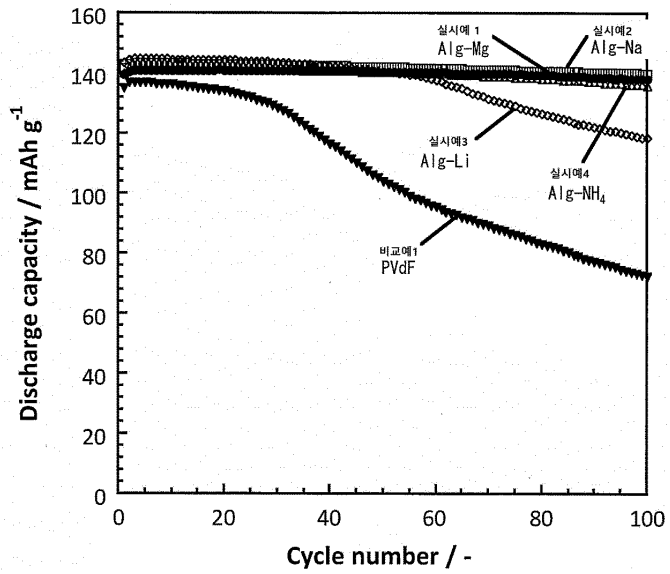
[0203] 도 8은 실시예 6에 따른 충방전 사이클 특성을 나타낸 그래프이며, 사이클 수에 따른 방전용량의 추이를 나타내고 있다. 이 결과로 인해, 본 발명에 따른 바인더를 중래형의 유기용매계 전해액 뿐만 아니라, 이온성 액체계 전해액과 조합한 경우일지라도, 안정적인 충방전이 가능한 것으로 밝혀졌다.

## 도면

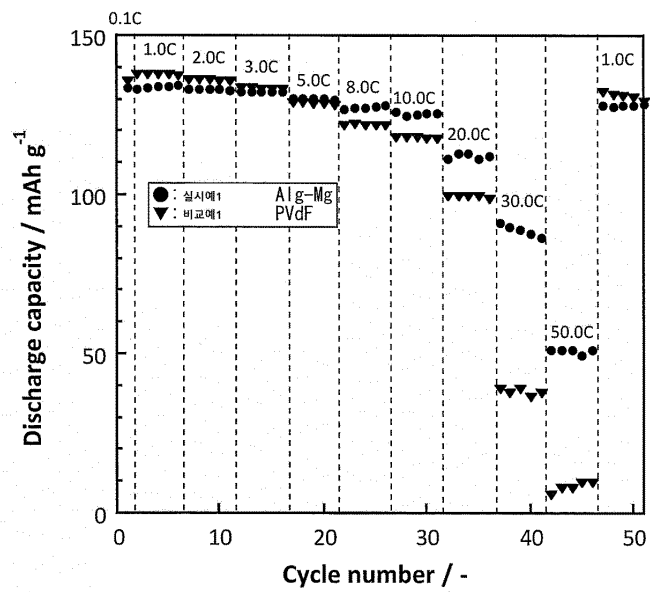
### 도면1



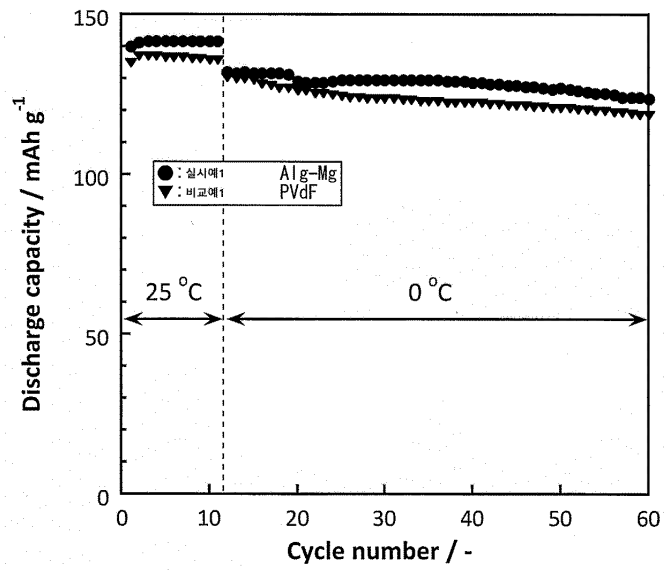
도면2



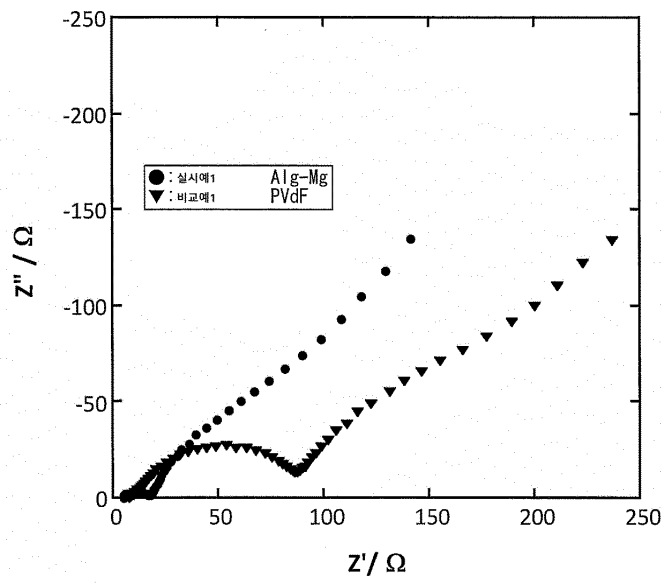
도면3



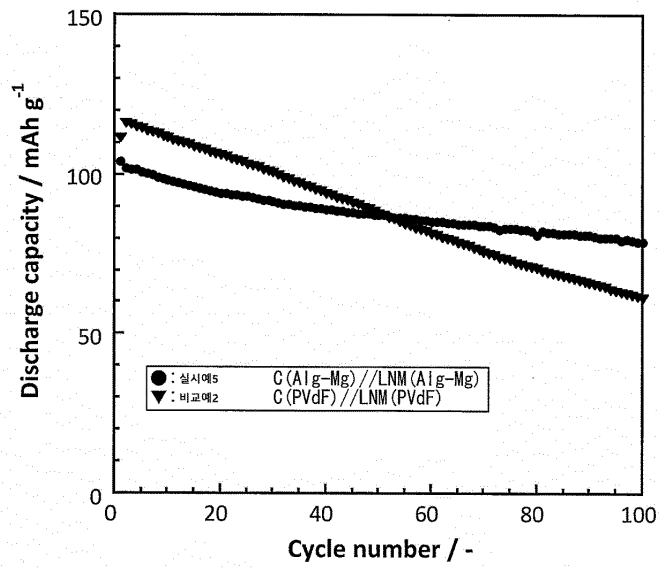
도면4



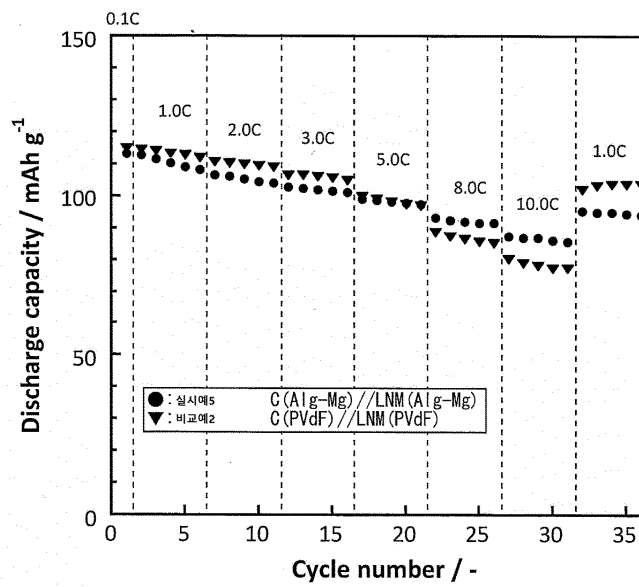
도면5



도면6



도면7



도면8

