



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0089476
(43) 공개일자 2019년07월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0008017
(22) 출원일자 2018년01월23일
심사청구일자 2018년01월23일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
송승완
세종특별자치시 다솜로 290 (어진동, 한뜰마을3단지) 304-401
팜광휴
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 제10학생 기숙사 304호
정현민
대전광역시 유성구 노은동로234번길 5-30
(74) 대리인
특허법인 플러스

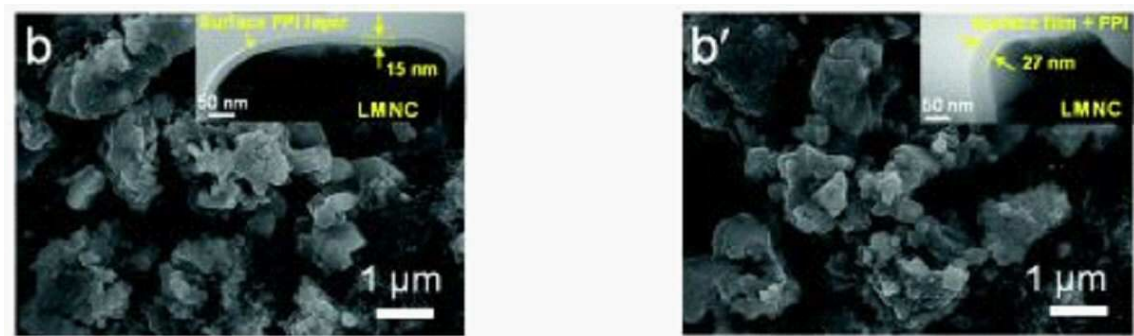
전체 청구항 수 : 총 10 항

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

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1D1A1A01060838

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초연구지원사업

연구과제명 금속배위 고분자 개발을 통한 고유전 유기층 구현기술 연구

기 여 율 1/1

주관기관 금오공과대학교

연구기간 2016.11.01 ~ 2017.11.01

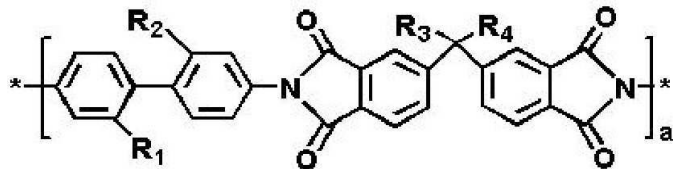
명세서

청구범위

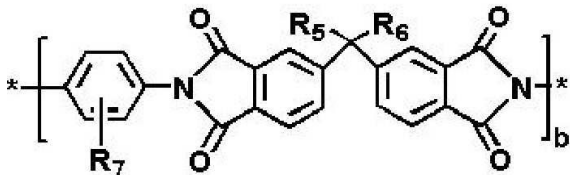
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유한 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지 바인더.

[화학식 1]



[화학식2]



(상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 R_1 내지 R_6 은 각각 독립적으로 CH_3-xF_x 및 F 중에서 선택되는 어느 하나의 작용기이며, R_7 은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기이다. 또한, 상기 x는 1 내지 3의 정수이며, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

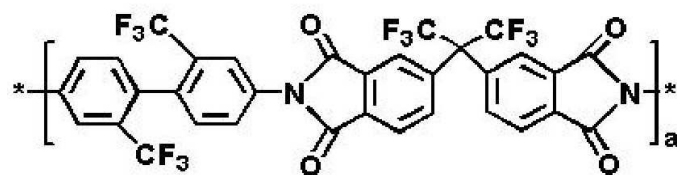
상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)가 1 내지 10인 리튬이차전지 바인더.

청구항 3

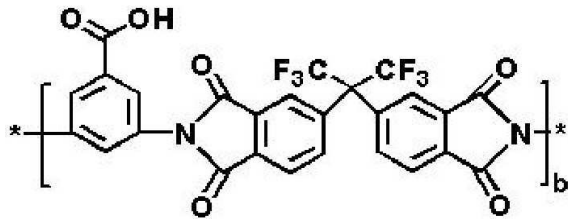
제 2항에 있어서,

상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 리튬이차전지 바인더.

[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 g/mol인 리튬이차전지 바인더.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중에서 선택되는 어느 한 항의 리튬이차전지 양극용 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 바인더는 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량% 포함되는 리튬이차전지용 양극.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 양극 활물질은 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($(1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Al, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Cu, Zn, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.) 및 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 리튬이차전지용 양극.

청구항 8

제5항의 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 리튬이차전지는 충전 컷 오프 전압이 4.3V 내지 6.0V인 리튬이차전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 리튬이온전지는 작동 온도가 40℃ 내지 100℃인 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 스마트폰을 비롯하여 노트북과 같은 휴대용 전자기기의 보급이 확대됨에 따라 이들 전자기기의 경량화 소형화 추세화에 맞춰 배터리의 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 나아가, 전기자동차 등의 차량용 전원에서부터 에너지저장시스템으로까지의 에너지 저장기술의 적용분야가 갈수록 확대되고 중대형화 되면서 더욱 많은 양의 전기에너지를 저장할 수 있는 이차전지의 고에너지 밀도화가 필요한 실정이다. 특히, 고에너지 밀도화 뿐만 아니라 폭 넓은 온도 범위에서도 동작할 수 있는 전지가 요구되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬이온 이차전지는 양극으로서 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2), 음극으로서 카본전극, 전해질로서 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate) 등의 유기용매에 리튬 이온을 용해시킨 비수계 전해액이 사용되고 있다. 이외에, 양극 활물질로는 층상 결정구조의 LiMnO_2 , 스핀넬 결정구조의 LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 망간 산화물과, 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2)이 알려져 있다.

[0004] 양극 활물질의 용량과 안정성은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리 반응에 의해 결정된다. 충전 전압을 상승시킴으로써 양극 활물질로부터 리튬의 탈리를 증대시키면 용량이 증가한다. 하지만, 양극 활물질로부터 리튬 탈리를 증대시키면 양극 활물질의 결정 구조가 파괴되거나 충전 전압의 상승으로 인해 바인더와 유기 전해질의 산화 분해가 발생할 수 있으며, 이는 고율 방전 특성과 사이클 특성 등의 전지 특성을 저하시킬 수 있다.

[0005] 이러한 전지 특성 개선을 위해 양극 활물질 또는 음극 활물질, 전해질 등을 개량하는 기술들이 다수 제안되어 왔으나, 바인더, 특히 양극 바인더에 대한 것은 제한되어 있다.

[0006] 리튬이온 이차전지의 전극은 활물질, 바인더, 도전제를 포함한 전극 조성물을 집전체에 도포 및 건조하여 제조된다. 일례로, 양극은 활물질로 LiCoO_2 , 바인더로 폴리비닐리덴디플루오라이드(PVdF, polyvinylidene difluoride), 도전제로 카본 블랙을 분산시킨 슬러리를 알루미늄 박막의 집전체 상에 도포하여 건조시켜 제조될 수 있다. 이때, PVdF는 물에 용해 또는 분산되지 않아 유기용매가 필요하다. 또한, PVdF는 고온, 고전압 환경에서 전해액에 의해 팽윤되어 활물질과의 결합력이 약해지고 내구성을 저하시키며 전극 저항을 상승시킬 수 있다. 한편, 음극은 활물질로 그래파이트(graphite), 수계바인더로 소듐카르복시메틸셀룰로스, 스티렌부타다이엔리버, 또는 비수계바인더로 PVdF, 폴리아크릴산 또는 폴리비닐알코올, 도전제로 카본 블랙을 분산시킨 슬러리를 구리 박 집전체 상에 도포하여 건조시켜 제조될 수 있다.

[0007] 양극은 음극과 달리, 수계 바인더를 사용하는 경우 충전 시 산화분해가 발생할 수 있고, 슬러리를 균일하게 분산시키기 어려운 문제가 있다. 또한, 전극에 균열이 발생하여 도전 경로를 충분히 확보하지 못해 고율 방전 특성이 저하되거나 양극 활물질의 리튬이 용출되는 등 양극 용량 및 사이클 특성 등의 전지 특성이 저하될 수 있다. 이러한 문제는 고온, 고전압 충전 조건에서 심화될 수 있다.

[0008] 이에, 안정성과 성능이 확보된 리튬이차전지 양극용 바인더에 대한 연구 개발이 더욱 필요한 상황이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본등록특허공보 제5259373호(2013.05.02.)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 우수한 사이클 수명과 고에너지밀도를 가지는 리튬이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬이차전지용 양극 및 이로부터 제조된 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 활물질과의 계면에서의 접착력이 우수하여 내구성을 향상시킬 수 있으며, 활물질 표면에 안정한 표면 보호층을 형성시킬 수 있으며, 반복되는 충방전시 발생하는 활물질의 부피 팽창을 수용하여 전극 구조

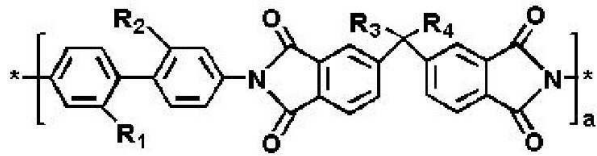
안정성과 전기 특성을 향상시킬 수 있는 리튬이차전지 바인더, 이를 포함하는 전극 및 이로부터 제조된 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

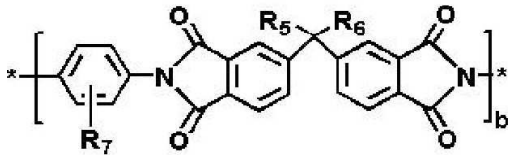
상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 양태는

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 함유한 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지 바인더를 제공하는 것에 관한 것이다.

[화학식 1]



[화학식 2]

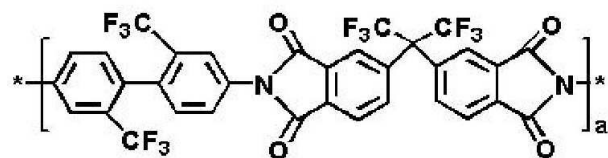


(상기 화학식 1 및 화학식 2에서, 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x 및 F 중에서 선택되는 어느 하나의 작용기이며, R₇은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 작용기이다. 또한, 상기 x는 1 내지 3의 정수이며, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

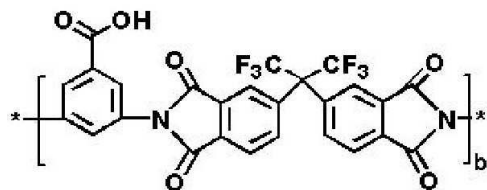
본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)가 1 내지 10인 것일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[화학식 3]



[화학식 4]



(상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200인 정수이다.)

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 바인더에 있어서, 상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 10,000 내지 200,000 g/mol인 것일 수 있다.

또한, 본 발명의 다른 양태는 상기의 리튬이차전지용 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차

전지용 양극에 관한 것이다.

- [0028] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 바인더는 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량% 포함되는 것일 수 있다.
- [0029] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질은 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Al, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Cu, Zn, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타늄 원소이다.) 및 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.
- [0030] 본 발명의 리튬이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질 표면은 Al, Zr, Sn, Si, Zn, Nb, Ni 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 금속의 산화물, 불화물, 인화물 또는 황화물로 코팅되어 있는 양극 활물질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0031] 또한, 본 발명의 다른 양태는 상기의 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이온 이차전지에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 충전 컷 오프 전압이 4.3V 내지 6.0V인 것일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지는 작동 온도가 40℃ 내지 100℃인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 바인더는 활물질과의 계면 접착력 향상은 물론 열적 안정성이 뛰어나며, 고전압에도 전극 구조 안정성을 확보할 수 있어 내구성을 증진시킬 수 있는 장점을 가진다.
- [0035] 또한, 본 발명에 따른 상기 바인더를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하여 제조된 리튬이차전지는 고용량 및 고용의 전지 특성, 나아가 고전압 조건에서 반복적인 충방전에도 우수한 용량 유지 특성, 사이클 특성 및 향상된 수명특성을 구현하는 장점을 가진다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1 내지 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 리튬이차전지의 사이클 특성을 나타낸 것이다.
- 도 4는 비교예 1에 따른 전극 활물질 입자의 형태 변화($a \rightarrow a'$)를 나타낸 것이다.
- 도 5는 비교예 1에 따른 입자 변화를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 6은 실시예 1에 따른 전극 활물질 입자의 형태 변화($b \rightarrow b'$)를 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1에 따른 입자 변화를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 8은 제조예 1에서 제조된 폴리이미드 공중합체의 NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

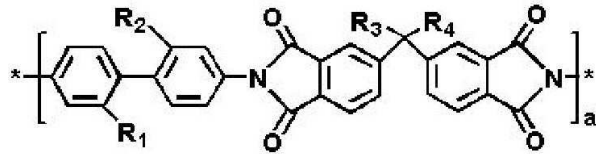
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하, 본 발명의 리튬이차전지용 바인더, 이를 포함하는 전극 및 상기 전극을 포함하는 리튬이차전지에 대하여 상세히 설명한다. 본 발명은 하기의 실시예에 의해 보다 더 잘 이해될 수 있다. 하기의 실시예는 본 발명의 예시 목적을 위한 것이고, 첨부된 특허 청구범위에 의해 한정되는 보호범위를 제한하고자 하는 것은 아니다. 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어는 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- [0038] 본 발명의 발명자들은 리튬이차전지의 안정성과 성능을 개선시키고자 안전한 높은 에너지밀도를 갖는 리튬이차전지, 구체적으로 리튬이차전지의 전극에 사용되는 바인더에 대한 연구를 심화한 결과, 불소 기능기를 포함한 특성의 작용기의 조합을 갖는 폴리이미드를 포함하는 바인더를 전극 조성물의 구성성분으로서 제공함으로써 활물질과의 접착력을 통한 내구성을 향상시킬 수 있고, 이와 동시에 바인더가 양극표면에 표면 보호층을 형성하고 상기 보호층이 다기능 역할을 수행함으로써 전극 안정성 특히 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보할 수 있으면서 이를 통해 양극의 용량을 대폭 높일 수 있으며, 우수한 용량 유지 특성, 사이클 특성 및 수명 특성을 갖는

것을 발견하여 본 발명을 완성하게 되었다.

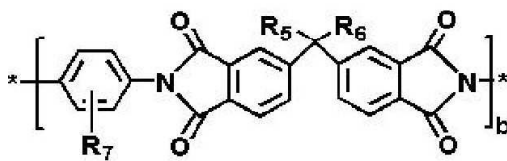
[0040] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 리튬이차전지용 바인더는 산기 및 플루오린기를 동시에 갖는 폴리이미드 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함한다.

[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] [화학식2]



[0044]

[0046] 상기 화학식 1 및 화학식 2에 따른 반복단위 화합물에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 플루오르 또는 탄소수 1 내지 3의 플루오로알킬이며, 구체적으로, 상기 R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로 CH_{3-x}F_x 및 F 중에서 선택되는 어느 하나의 플루오린기(fluorine group)이다. 이때, 상기 x는 1 내지 3의 정수이다.

[0047] 또한, 상기 R₇은 카르복실기, 히드록시기, 술폰산기, 인산기 및 산무수물기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 산기(acid group)일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 R₇은 카르복실기 또는 히드록시기일 수 있다.

[0048] 또한, 상기 a, b는 각각 독립적으로 2 내지 200, 구체적으로 10 내지 100, 보다 구체적으로 30 내지 80인 정수이다. 상기 범위를 만족하는 경우, 전극 활물질 표면에 표면 보호층의 형성에 유리하고 반복적인 충방전에도 성능 저하를 최소화할 수 있고 안전성을 확보할 수 있는 특성을 가질 수 있으나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0049] 상기 폴리이미드 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체로, 공중합체의 형태가 크게 제한되는 것은 아니지만, 교대 공중합체(alternating copolymer), 랜덤 공중합체(random copolymer), 블록 공중합체(block copolymer) 및 그래프트 공중합체(graft copolymer) 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 공중합체일 수 있다.

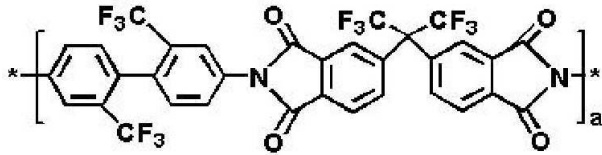
[0050] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지용 바인더는 전도성 물질 및 전극 활물질과의 접착력을 높일 수 있을 뿐만 아니라 전극 집전체로부터의 탈리 현상을 방지할 수 있고, 특히 바인더가 전극 활물질 표면에 표면보호층을 형성하는 다기능 역할을 수행함으로써 전극 안정성, 특히 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보할 수 있어 전극 구조의 안정성 및 전지 특성, 구체적으로 고율, 고용량, 사이클 특성 및 수명 특성을 향상시키는 면에서 더욱 효과적이다.

[0051] 나아가, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)를 제어함으로써 고율, 고용량 및 사이클 수명 특성을 포함한 전지 특성은 물론 열적 안정성 및 고전압 안정성을 확보하는 측면에서 더욱 효과적이다. 구체적으로, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비(a/b)는 1 내지 10, 더욱 구체적으로 2 내지 7일 수 있다. 더욱 구체적으로, 상기 폴리이미드 공중합체는 화학식 1로 표시되는 반복단위의 몰비 : 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비가 3:1 내지 5:1일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 상기의 효과를 비롯하여 전극 구조의 안정성 확보 및 전지 성능 개선 측면에서 더욱 효과적이다.

[0052] 상기 폴리이미드 공중합체는 중량평균분자량이 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 10,000 내지 186,000 g/mol, 더욱 구체적으로, 25,000 내지 65,000 g/mol인 것일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우 활물질 및 전도성 물질과의 접착력 향상, 전극 구조 안정성 측면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐, 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 이때, 중량평균분자량은 시료를 테트라하이드로퓨란(THF)에 녹여 겔 삼투 크로마토그래피(GPC)를 이용(분석 컬럼: WATERS사의 Styragel HR, 표준물질: 폴리스티렌(PS))하여 측정된 것이다.

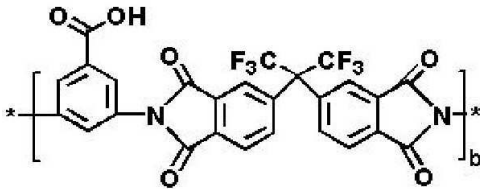
[0053] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0054] [화학식 3]



[0055]

[0056] [화학식 4]



[0057]

[0059] 이때, 상기 화학식 3 및 4에서, 상기 a, b는 2 내지 200인 정수이다.

[0060] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 폴리이미드 공중합체를 포함하는 리튬이차전지용 바인더는 양극에 적용되는 것이 더욱 효과적이다. 통상 전극의 구조 안정성 측면에서 전도성 물질 및 활물질과의 조합에 따른 특성 변화가 크며, 전극 슬러리에 함유되는 바인더가 활물질 또는 전도성 물질과의 접착력, 이들을 포함하는 전극 슬러리의 균일성 또는 분산성에 중요한 역할을 수행하므로 리튬의 용출 등 용량이 감소하거나 사이클 특성이 저하되는 것을 방지하는 면에서 상기 바인더를 리튬이차전지 양극용도로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[0061] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 바인더의 경우는 카르복시기를 포함하여 전위금속 산화물 성분의 양극재에 대하여 배위를 통한 바인딩 특성을 가지며, 활물질과의 우수한 접착력을 제공하는 효과를 가진다. 나아가, 카르복시기의 비율을 조절하여 전이금속산화물 양극 표면에 바인딩 특성을 제어할 수 있는 특성을 가진다. 비한정적인 일례로, $-CF_3$ 기는 극성을 높이므로 바인더의 용해도를 높이는 역할을 하여 양극표면의 균일한 표면층을 형성할 수 있는 효과를 가진다(도 6, b의 우측 상단). 또한, 상기 바인더는 기존 상용화된 PVdF 바인더와 대비하여 불 때, 전기화학적 산화안정성과 열적안정성을 크게 향상시킬 수 있으며, 도 1에서 보는 바와 같이 바인더가 양극 표면에 균일한 보호층을 형성함으로써 통상 4.2V 이상의 충전 컷 오프 전압에서 발생하는 계면에서의 전해질의 전기화학적 산화반응과 양극 금속 용출 문제를 방지할 수 있는 특성을 가진다. 따라서 전해질의 산화안정성 향상을 위해 별도의 전해질 첨가제를 사용하지 않아도 되는 효과를 가진다.

[0062] 본 발명의 다른 양태는 상술한 리튬이차전지 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 포함하는 리튬이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0063] 상기 바인더는 상술한 리튬이차전지 바인더를 포함하며, 이와 함께 본 발명의 목적하는 효과를 벗어나지 않는 범위에서 상기 바인더 이외의 공지의 것과 혼합하여 사용할 수 있다.

[0064] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVdF), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoro propylene, HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluorideco-trichloroethylene), 폴리아크릴산 나트륨(sodium polyacrylate), 알긴산 나트륨(sodium alginate), 폴리메틸

메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리 에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 풀루란(pullulan), 시아노에틸수 크로오스(cyanoethylsucrose), 카르복시메틸셀룰로오스(carboxylic methyl cellulose, CMC), 폴리이미드(polyimide), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미드이미드(polyamideimide), 스티렌부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 스티렌에틸렌부틸렌스티렌 공중합체(styrene-ethylene-butylene-styrene, SEBS), 폴리비닐알코올(PVA) 및 에틸렌비닐아세테이트 공중합체(ethylene-vinyl acetate copolymer; EVA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0065] 상기 바인더는 그 함량 범위가 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로, 상기 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량%, 구체적으로 2 내지 20중량%, 더욱 구체적으로 5 내지 15중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다. 특히, 본 발명의 일 양태에 따른 바인더의 경우는 통상 사용되는 바인더에 비하여 소량 함유되더라도 충분히 목적하는 바를 구현할 수 있는 점에서 유리한 특성을 가진다.

[0066] 본 발명의 일 양태에 따르면, 상기 양극 활물질은 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 코발트산 리튬복합산화물(LiCoO₂), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물(LiMn₂O₄), 망간산 리튬복합산화물(LiMnO₂), 니켈산 리튬복합산화물(LiNiO₂), 인산철 리튬(lithium iron phosphate; LiFePO₄), 인산망간 리튬(LiMnPO₄), 인산코발트 리튬(LiCoPO₄), 피로인산철(iron pyrophosphate; Li₂FeP₂O₇), 니오브산 리튬복합산화물(LiNbO₂), 철산리튬 복합산화물(LiFeO₂), 마그네슘산 리튬복합산화물(LiMgO₂), 칼슘산 리튬복합산화물(LiCaO₂), 구리산 리튬복합산화물(LiCuO₂), 아연산 리튬복합산화물(LiZnO₂), 몰리브덴산 리튬복합산화물(LiMoO₂), 탄탈산 리튬복합산화물(LiTaO₂), 텅스텐산 리튬복합산화물(LiWO₂), 과리튬 과망간-니켈-코발트 복합산화물 ($x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($1-x$) $\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$), 리튬-니켈-코발트-알루미늄 복합산화물($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$), 리튬-니켈-코발트-망간 복합산화물($\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$), 산화-망간-니켈($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0067] 더욱 구체적으로, 상기 양극 활물질은 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ($1-x$) $\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.95$, $0.01 \leq y \leq 0.98$, $0.01 \leq z \leq 0.98$), $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_b\text{O}_2$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Al, Cr, Fe, Mg, Ti, V, Cu, Zn, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란탄족 원소이다.) 및 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{NbO}_4$ ($0.98 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.1$ 이며, M은 Ni, Cr, Fe, V, Cu, Zn 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있고, N은 Ni, Co, Cr, Fe, V, Cu, Zn, Mg, Ca, La, Ce, Sr, Sn, Si 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.) 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 양극 활물질을 사용하는 경우 상술한 폴리이미드 공중합체의 조합에 의해 4.3V 이상의 고전압 충전 컷 오프 전압에서 반복되는 충방전에도 우수한 용량유지 특성 및 사이클 수명특성이 향상되며, 열적, 고전압에도 전극 구조안정성을 확보하는 측면에서 더욱 효과적이다.

[0068] 상기 전극 활물질의 함량은 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 상기 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 2 내지 85중량%, 구체적으로 5 내지 75중량%, 더욱 구체적으로 10 내지 60중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비한정적인 일예일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.

[0069] 상기 전도성 물질은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 탄소 분말을 사용할 수 있다. 일례로, 카본블랙, 슈퍼피(Super-P) 카본블랙, 아세틸렌 블랙(acetylene black), 케첸블랙(ketjen black), 흑연(graphite), 탄소섬유(carbon fiber), 탄소튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브, 탄소나노와이어 및 그래핀(graphene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니

다.

- [0070] 상기 전도성 물질의 함량은 크게 제한되는 것은 아니지만, 구체적으로 상기 바인더, 활물질 및 전도성 물질의 합계 질량에 대하여 1 내지 50중량%, 구체적으로 5 내지 40중량%, 더욱 구체적으로 10 내지 30중량% 포함될 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 본 발명에서 목적하는 효과를 달성할 수 있는 면에서 효과적이나, 이는 비 한정적인 일례일 뿐 상기 수치범위에 제한받지 않는다.
- [0071] 본 발명의 일양태에 따르면, 상기 양극은 상기의 바인더, 양극 활물질 및 전도성 물질을 용매에 넣어 혼합하여 전극형성 조성물인 슬러리를 제조하고, 이를 집전체에 도포함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 슬러리 조성물은 바인더를 포함한 성분들의 조합으로 적절한 기공률과 높은 로딩 레벨을 갖는 양극을 제조함으로써 전해액과의 젖음성을 높여 리튬이온의 확산을 향상시키고, 나아가 충방전 성능을 높일 수 있어 우수한 사이클 수명 특성을 가진다.
- [0072] 상기 집전체는 전기 전도성을 가지고, 양극 재료에 통전이 가능한 재료라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 일례로, C, Ti, Cr, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au 및 Al으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 구체적으로, 집전체로서는 C, Al, 스테인리스강 등을 들 수 있으며, 더욱 구체적으로 비용 및 효율면에서 Al이 바람직하다. 상기 집전체의 형상은 크게 제한되는 것은 아니지만, 박막 기재 또는 발포금속, 매쉬, 직포, 부직포, 폼(foam) 등의 3차원 기재 등을 이용할 수 있으며, 이는 슬러리가 집전체에 충분히 밀착하므로 바인더의 함량이 낮더라도 높은 용량밀도의 전극을 얻을 수 있어 고율 및 충방전 특성에서 효과적이다.
- [0073] 본 발명의 또 다른 양태는 상술한 리튬이차전지용 양극을 구비하는 리튬이온 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0074] 상기 양극과 함께 음극으로 음극 집전체 상에 음극 활물질, 전도성 물질 및 바인더를 포함하는 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조된 것을 사용하고, 상기 전극 외에 분리막 및 리튬염 함유 전해질을 포함하여 리튬이차전지를 제조할 수 있다.
- [0075] 이때, 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 갖는 절연성의 박막을 이용할 수 있다. 또한, 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 10 μ m이고, 두께는 일반적으로 5 내지 300 μ m일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 이러한 분리막으로는, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 올레핀계 고분자 또는 유리섬유, 시트, 부직포 등을 들 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 상기 리튬염 함유 전해질은 전해질염으로 헥사플루오로 인산 리튬(lithium hexafluorophosphate), 과염소산 리튬(lithium perchlorate), 테트라플루오로붕산 리튬(lithium tetrafluoroborate), 트리플루오로메탄술포산 리튬 및 트리플루오로메탄술포산 이미드리튬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 전해질의 용매로는 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate), γ -부티롤락톤(γ -butyrolactone) 등을 들 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0077] 본 발명의 일 양태에 따른 리튬이차전지는 열적 특성, 고전압에서의 안정성 및 사이클 수명 특성이 우수하며, 고용량 특성을 구현할 수 있다.
- [0078] 구체적으로, 본 발명은 고용량 및 고전압용 리튬이차전지를 제공하는 것으로, 상기 리튬이차전지는 충전 컷 오프(cut off) 전압이 4.3V 내지 6.0V, 구체적으로 4.3V 내지 5.5V, 더욱 구체적으로 4.4 내지 5.0V인 것일 수 있다. 상기 범위 내에서 고온 및 고전압에서도 안정성을 확보할 수 있으며, 고용량 특성과 함께 사이클 수명 특성을 가진다.
- [0079] 또한, 상기 리튬이차전지는 작동 온도가 40℃ 내지 100℃, 구체적으로 30℃ 내지 70℃인 것일 수 있다. 상기 범위와 같이 극히 저온 또는 고온에서도 구조 안정성으로 인해 작동 시 균열 또는 손상 없이 충방전 성능을 포함한 우수한 전지 특성을 가진다.
- [0080] 상기 리튬이차전지는 고용량, 고출력 및 높은 안전성이 요구되는 것으로, 리튬이온전지, 리튬폴리머전지 또는 리튬이온폴리머전지일 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 리튬이차전지는 소형 디바이스의 전원 혹은 중대형 디바이스의 전원으로 사용되는 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로 사용될 수 있다. 이러한 디바이스의 예로, 모바일 전자기기(mobile device), 웨어러블 전자기기(wearable device), 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리

드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력 저장 장치(Energy Storage System) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 이차전지용 양극 및 이를 포함하여 제조된 리튬이차전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예에는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.

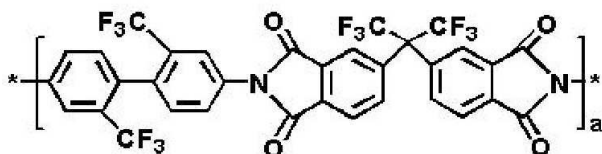
[0083] 또한 달리 정의되지 않은 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0084] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

[0086] (제조예 1)

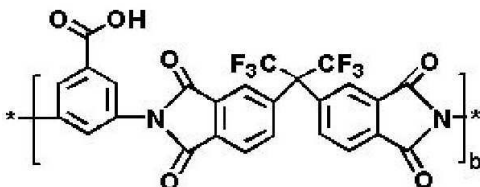
[0087] 6-FDA/TFDB/DABA 단량체가 각각 5:4:1 몰비로 조합된 폴리이미드 공중합체를 제조하였다. TFDB (19.1g, 59.6mmol, Aldrich) 및 6-FDA (33.1g, 74.5mmol, Aldrich)를 90ml의 DMF(N,N'-dimethylformamide)에 용해하고, DABA(2.30g, 14.9mmol, Aldrich)를 DMF 50ml에 용해한 것을 질소분위기 하에서 둥근 플라스크에 넣고 0℃에서 5시간 동안 혼합하였다. 온도는 상온(25℃)까지 승온시키고 17시간 동안 교반하였다. 이후, 아세트산 무수물(Acetic anhydride) 40 ml와 피리딘(pyridine) 29 ml를 넣고 교반하여 폴리아믹산 용액을 만들고 80℃에서 24시간 동안 교반하였다. 이후 상온에서 냉각하고 증류수가 담긴 비이커에 적하하여 침전시켰다. 이를 여과 및 세척한 다음 120℃에서 건조하여 하기 화학식 3으로 표시되는 단위체 및 화학식 4로 표시되는 단위체를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 제조하였다. 제조된 폴리이미드 공중합체의 NMR 분석 결과 도 8에서 볼 수 있는 바와 같이, 하기 화학식 3 및 화학식 4의 공중합체가 생성되었음을 확인할 수 있었다.

[0088] [화학식 3]



[0089]

[0090] [화학식 4]



[0091]

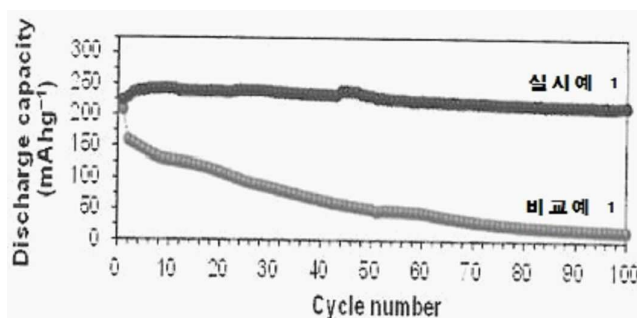
[0093] (실시예 1)

[0094] 양극 활물질로 0.3Li₂MnO₃0.7Li₂MnO_{0.33}Ni_{0.33}Co_{0.33}O₂ (직경 3μm)을 75중량%, 바인더로 하하기 화학식 3으로 표시되는 단위체 및 화학식 4로 표시되는 단위체를 포함하는 폴리이미드 공중합체(a/b=4, 중량평균분자량=55,000 g/mol)를 10중량% 및 전도성 물질로 카본 블랙(super-P) 15중량%을 사용하고, 이들 성분을 메틸피롤리돈(NMP)에 넣은 후 균일하게 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 집전체인 알루미늄 호일 위에 도포한 후 120분 동안 110℃에서 건조 및 압연하여 35μm의 두께를 가지는 이차전지용 양극을 제조하였다.

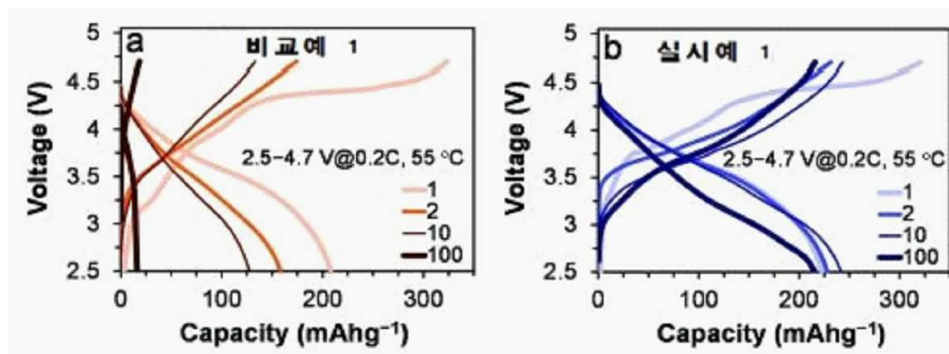
- [0095] 또한, 그래파이트(graphite) 음극을 상대전극으로 하고, 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)을 3:7의 부피비로 혼합한 혼합용매에 LiPF_6 를 1M로 용해시킨 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{EMC}$ 전해액을 사용하여, 어떠한 전해질 첨가제 사용 없이, 코인 리튬 풀셀을 제작하였다.
- [0097] (비교예 1)
- [0098] 실시예 1에서 사용한 바인더 대신에, 상용화된 PVdF(Kynar™ 761, Arkema사)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하였다.
- [0100] [전지 특성 평가]
- [0101] 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 리튬 풀셀을 이용하여 사이클 특성을 평가하였다. 구체적으로, 제조된 리튬 풀셀을 55℃에서 2.5 내지 4.7 V의 구동전압 범위 내에서 0.2C/0.2C의 조건으로 충방전을 100회 실시하여 사이클 특성을 측정하고 그 결과를 도 1 내지 3에 나타내었다.
- [0102] 도 1 내지 3에서 볼 수 있는 바와 같이, 고온-고전압 충전전압 조건임에도 불구하고, 기존 상용 PVdF 바인더를 사용한 비교예 1과 대비해 본원발명에 따른 폴리이미드 공중합체를 바인더로 사용한 실시예 1의 경우 양극의 용량값이 약 250 mAh/g 및 100회 사이클에서 용량유지율이 89%에 이르는 충방전 사이클 성능이 크게 향상되었음을 확인할 수 있었다. 또한, 도 4 내지 도 7에서 보이는 바와 같은 활물질 입자의 변화를 확인할 수 있었다.
- [0104] 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0105] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

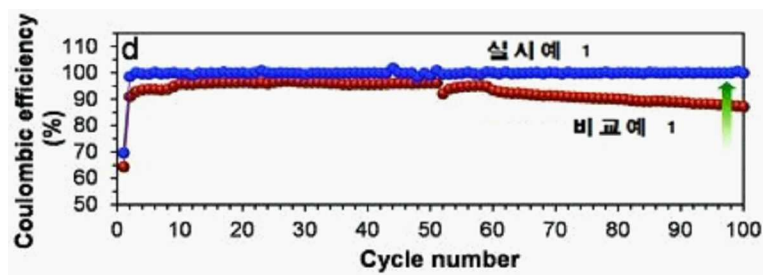
도면1



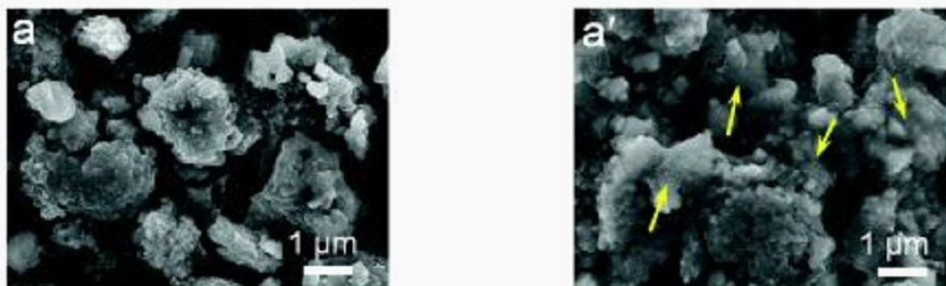
도면2



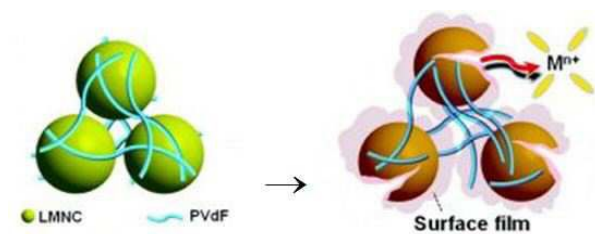
도면3



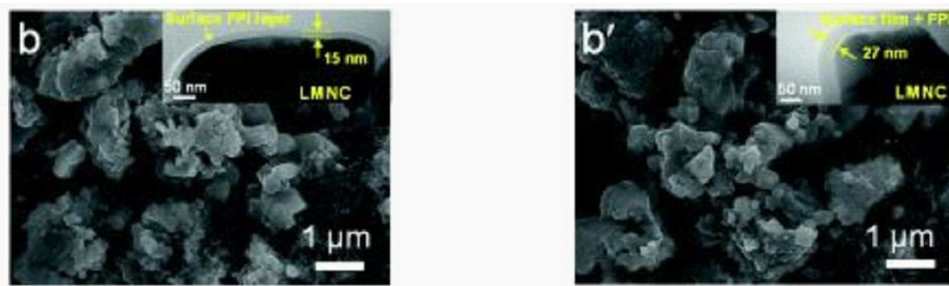
도면4



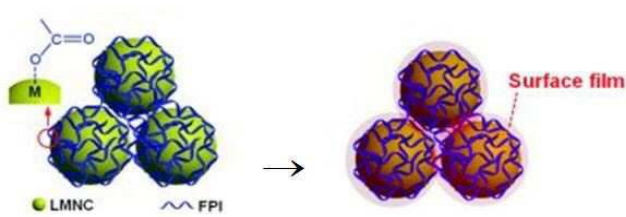
도면5



도면6



도면7



도면8

