

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 7월 4일 (04.07.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/144037 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/020859

(22) 국제출원일: 2023년 12월 18일 (18.12.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0184163 2022년 12월 26일 (26.12.2022)KR
10-2023-0182639 2023년 12월 15일 (15.12.2023)KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 고민진 (KO, Minjin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 권요한 (KWON, Yohan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 김영재 (KIM, Young Jae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 박수진 (PARK, Su Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이상민 (LEE, Sangmin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이재욱 (LEE, Jaewook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, 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, ME, 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 제21조(3))

(54) Title: ELECTRODE COMPOSITION, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, ELECTRODE SLURRY, ELECTRODE, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 전극 조성물, 이의 제조 방법, 전극 슬러리, 전극 및 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present application relates to an electrode composition, an electrode slurry comprising same, an electrode, a lithium secondary battery, and a method for preparing the electrode composition, the electrode composition comprising: an electrode active material; a conductive material; and a binder, wherein the binder is composed of a linear polymer and has a pH of 5-7, as measured at 25 °C. The electrode composition provides the advantage of achieving excellent binding force by adjusting the pH of the polymer binder itself, while providing the additional advantage of preventing the generation of hydrogen gas due to a surface oxidation reaction during manufacturing and storage of an electrode composition and/or an electrode slurry, containing the polymer binder.

(57) 요약서: 본 출원은 전극 활물질; 도전재; 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더가 선형 고분자로 구성되고 25°C에서 측정시 pH가 5 이상 7 이하인 것인 전극 조성물, 이를 포함하는 전극 슬러리, 전극, 리튬 이차 전지 및 상기 전극 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 전극 조성물은 고분자 바인더 자체의 pH를 조절하여 우수한 결합력을 달성하는 장점을 제공하면서 동시에 상기 고분자 바인더 함유 전극 조성물 및/또는 전극 슬러리의 제조 및 보관 시 표면 산화 반응으로 인한 수소 기체의 발생을 방지하는 추가 장점을 제공한다.



WO 2024/144037 A1

명세서

발명의 명칭: 전극 조성물, 이의 제조 방법, 전극 슬러리, 전극 및 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2022년 12월 26일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2022-0184163호 및 2023년 12월 15일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제10-2023-0182639호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 전극 조성물, 이의 제조 방법, 전극 슬러리, 전극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다.
- [7] 특히 최근 고 밀도 에너지 전지에 대한 수요에 따라, 음극 활물질로서, 흑연계 소재 대비 용량이 10배 이상 큰 Si/C나 SiO_x와 같은 실리콘계 화합물을 함께 사용하여 용량을 늘리는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고용량 소재인 실리콘계 화합물의 경우, 기존에 사용되는 흑연과 비교할 때, 용량이 큰 장점을 제공하지만, 실리콘계 화합물 함유 전극 조성물 또는 슬러리의 제조 및 보관 시, 표면 산화 반응으로 수소 기체가 발생될 수 있고, 이에 따라 폭발 위험성 및 상안정성의 저하에 대한 문제점이 있다.
- [8] 상기 문제점을 해소하기 위해, 다양한 방안 등이 논의되고 있지만, 상기 방안들의 경우, 되려 전지의 성능을 저하시킬 수 있으므로, 여전히 실리콘계 화합물을 포함하는 음극 전지 제조의 상용화에는 한계가 있다.

- [9] 따라서, 전지의 성능을 유지하면서, 상술한 문제점이 개선될 수 있도록 실리콘계 화합물을 포함하면서, 상기 실리콘계 화합물로부터 수소 기체 발생을 저하시킬 수 있는 바인더에 대한 추가 연구가 필요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 출원은, 상기 문제점을 해결하기 위해, 수소 이온 농도(pH)가 조절되고 특정 형태의 바인더를 포함하는 전극 조성물, 이의 제조 방법, 전극 슬러리, 전극 및 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 명세서의 일 실시상태는 전극 활물질; 도전재; 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 선형 고분자로 구성되고, 25°C에서 측정시 상기 바인더의 pH가 5 이상 7 이하인 것인 전극 조성물을 제공한다.
- [12] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 조성물 및 용매를 포함하는 것인 전극 슬러리를 제공한다.
- [13] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 전극 집전체층; 및 상기 전극 집전체층의 일면 또는 양면에 상기 전극 슬러리가 도포된 전극 활물질층을 포함하는 전극을 제공한다.
- [14] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 제1 전극; 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 제1 전극 또는 제2 전극 중 어느 하나는 상기 전극인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [15] 마지막으로, 바인더를 준비하는 단계; 25°C에서 측정시 염기로 상기 바인더의 pH를 5 이상 7 이하의 범위로 조절하는 단계; 및 전극 활물질 및 도전재를 추가 및 혼합하여 상기 전극 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 전극 조성물의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [16] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 조성물은 바인더의 형태를 선형 고분자로 구성되도록 하고, 바인더 자체의 수소 이온 농도(pH)를 조절하여, 전극 조성물 (또는, 용매를 포함하는 전극 슬러리)의 제조 또는 보관 시 표면 산화 반응으로 인한 수소 기체의 발생을 방지하는 효과를 제공할 수 있다. 이로써, 상기 바인더를 포함하는 전극 조성물(또는 전극 슬러리)은 수소 기체 발생으로 인한 폭발의 위험을 효과적으로 줄일 수 있다. 또한, 전극 조성물의 상 안정성을 개선하여, 리튬 이차 전지에 사용시 용량 유지율이 우수하다.
- [17] 본 발명의 또 다른 실시상태에 따른 전극 조성물의 제조 방법은 상기의 특징을 갖는 전극 조성물을 사용하므로 공정 안정성, 안전성 등을 추가 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[18] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 조성물을 포함하는 전극의 저장 후 일정 시간이 지난 상태의 사진이다.

[19] 도 2는 종래 기술의 전극 조성물을 포함하는 전극의 저장 후 일정 시간이 지난 상태의 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[20] 본 발명을 설명하기에 앞서, 우선 몇몇 용어를 정의한다.

[21] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[22] 본 명세서에서, 'p 내지 q'는 'p 이상 q 이하'의 범위를 의미한다.

[23] 본 명세서에서, 중합체가 어떤 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 의미는 그 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 반복 단위로 포함되는 것을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 중합체가 단량체를 포함한다고 할 때, 이는 중합체가 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 것과 동일하게 해석되는 것이다.

[24] 본 명세서에서, '중합체'라 함은 '단독 중합체'라고 명시되지 않는 한 공중합체를 포함한 광의의 의미로 사용된 것으로 이해한다.

[25] 본 명세서에서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 분자량 측정용으로 시판되고 있는 다양한 중합도의 단분산 폴리스티렌 중합체(표준 시료)를 표준물질로 하고, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 본 명세서에 있어서, 분자량이란 특별한 기재가 없는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.

[26] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 이하의 설명에 한정되지 않는다.

[27] <전극 조성물>

[28] 본 명세서의 일 실시상태는 전극 조성물의 바인더가 선형 고분자로 구성되면서 상기 바인더의 pH가 25°C에서 측정시 5 이상 7 이하로 제어되는 것을 특징으로 한다.

[29] 상기 실시상태에 따른 전극 조성물은 바인더를 선형 고분자로 구성함에 따라, 전극 활물질과 직접 접촉이 용이하여 도전성을 더욱 개선할 수 있어 상대적으로 도전체의 함량을 줄일 수 있어 전극 활물질 함량을 늘릴 수 있다. 또한, 바인더가 고리형 고분자로 구성되거나, 고리형 고분자를 포함하는 경우 대비 분산성(특히, 수분산성)이 효과적으로 개선될 수 있다. 또한, 상기 바인더를 포함하는 전극 조성물은 바인더의 pH를 조절함으로써 바인더의 결합력이 개선되며, 충/방전의 반복 과정에서 상기 전극 활물질 및/또는 도전체 사이의 결합이 느슨해지는 것을 방지하여, 향후 전극 또는 리튬 이차 전지의 안정성을 개선할 수 있다. 나아가, 상기 실시상태에 따르면, 상기 바인더 자체에 대한 pH의 조절로 인하여, 상기 바인

더를 함유하는 전극 조성물 및 이를 포함하는 전극 슬러리의 제조 및 보관 시 표면 산화 반응으로 나타나는 수소 기체의 발생량이 대폭 감소하는 효과를 제공할 수 있다.

- [30] 본 명세서에서, 상기 pH는 공지의 pH 측정기로 측정될 수 있고, 예컨대 Methler 사 pH meter SD20이 사용될 수 있다.
- [31] pH 조절 방법은 공지된 방법을 이용하나, 바람직하게는 NaOH, KOH와 같은 강염기, 수산화 암모늄과 같은 약염기, HCl과 같은 강산, 또는 아세트산과 같은 약산 등의 농도(예: 몰농도(M))를 조절하여 목적으로 하는 pH에 도달할 때까지 pH 미터를 이용해 바인더에 적하할 수 있다.
- [32] 본 명세서에서, 상기 바인더 자체의 pH는 5 이상 7 이하의 범위에 속하지만, 상기 바인더를 포함하는 전극 조성물의 pH는 5 이상 7 이하의 범위를 다소 벗어날 수 있다. 예를 들면, 전극 조성물의 pH는 5 이상 8 이하일 수 있고, 바람직하게는 5 이상 7.5 이하일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [33] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 제1 모노머 및 제2 모노머를 포함하고, 상기 제1 모노머는 (메트)아크릴산이고, 상기 제2 모노머는 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로나이트릴, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [34] 상기 실시상태에 따른 전극 조성물은 바인더가 향후 수계 바인더로서 필수적인 친수성(hydrophilic)을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 바인더가 리튬 이차 전지에 사용되는 전해질에 용해가 어려운 성질을 갖게 하여, 상기 바인더를 포함하는 전극 조성물이 리튬 이차 전지에 사용될 경우 수 강한 응력 또는 인장 강도를 부여할 수 있다. 특히, 상기 전극 조성물에 실리콘계 활물질을 포함할 경우에는 실리콘계 활물질이 갖는 충, 방전시 부피 팽창 및 수축에 따른 문제를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [35] 본 명세서에서, 용어 “(메트)아크릴 ...”은 메타크릴 ... 및/또는 아크릴 ...을 모두 의미할 수 있다.
- [36] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 모노머와 제2 모노머의 몰비는 2:8 내지 8:2일 수 있고, 바람직하게는 3:7 내지 7:3일 수 있다.
- [37] 상기 실시상태에 따른 전극 조성물은 상기 몰비를 만족함에 따라 수분산성이 추가 개선되고 수명 성능이 추가로 개선될 수 있다.
- [38] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 전극 활물질을 60 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [39] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상, 바람직하게는 65 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량부 이상으로 포함될 수 있으며, 95 중량부 이하, 바람직하게는 90 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [40] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 활물질 및 탄소계 활물질로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.

- [41] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 활물질 및 탄소계 활물질로 이루어질 수 있다.
- [42] 본 명세서에서, 상기 실리콘계 활물질은, 상기 탄소계 활물질에 비해 10배 이상의 높은 용량을 갖고, 이에 따라 실리콘계 활물질을 전극, 특히 음극에 적용할 경우, 탄소계 활물질을 단독으로 포함할 때보다, 얇은 두께로도 높은 수준의 에너지 밀도를 갖는 전극 구현이 가능하다.
- [43] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질이 실리콘계 활물질 및 탄소계 활물질로 이루어질 경우, 실리콘계 활물질 및 상기 탄소계 활물질 간 조성비는 2 : 98 내지 30 : 70의 범위 내에 있을 수 있다.
- [44] 상기 실시상태에 따른 전극 활물질은, 탄소계 활물질을 주 성분으로 하여 충방전시 활물질의 부피 팽창이 적어 swelling이 적고, 전극의 도전 연결성이 우수한 효과가 추가로 제공될 수 있다.
- [45] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 전극 조성물은 음극 조성물을 의미하며, 이에 따라 전극 활물질; 도전재; 및 바인더는 모두 음극 조성물에 대한 것으로, 각각 음극 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더로 지칭될 수 있다.
- [46] 상기 실시 상태에 따른 전극 조성물(특히, 음극 조성물)은 전극 활물질을 상기 범위로 사용하고, 충/방전 과정에서 부피 팽창율을 잡아줄 수 있는 특성의 도전재 및 바인더를 사용하여, 상기 범위를 포함하여도 음극의 성능을 저하시키지 않으며 충전 및 방전에서의 출력 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [47] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$), SiC 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [48] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$) 및 SiO_x ($0 < x < 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [49] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 순수 실리콘(Si)만을 실리콘계 활물질로서 사용할 수 있다. 순수 실리콘(Si)을 실리콘계 활물질로 사용한다는 것은 상기와 같이 실리콘계 활물질을 전체 100 중량부를 기준으로 하였을 때, 다른 입자 또는 원소와 결합되지 않은 순수의 Si 입자(SiO_x ($x=0$))를 상기 범위로 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [50] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상, 바람직하게는 80 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량부 이상 포함할 수 있거나, 또는 100 중량부 이하, 바람직하게는 99 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 95 중량부 이하 포함할 수 있다.
- [51] 본 명세서에서, 상기 함량 범위의 실리콘계 활물질을 포함하는 전극 조성물은, 실리콘계 활물질이 다량임에도 불구하고, 바인더 pH를 조절함으로써, 실리콘계 활물질에서 야기되는 수소 기체 발생량이 현저하게 적은 점에서 의의가 있다.

- [52] 본 명세서에서, 상기 실리콘계 활물질은 예컨대 결정 또는 비정질 형태로 존재할 수 있다. 구체적으로, 상기 실리콘계 활물질의 실리콘 입자는 바람직하게는 구형 입자일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [53] 본 명세서에서, 상기 SiO_x 에서 x 가 2인 SiO_2 의 경우는 포함하고 있지 아니한데, 이 SiO_2 는 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없다. 따라서, x 는 상기 실시상태의 범위 내인 것이 바람직하다.
- [54] 본 명세서에서, 실리콘계 활물질은 Si와 C의 복합체로 구성된 Si/C 또는 Si일 수 있다.
- [55] 본 명세서에서, 상기 실리콘계 활물질을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [56] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본 및 소프트카본으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [57] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 도전재를 0.03 중량부 이상 40 중량부 이하 포함할 수 있다.
- [58] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 상기 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 0.03 중량부 이상 40 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이상 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.5 중량부 이상 25 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [59] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 점형 도전재, 면형 도전재 및 선형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [60] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 점형 도전재 및 선형 도전재를 포함할 수 있다.
- [61] 본 명세서에서, 상기 점형 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 점형 또는 구형 형태의 도전재를 의미한다. 구체적으로 상기 점형 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙 및/또는 인조 흑연을 포함할 수 있다.
- [62] 본 명세서에서, 상기 면형 도전재는 음극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있다. 상기 면형 도전재는 판상형 도전재 또는 벌크(bulk)형 도전재로 표현될 수 있다. 상기 면형 도전재의 예로는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 판상형 흑연일 수 있다.
- [63] 본 명세서에서, 선형 도전재는 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 변형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 변형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노

튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 음극 제조 시 균일하게 분산될 수 있으며, 음극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 음극의 도전성이 개선될 수 있다.

- [64] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 음극 도전재일 수 있다.
- [65] 본 명세서에서, 음극 도전재는 음극에 적용되는 것으로, 양극에 적용되는 양극 도전재와는 전혀 별개의 구성을 갖는다. 즉, 음극 도전재의 경우 충전 및 방전에 의해서 전극의 부피 팽창이 매우 큰 실리콘계 활물질들 사이의 접점을 잡아주는 역할을 하는 것인 반면, 양극 도전재는 압연될 때 완충 역할의 버퍼 역할을 하면서 일부 도전성을 부여하는 역할을 하므로, 음극 도전재와 양극 도전재는 그 구성 및 역할이 서로 상이하다.
- [66] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 바인더를 2 중량부 이상 30 중량부 이하 포함할 수 있다.
- [67] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 30 중량부 이하, 바람직하게는 25 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 20 중량부 이하 포함할 수 있거나, 또는 2 중량부 이상, 5 중량부 이상, 10 중량부 이상일 수 있다.
- [68] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 음극 바인더일 수 있다.
- [69] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더의 중량 평균 분자량은 100,000g/mol 이상 1,500,000g/mol 이하일 수 있다.
- [70] 상기 실시상태에 따른 전극 조성물은 바인더의 중량 평균 분자량이 상기 범위를 만족함으로써 기계적 강도가 우수하고, 분자간의 interaction이 높아 전극의 결합력이 우수한 특징을 갖게 된다. 또한 상기 범위를 만족하는 경우 바인더의 점도를 적절한 범위로 선정할 수 있어, 이를 이용하여 음극을 제조하는 경우 전극의 코팅성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [71] 본 명세서의 일 실시상태에 있어서, 상기 바인더는 수계 바인더일 수 있다.
- [72] 상기 실시상태에 따르면, 전극 조성물에 수계 바인더를 사용시 빠른 용해와 용이한 공정성, 높은 효율 및 향후 전극 슬러리에 사용시 점도를 안정적으로 제어 가능하고, 장기 사이클 확보가 가능하며 다양한 사용 온도조건에서 고 접착력을 발휘할 수 있는 장점을 추가 제공할 수 있다.

- [73] 본 명세서에서, 상기 수계 바인더의 제조를 위해, 중합개시제가 사용되며, 상기 중합개시제의 예로서 암모늄 퍼설페이트를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [74] <전극 슬러리>
- [75] 본 명세서의 일 실시상태는 상술한 전극 조성물 및 용매를 포함하는 전극 슬러리를 제공한다.
- [76] 본 발명의 다른 실시상태에 있어서, 상기 용매는 당 업계에 공지되어 있는 것을 포함할 수 있다. 예컨대, 상기 용매는 물(예: 증류수) 또는 NMP일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [77] 본 발명의 전극 슬러리는 음극 슬러리이며, 이에 따라 전극 조성물이 음극 슬러리에 대한 것일 수 있다.
- [78] 경우에 따라, 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D50)을 적절히 조절하거나, 입자의 비표면적을 적절히 조절함으로써, 전극 슬러리의 점도를 적정 범위로 제어하면, 슬러리 내 구성성분(예: 도전제, 바인더, 실리콘계 활물질, 탄소계 활물질 등)의 분산이 개선될 수 있다. 이에 따라, 상기 구성성분 간의 접촉 면적이 개선되어, 도전 네트워크가 지속될 수 있으며, 용량 유지율이 증가될 수 있고, 충/방전시 전류 밀도 불균일 현상도 방지될 수 있다.
- [79] 또한, 경우에 따라, 상기 전극 슬러리의 점도를 5000 cps ~ 6000 cps가 되도록 조절할 수 있다. 상기 점도 범위를 만족하는 경우, 저장성이 우수하며, 전극 슬러리를 향후 전극 집전체층의 일면 또는 양면에 코팅 시 코팅성이 우수하다.
- [80] <전극>
- [81] 본 명세서의 일 실시상태는 전극 집전체층; 및 상기 전극 집전체층의 일면 또는 양면에 상술한 전극 슬러리가 도포된 전극 활물질층을 포함하는 전극을 제공한다.
- [82] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 전극은 음극이며, 이에 따라 상기 전극 집전체층, 전극 슬러리, 전극 활물질층 모두 음극에 대한 것이다.
- [83] 본 명세서에서, 상기 음극 집전체층은 일반적으로 1 μ m 내지 100 μ m의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체층은, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [84] 본 명세서의 다른 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체층의 두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하이며, 상기 음극 활물질층의 두께는 20 μ m 이상 500 μ m 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

- [85] 다만, 두께는 사용되는 음극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [86] <리튬 이차 전지>
- [87] 본 명세서의 일 실시상태는 제1 전극; 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서, 상기 제1 전극 또는 제2 전극 중 어느 하나는 상술한 전극인 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [88] 상기 실시상태에 따른 리튬 이차 전지는 특히 상술한 전극을 포함할 수 있다.
- [89] 구체적으로, 상기 제1 전극이 음극이고, 상기 제2 전극이 양극일 수 있거나 또는 상기 제1 전극이 양극이고, 상기 제2 전극이 음극일 수 있다.
- [90] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지는 음극, 양극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 상술한 음극과 동일하다. 상기 음극에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.
- [91] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [92] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [93] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물 중 하나 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe₃O₄ 등의 리튬 철 산화물; 화학식 Li_{1+c1}Mn_{2-c1}O₄ (0 \leq c1 \leq 0.33), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-c2}M_{c2}O₂ (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01 \leq c2 \leq 0.3를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-c3}M_{c3}O₂ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, 0.01 \leq c3 \leq 0.1를 만족한다) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [94] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전제 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.

- [95] 이때, 상기 양극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [96] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [97] 상기 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 흡수 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [98] 상기 전해질로는 리튬 이차 전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [99] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [100] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논(NMP), 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 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 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

- [101] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [102] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 사용할 수 있다.
- [103] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.
- [104] 본 발명의 일 실시상태는 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 리튬 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.
- [105] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 조성물을 포함하는 전극의 저장 후 일정 시간이 지난 상태의 사진이며 도 2는 종래 기술에 따른 전극 조성물을 포함하는 전극의 저장 후 일정 시간이 지난 상태의 사진이다. 도 1 및 2 모두 고온 조건(약 60°C)에서 일정 시간(약 24 시간) 동안 저장하는 점에서 동일하지만, 도 1은 수소 기체의 발생이 적어 거의 팽창이 되지 않으며, 도 2는 다량의 수소 기체 발생으로 인하여 팽창이 심한 것을 확인할 수 있다.
- [106] <전극 조성물의 제조 방법>

[107] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 바인더를 준비하는 단계; 25°C에서 측정시 염기로 상기 바인더의 pH를 5 이상 7 이하의 범위로 조절하는 단계; 및 전극 활물질 및 도전재를 추가 및 혼합하여 전극 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 상술한 전극 조성물의 제조 방법을 제공한다. 본 명세서에서, 상기 바인더, pH, 전극 활물질 및 도전재 등의 내용은 상술한 내용이 적용된다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재예를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[109] **제조예. 수계 바인더의 제조**

[110] <제조예 1>

[111] 교반기, 온도계, 환류냉각기, 질소가스 유입관을 구비한 반응기에, 아크릴아미드(Acryl amide, 50% 수용액), AA(acrylic acid, 80% 수용액)을 사용하여 몰비 7:3의 비율로 혼합하고, 중합개시제 암모늄 퍼설페이트를 투입 후 80°C에서 5시간 반응시켜 수계 중합체(수용액 상태)를 제조하였다.

[112] 그 다음, NaOH 0.1 몰농도(M) 수용액을 상기 수계 중합체에 적하하여 pH=5.6의 수계의 선형 바인더를 제조하였다.

[113] <제조예 2>

[114] pH=6.6의 수계 바인더를 제조하는 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수계의 선형 바인더를 제조하였다.

[115] <제조예 3>

[116] AA(acrylic acid 80% 수용액) 및 아크릴로나이트릴(AN)을 사용하여 몰비 7:3의 비율로 혼합하여 수계 중합체를 제조하고, 그런 다음 pH=5.3의 수계의 선형 바인더를 제조하는 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수계 바인더를 제조하였다.

[117] <비교 제조예 1>

[118] pH=8.0의 수계 바인더를 제조하는 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수계의 선형 바인더를 제조하였다.

[119] <비교 제조예 2>

[120] pH=7.8의 수계 바인더를 제조하는 점을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 수계의 선형 바인더를 제조하였다.

[121] <비교 제조예 3>

[122] pH=4.0의 수계 바인더를 제조하는 점을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 수계의 선형 바인더를 제조하였다.

[123] <비교 제조예 4>

- [124] NMP 용매에 bicyclo[2,2,7]oct-2-ene-3,5,6,4-tetracarboxylic dianhydride(BCDA)와 4,10-oxydianiline(ODA)를 1:1의 몰비로 혼합하고, 180°C에서 4시간동안 반응시켜 유기계 선형 바인더를 제조하였다. 다만 유기계 특성상 pH 측정이 다른 바인더와 다른 조건에서 측정되어야 하므로 정확한 pH값을 측정할 수 없었다.
- [125] 실시예. 전극 슬러리의 제조
- [126] <실시예 1>
- [127] 음극 활물질로서 $d_{50}=5.2\mu\text{m}$ 인 Si를 사용하고, 도전재로서 카본 블랙(제품명: Super C65, Timcal사), 인조 흑연(제품명: SFG6L, Timcal사), SWCNT 3종을 사용하고, 바인더로서 제조예 1의 수계 바인더를 사용하여, Si: C65 : SFG6L : SWCNT : 바인더 = 80 : 2 : 7.5 : 0.5 : 10 (중량비 기준)가 되도록 혼합함으로써 전극 조성물을 준비하였다.
- [128] 그런 다음, 용매로서 물을 첨가하였으며, 물의 함량은 코팅성, 점도, 고형분을 감안하여, 전극 슬러리의 점도가 5000cps ~ 6000cps의 범위 이내에 속하도록 조절하였다.
- [129] <실시예 2>
- [130] 제조예 2의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [131] <실시예 3>
- [132] 제조예 3의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [133] <실시예 4>
- [134] 인조 흑연(QCG-N2, Shanshan사) : Si = 90 : 10의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [135] <실시예 5>
- [136] 인조 흑연 : SiC(SD5100A, Sila nano사) = 85 : 15의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [137] <비교예 1>
- [138] 비교 제조예 1의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [139] <비교예 2>
- [140] 비교 제조예 2의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [141] <비교예 3>
- [142] 비교 제조예 3의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.
- [143] <비교예 4>
- [144] 인조 흑연:Si=90:10의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.

[145] <비교예 5>

[146] 인조 흑연:SiC=85:15의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.

[147] <비교예 6>

[148] 비교 제조예 4의 수계 바인더를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 슬러리를 제조하였다.

[149] 실험예.

[150] <실험예 1: 전극 슬러리의 H₂ 기체 발생량 측정>

[151] 9cm X 9cm 크기의 파우치에 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6의 전극 슬러리 5g을 각각 넣고, 실링한 후에 다음 60°C의 항온 챔버에 24h 동안 방치시켰다. 다음으로 파우치에 발생한 기체를 포집하고, GC/MS(7890B-5977B)로 발생한 H₂ 기체의 발생량을 정량 분석하였다. 그 결과는 하기 표 1과 같다.

[152] <실험예 2: 전지 제조 및 전지 특성 평가>

[153] 상기 전극 슬러리를 두께 18 μ m의 동박에 코팅해서 건조시키고, 상기 동박의 한면에 두께 50 μ m의 전극 활물질층을 형성하였고, 직경 14 Φ (mm)의 원형으로 펀칭해서 시험용 전극(음극)을 제조하였다. 양극으로 두께 0.3mm의 금속 리튬박을 사용하였다. 분리막으로 두께 0.1mm의 다공질 폴리에틸렌 시트를 사용하였다. 또한, 전해액으로 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 체적비 1:1의 혼합 용매에, 리튬염으로써 LiPF₆를 약 1mol/L의 농도로 용해시킨 것을 사용하였다.

[154] 상기 음극, 양극, 분리막 및 전해액을 스테인리스 용기 안에 밀봉하여, 두께 2mm, 직경 32mm의 평가용 코인 셀을 제조하였다. 상기 코인 셀을 0.05C의 정전류로 전압이 0.01V가 될 때까지 충전하고 0.05C의 정전류로 전압이 1.5V가 될 때까지 방전하여 방전 용량 및 초기 효율을 구하였으며, 이후 사이클 특성은 0.2C의 정전류로 위와 동일한 전압범위에서 실시하여 용량 유지율 시험을 진행하고 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[155] [표1]

실험 내용	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
바인더 종류 (제조예 1 (5.6)	제조예 2 (6.6)	제조예 3 (5.3)	제조예 1 (5.6)	제조예 1 (5.6)	비교제조예 1 (8.0)	비교제조예 2 (7.8)	비교제조예 3 (4.0)	비교제조예 1 (8.0)	비교제조예 1 (8.0)	비교제조예 4 (측정 불가)

pH)											
전극 활물질 종류	Si	Si	Si	인조 흑연: Si =90 :10	인조 흑연: SiC 85:15	Si	Si	Si	인조 흑연: Si =90 :10	인조 흑연: SiC 85:15	Si
H ₂ 기체 발생량 (μL)	52	134	42	25	84	56,200	56,200	29	34,600	42,500	20
용량 유지율 (%)	85	86	81	79	84	84	80	45	78	82	62

[156] 상기 표 1에 기재된 바와 같이, 바인더의 pH가 5 이상 7 이하의 범위를 만족하는 전극 슬러리를 사용한 전지(실시예 1 내지 5)는 비교예 1 내지 6 대비, 수소 기체 발생량이 적은 동시에 사이클 용량 유지율이 우수함을 알 수 있다. 구체적으로, 바인더의 pH가 5 미만인 비교예 3의 경우, 수소 기체 발생량은 낮지만, Si를 전극 활물질로 사용함에도 불구하고 용량 유지율이 매우 낮았다. 또한, 바인더의 pH가 7을 초과하는 비교예 1, 2, 4 및 5의 경우, 용량 유지율이 78% 이상으로 높더라도 수소 기체 발생량이 34,600 μL 이상인 점에서 바인더로서 적합하지 않음을 알 수 있다. 게다가 바인더가 유기계 바인더인 비교예 6의 경우 수소 기체 발생량이

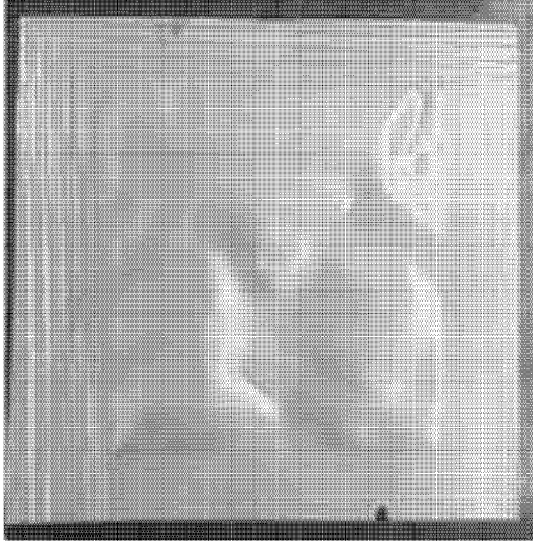
낮더라도 용량 유지율이 62% 정도로 매우 낮아 바인더로서 적합하지 않음을 알 수 있다.

청구범위

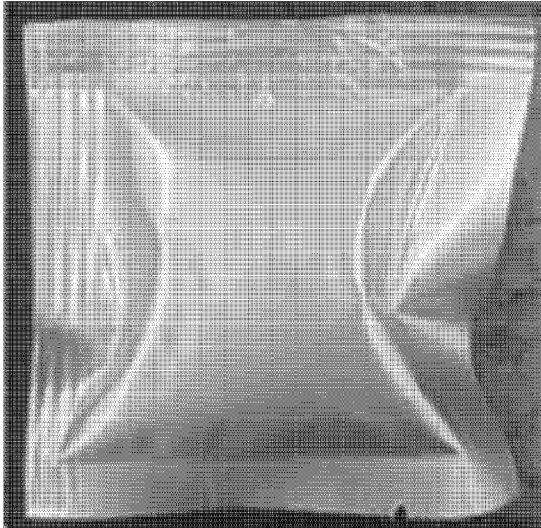
- [청구항 1] 전극 활물질; 도전재; 및 바인더를 포함하는 전극 조성물로서, 상기 바인더는 선형 고분자로 구성되고, 25°C에서 측정시 상기 바인더의 pH가 5 이상 7 이하인 것인 전극 조성물.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 바인더는 제1 모노머 및 제2 모노머를 포함하고, 상기 제1 모노머는 (메트)아크릴산이고, 상기 제2 모노머는 (메트)아크릴아미드, (메트)아크릴로나이트릴 또는 이들의 조합인 것인 전극 조성물.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 제1 모노머와 제2 모노머의 몰비는 2:8 내지 8:2인 것인 전극 조성물.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 전극 활물질을 60 중량부 이상 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 활물질 및 탄소계 활물질로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 6] 청구항 5에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$), SiC 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 7] 청구항 5에 있어서, 상기 전극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$) 및 SiO_x ($0 < x < 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 8] 청구항 5에 있어서, 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본 및 소프트카본으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 도전재를 0.03 중량부 이상 40 중량부 이하 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 상기 도전재는 점형 도전재, 면형 도전재 및 선형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 조성물.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 전극 조성물 100 중량부 기준 상기 바인더를 2 중량부 이상 30 중량부 이하 포함하는 것인 전극 조성물.

- [청구항 12] 청구항 1에 있어서,
상기 바인더의 중량 평균 분자량은 100,000g/mol 이상 1,500,000g/mol 이하인 것인 전극 조성물.
- [청구항 13] 청구항 1에 있어서,
상기 바인더는 수계 바인더인 것인 전극 조성물.
- [청구항 14] 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 따른 전극 조성물 및 용매를 포함하는 전극 슬러리.
- [청구항 15] 전극 집전체층; 및
상기 전극 집전체층의 일면 또는 양면에 청구항 14에 따른 전극 슬러리가 도포된 전극 활물질층을 포함하는 전극.
- [청구항 16] 제1 전극; 제2 전극; 상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 구비된 분리막; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지로서,
상기 제1 전극 또는 제2 전극 중 어느 하나는 청구항 15에 따른 전극인 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 17] 바인더를 준비하는 단계;
25°C에서 측정시 염기로 상기 바인더의 pH를 5 이상 7 이하의 범위로 조절하는 단계; 및
전극 활물질 및 도전제를 추가 및 혼합하여 청구항 1 내지 13 중 어느 한 항에 따른 전극 조성물을 제조하는 단계를 포함하는 전극 조성물의 제조 방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/020859

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(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 4/134(2010.01); C08L 33/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/409(2021.01)		
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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 바인더(binder), pH, 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 실리콘(silicon), 도전체(conductive additive)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0131535 A (MEISHAN INDIGO TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 September 2022 (2022-09-28) See claims 1 and 20; paragraphs [0026], [0033], [0094], [0106]-[0108], [0147] and [0160]; and table 1.	1-5,8-17
Y		6,7
Y	JP 2020-145073 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 10 September 2020 (2020-09-10) See claims 1 and 10; and paragraphs [0066]-[0068] and [0100].	6,7
A	KR 10-2016-0061260 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 31 May 2016 (2016-05-31) See entire document.	1-17
A	KR 10-2022-0049447 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 21 April 2022 (2022-04-21) See entire document.	1-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 "T" 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 08 April 2024		Date of mailing of the international search report 09 April 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/020859

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0099884 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 28 August 2019 (2019-08-28) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/020859

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0131535	A	28 September 2022	CN	111500228	A	07 August 2020
				CN	111500228	B	16 March 2021
				CN	112662348	A	16 April 2021
				CN	112662348	B	29 August 2023
				CN	112680147	A	20 April 2021
				CN	112680147	B	20 January 2023
				EP	4095213	A1	30 November 2022
				EP	4095213	A4	19 July 2023
				JP	2023-511924	A	23 March 2023
				TW	202128926	A	01 August 2021
				TW	1746131	B	11 November 2021
				US	2023-0068865	A1	02 March 2023
				WO	2021-147295	A1	29 July 2021
				-----	-----	-----	-----
JP	2020-145073	A	10 September 2020	JP	7283137	B2	30 May 2023
KR	10-2016-0061260	A	31 May 2016	JP	2016-105398	A	09 June 2016
				JP	6901234	B2	14 July 2021
				KR	10-2439851	B1	01 September 2022
				US	10319972	B2	11 June 2019
				US	2016-0149190	A1	26 May 2016
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
KR	10-2022-0049447	A	21 April 2022	CN	114430028	A	03 May 2022
				EP	3985758	A1	20 April 2022
				JP	2022-064465	A	26 April 2022
				US	11824196	B2	21 November 2023
				US	2022-0115665	A1	14 April 2022
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----
KR	10-2019-0099884	A	28 August 2019	CN	110176603	A	27 August 2019
				CN	110176603	B	05 August 2022
				KR	10-2298595	B1	03 September 2021
				US	11139477	B2	05 October 2021
				US	2019-0260029	A1	22 August 2019
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134(2010.01); C08L 33/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/1391(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 50/409(2021.01) 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: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 바인더(binder), pH, 아크릴산(acrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 실리콘(silicon), 도전제(conductive additive)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2022-0131535 A (베이산 인디고 테크놀로지 컴퍼니 리미티드) 2022.09.28 청구항 1, 20; 단락 [0026], [0033], [0094], [0106]-[0108], [0147], [0160]; 표 1	1-5,8-17
Y		6,7
Y	JP 2020-145073 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2020.09.10 청구항 1, 10; 단락 [0066]-[0068], [0100]	6,7
A	KR 10-2016-0061260 A (삼성에스디아이 주식회사) 2016.05.31 전체 문헌	1-17
A	KR 10-2022-0049447 A (삼성에스디아이 주식회사) 2022.04.21 전체 문헌	1-17
A	KR 10-2019-0099884 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2019.08.28 전체 문헌	1-17
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년04월08일(08.04.2024)	2024년04월09일(09.04.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0131535 A	2022/09/28	CN 111500228 A	2020/08/07
		CN 111500228 B	2021/03/16
		CN 112662348 A	2021/04/16
		CN 112662348 B	2023/08/29
		CN 112680147 A	2021/04/20
		CN 112680147 B	2023/01/20
		EP 4095213 A1	2022/11/30
		EP 4095213 A4	2023/07/19
		JP 2023-511924 A	2023/03/23
		TW 202128926 A	2021/08/01
		TW I746131 B	2021/11/11
		US 2023-0068865 A1	2023/03/02
		WO 2021-147295 A1	2021/07/29
		-----	-----
JP 2020-145073 A	2020/09/10	JP 7283137 B2	2023/05/30
KR 10-2016-0061260 A	2016/05/31	JP 2016-105398 A	2016/06/09
		JP 6901234 B2	2021/07/14
		KR 10-2439851 B1	2022/09/01
		US 10319972 B2	2019/06/11
		US 2016-0149190 A1	2016/05/26
-----	-----	-----	-----
KR 10-2022-0049447 A	2022/04/21	CN 114430028 A	2022/05/03
		EP 3985758 A1	2022/04/20
		JP 2022-064465 A	2022/04/26
		US 11824196 B2	2023/11/21
		US 2022-0115665 A1	2022/04/14
		US 2024-0030446 A1	2024/01/25
-----	-----	-----	-----
KR 10-2019-0099884 A	2019/08/28	CN 110176603 A	2019/08/27
		CN 110176603 B	2022/08/05
		KR 10-2298595 B1	2021/09/03
		US 11139477 B2	2021/10/05
		US 2019-0260029 A1	2019/08/22
-----	-----	-----	-----