

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0061167 (43) 공개일자 2016년05월31일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01) (21) 출원번호 10-2014-0163727 (22) 출원일자 2014년11월21일 심사청구일자 없음	(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) (72) 발명자 전복규 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) 박중환 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동) (뒷면에 계속) (74) 대리인 서만규, 서경민	

전체 청구항 수 : 총 12 항

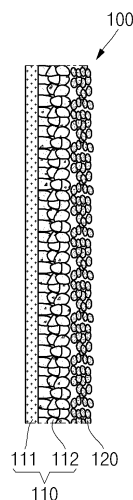
(54) 발명의 명칭 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시예는 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지에 관한 것으로, 해결하고자 하는 기술적 과제는 분산성과 상안정성이 향상된 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지를 제공하는데 있다.

이를 위해 본 발명은 전극층; 및 전극층의 표면에 코팅된 무기물층을 포함하고, 무기물층은 무기물 입자 및 유기계 아크릴계 바인더로 이루어진 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지를 개시한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

남중현

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

최연주

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

교애회

경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)

명세서

청구범위

청구항 1

전극층; 및

상기 전극층의 표면에 코팅된 무기물층을 포함하고,

상기 무기물층은 무기물 입자 및 유기계 아크릴계 바인더를 포함함을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 유기계 아크릴계 바인더는 아크릴레이트-아크릴산-아크릴로니트릴 구조를 포함함을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 아크릴레이트는 탄소수 1 내지 6의 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥탄 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 아크릴레이트는 탄소수 7 내지 12의 헥탄, 옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 유기계 아크릴계 바인더는 가교된 가교 구조를 포함함을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

가교제를 더 포함하고,

상기 가교제는 에폭시, 트리메틸올프로판, 펜테리트리톨 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 전극은 음극인 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 무기물 입자는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})$, $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_2/3)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$, $\text{hafnia}(\text{HfO}_2)$, SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 또는 이들 중 2종

이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극.

청구항 9

유기계 아크릴계 바인더 용액을 형성하는 단계;

상기 유기계 아크릴계 바인더 용액에 무기물 입자를 혼합하여 분산시킴으로써, 무기물 슬러리를 형성하는 단계; 및

상기 무기물 슬러리를 전극층의 표면에 코팅하고 건조시킴으로써, 무기물층을 형성하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 유기계 아크릴계 바인더는 용액 중합법으로 제조된 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 50 % 입자경(D50)은 0.8 μm 내지 2.5 μm 이고,

누적 10 % 입자경(D10)과 누적 90 % 입자경(D90)의 비율(D90/D10)은 7 내지 13인 것을 특징으로 하는 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 기재된 전극을 포함함을 특징으로 하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명의 일 실시예는 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 이차 전지는 충전이 불가능한 일차 전지와는 달리 충전 및 방전이 가능한 전지로서, 하나의 배터리 셀이 팩 형태로 포장된 저용량 전지의 경우 스마트폰, 태블릿 컴퓨터 및 디지털 카메라와 같은 휴대가 가능한 소형 전자기기에 사용되고, 배터리 셀이 수십 내지 수백 개 연결된 대용량 전지의 경우 전기 자전거, 전기 스쿠터, 하이브리드 자동차, 전기 자동차 등의 모터 구동용 전원으로 사용되고 있다.

[0003] 이차 전지는 여러 가지 형상으로 제조되고 있는데, 대표적인 형상으로는 각형, 원통형 및 파우치형 등을 들 수 있으며, 양극판 및 음극판 사이에 절연체인 분리막을 개재한 전극 조립체와, 전해액과, 상술한 전극 조립체 및 전해액을 수용하는 케이스로 이루어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 일 실시예는 분산성과 상안정성이 향상된 무기물층을 갖는 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극은 전극층; 및 상기 전극층의 표면에 코팅된 무기물층을 포함하고, 상기 무기물층은 무기물 입자 및 유기계 아크릴계 바인더를 포함한다.

- [0006] 상기 유기계 아크릴계 바인더는 아크릴레이트-아크릴산-아크릴로니트릴 구조를 포함할 수 있다.
- [0007] 상기 아크릴레이트는 탄소수 1 내지 6의 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥탄 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0008] 상기 아크릴레이트는 탄소수 7 내지 12의 헥탄, 옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0009] 상기 유기계 아크릴계 바인더는 가교된 가교 구조를 포함할 수 있다.
- [0010] 가교제를 더 포함하고, 상기 가교제는 에폭시, 트리메틸올프로판, 펜테리트리톨 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0011] 상기 전극은 음극일 수 있다.
- [0012] 상기 무기물 입자는 $BaTiO_3$, $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT), $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT), $PB(Mg_3Nb_2/3)O_3-PbTiO_3$ (PMN-PT), hafnia(HfO_2), $SrTiO_3$, SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법은 유기계 아크릴계 바인더 용액을 형성하는 단계; 상기 유기계 아크릴계 바인더 용액에 무기물 입자를 혼합하여 분산시킴으로써, 무기물 슬러리를 형성하는 단계; 및 상기 무기물 슬러리를 전극층의 표면에 코팅하고 건조시킴으로써, 무기물층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0014] 상기 유기계 아크릴계 바인더는 용액 중합법으로 제조될 수 있다.
- [0015] 상기 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 50 % 입자경(D50)은 $0.8 \mu m$ 내지 $2.5 \mu m$ 이고, 누적 10 % 입자경(D10)과 누적 90 % 입자경(D90)의 비율(D90/D10)은 7 내지 13일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지는 상술한 전극 및 제조 방법을 포함한다.

발명의 효과

- [0017] 본 발명의 일 실시예는 분산성과 상안정성이 향상된 무기물층을 갖는 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지를 제공한다. 즉, 용액 중합법에 의해 제조된 다양한 유기계 아크릴계 바인더에 무기물 입자가 혼합 및 분산되어 무기물 슬러리가 제조되고, 이러한 무기물 슬러리의 분산성 및 상안정성은 종래에 비하여 향상되며, 이러한 무기물 슬러리가 전극에 코팅되어 무기물층이 형성됨으로써, 전지 특성이 향상된다.
- [0018] 일례로, 본 발명에서 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 50 % 입자경(D50)이 대략 $0.8 \mu m$ 내지 $2.5 \mu m$ 로 측정되고, 누적 10 % 입자경(D10)과 누적 90 % 입자경(D90)의 비율(D90/D10)이 대략 7 내지 13으로 측정됨으로써, 무기물 입자의 입도 분포가 좁고(입도 분포가 샤프하고 입자경이 고름), 응집성이 작으며, 특히, 분산성 및 상안정성이 우수함을 알 수 있다. 따라서, 이러한 무기물 슬러리를 이용한 무기물층을 갖는 전극 및 이를 갖는 이차 전지의 특성이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극을 도시한 단면도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법을 도시한 순서도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극을 포함하는 이차 전지를 도시한 단면도이다.
- 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물 슬러리의 분산성 개선 결과를 도시한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0021] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에

한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

- [0022] 또한, 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0023] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및 /또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.
- [0024] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극의 단면도가 도시되어 있다.
- [0025] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전극(100)은 전극층(110)과, 전극층(110)의 표면에 일정 두께로 코팅된 무기물층(120)을 포함한다.
- [0026] 전극층(110)은, 예를 들면, 집전층(111)과, 집전층(111)의 표면에 형성된 전기적 활물질층(112)을 포함할 수 있다. 이러한 전극층(110)은, 예를 들면, 음극일 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않으며, 전극층은, 다른 예로, 양극일 수도 있다. 여기서, 실질적으로 도 1에는 음극이 도시되어 있다.
- [0027] 음극 전극층(110)의 경우 음극 집전층(111)은, 예를 들면, 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 또는 메쉬일 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0028] 양극 전극층의 경우 양극 집전층은, 예를 들면, 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 또는 메쉬일 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0029] 음극 전극층(110)의 경우 음극 활물질층(112)은, 예를 들면, 탄소, 석유코크, 활성화 탄소, 그래파이트, 리튬 금속, 리튬 합금 또는 이들의 조합에 의해 형성되는 리튬흡착물질(lithium intercalation material)일 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않으며, 종래 이차 전지의 음극에 사용될 수 있는 모든 음극 활물질이 이용 가능하다.
- [0030] 양극 전극층의 경우 양극 활물질층은, 예를 들면, 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들의 조합에 의하여 형성되는 복합산화물 등과 같은 리튬흡착물질일 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않으며, 종래 이차 전지의 양극에 사용될 수 있는 모든 양극 활물질이 이용 가능하다.
- [0031] 무기물층(120)은 다수의 무기물 입자와, 유기계 아크릴계 바인더를 포함한다. 더불어, 무기물층(120)은 가교제 및/또는 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0032] 무기물 입자는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것일 수 있다. 무기물 입자는 무기물층(120)을 형성하는 주요 구성 성분으로서, 무기물 입자들 사이에 빈 공간이 존재하여 미세 기공을 형성하는 역할을 한다. 또한, 무기물 입자는 무기물층(120)의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서 역할을 한다.
- [0033] 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전지의 작동 전압 범위에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자가 사용될 수도 있으며, 이 경우 이차 전지 내의 이온 전도도가 높아져 전지 성능이 더욱 향상된다.
- [0034] 일례로, 무기물 입자는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3(\text{PZT})$, $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3(\text{PLZT})$, $\text{PB}(\text{Mg}_3\text{Nb}_2/3)\text{O}_3\text{-PbTiO}_3(\text{PMN-PT})$, hafnia(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , SiO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 및/또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 이러한 무기물 입자는 유전율이 상대적으로 높기 때문에, 액체 전해질 내 전해질 염, 예를 들면, 리튬염의 해리도가 증가되고, 이에 따라 전해액의 이온 전도도가 향상된다.
- [0035] 다른예로, 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li_3PO_4), 리튬티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 3$), 리튬알루미늄티타늄포스페이트($\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$, $0 < x < 2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 3$), $14\text{Li}_2\text{O-9Al}_2\text{O}_3\text{-38TiO}_2\text{-39P}_2\text{O}_5$ 등과 같은 $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$ 계열 글래스($0 < x < 4$, $0 < y < 13$), 리튬란탄티타네이트($\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$, $0 < x < 2$, $0 <$

$y < 3$), $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$ 등과 같은 리튬게르마니움티오포스페이트($\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$, $0 < x < 4$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $0 < w < 5$), Li_3N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_xN_y , $0 < x < 4$, $0 < y < 2$), Li_3PO_4 - Li_2S - SiS_2 등과 같은 SiS_2 계열 글래스($\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 2$, $0 < z < 4$), LiI - Li_2S - P_2S_5 등과 같은 P_2S_5 계열 글래스($\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$, $0 < x < 3$, $0 < y < 3$, $0 < z < 7$) 및/또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다. 이러한 무기물 입자는 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온이 전달 및 이동될 수 있고, 이에 따라 전지 내 리튬 이온의 전도도가 향상된다.

[0036] 물론, 상술한 유전율이 높은 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가 혼합될 경우 이들의 효과는 더욱 상승될 수 있다.

[0037] 더불어, 무기물 입자의 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 무기물층(120) 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 대략 $0.01\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 바람직하기로 대략 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $2\ \mu\text{m}$, 더욱 바람직하기로 대략 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $1.5\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 무기물 입자의 크기가 대략 $0.01\ \mu\text{m}$ 미만인 경우 분산성 및 상안정성이 저하되고 응집성이 커져서 무기물층(120)의 물성 조절이 용이하지 않고, 무기물 입자의 크기가 대략 $10\ \mu\text{m}$ 를 초과하는 경우 무기물층(120)의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 이차 전지 충방전 시 내부 단락이 일어날 확률이 있다.

[0038] 유기계 아크릴계 바인더는 기본적으로 아크릴레이트-아크릴산-아크릴로니트릴 구조를 포함한다.

[0039] 일례로, 아크릴레이트는 탄소수 1 내지 6의 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 헥탄 및/또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다.

[0040] 다른예로, 아크릴레이트는 탄소수 7 내지 12의 헥탄, 옥틸아크릴레이트, 도데실아크릴레이트 및/또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있다.

[0041] 더불어, 유기계 아크릴계 바인더는 가교되지 않은 선형 구조일 수 있다.

[0042] 또한, 유기계 아크릴계 바인더는 가교된 가교 구조일 수 있다.

[0043] 더욱이, 유기계 아크릴계 바인더는 가교된 소수성 아크릴계일 수 있다.

[0044] 여기서, 유기계 아크릴계 바인더의 가교도는 대략 1 내지 20 % 정도로 조절됨이 바람직하다. 실질적으로 유기계 아크릴계 바인더의 가교도가 대략 1 %보다 작을 경우, 유기계 아크릴계 바인더가 전해액 내로 용출되는 현상이 있을 수 있고, 유기계 아크릴계 바인더의 가교도가 대략 20 %보다 클 경우에는 점도가 상대적으로 높아져 교반이 어렵다. 이러한 가교도는 하기할 가교제의 량으로 조절될 수 있다.

[0045] 또한, 가교제는 에폭시, 트리메틸올프로판, 펜테리트리톨 및/또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 균으로부터 선택될 수 있으나, 이로써 본 발명이 한정되지 않는다.

[0046] 이러한 유기계 아크릴계 바인더는 입자 사이즈가 작은 무기물 입자가 상호간 응집되지 않고 잘 분산될 수 있도록 하는 역할을 하며, 또한 무기물층(120)이 전극층(110)에 잘 접촉되도록 한다. 특히, 전극층(110) 중 음극 전극층(110)에 무기물층(120)이 잘 접촉되도록 본 발명에서는 바인더로서 수계가 아닌 유기계 아크릴계 고분자 수지가 이용된 것이다. 실질적으로 수계 바인더에 의해 무기물층(120)이 음극 전극층(110)에 코팅될 경우 음극 활물질층(112)이 탈리되는 현상이 발생할 수 있다.

[0047] 본 발명의 전극층(110)에 코팅된 무기물층(120)에 있어서, 전술한 무기물 입자와 유기계 아크릴계 바인더의 조성비는 특별한 제한이 없으나, 대략 70:30 내지 99:1일 수 있으며, 바람직하게는 대략 80:20 내지 90:10, 더욱 바람직하게는 대략 94:6 내지 99:1일 수 있다. 무기물 입자의 함량이 대략 70 중량부 미만일 경우 유기계 아크릴계 바인더의 함량이 지나치게 많게 되어 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 대략 99 중량부를 초과할 경우 유기계 아크릴계 바인더의 함량이 너무 적기 때문에 무기물 입자 사이의 접착력 약화로 인해 무기물층(120)의 기계적 물성이 저하될 수 있다.

[0048] 더불어, 본 발명의 전극층(110)에 코팅된 무기물층(120)에 있어서, 무기물층(120)의 두께는 특별한 제한이 없으나, 전지의 성능을 고려하여 대략 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $20\ \mu\text{m}$, 바람직하기로 대략 $0.5\ \mu\text{m}$ 내지 $10\ \mu\text{m}$, 더욱 바람직하기로 대략 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 무기물층(120)의 두께가 대략 $0.1\ \mu\text{m}$ 보다 작을 경우 음극과 양극 사이에 내부 단락이 일어나기 쉽고, 무기물층(120)의 두께가 대략 $20\ \mu\text{m}$ 보다 클 경우 무기물층(120)이 저항층으로 작용할

수 있다.

- [0049] 무기물층(120)의 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 대략 0.001 μm 내지 10 μm 가 바람직하며, 기공도는 대략 5 % 내지 95 %가 바람직하다. 기공 크기 및/또는 기공도가 각각 대략 0.001 μm 및/또는 5 % 미만일 경우 무기물층(120)이 저항층으로 작용할 수 있고, 기공 크기 및/또는 기공도가 대략 10 μm 및/또는 95 %를 초과할 경우 무기물층(120)의 기계적 물성 유지가 어려울 수 있다.
- [0050] 이러한 유기계 아크릴계 바인더는 상술한 바와 같이 장시간(예를 들면, 3일 이내) 동안 무기물 입자의 분산성 및 상안정성을 우수하게 유지시킬 뿐만 아니라, 기본적으로 무기물 입자 사이의 접착력(cohesion force) 및/또는 무기물 입자와 전극층 사이의 접착력(adhesion force)을 향상시킬 수 있다.
- [0051] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극의 제조 방법에 대한 순서도가 도시되어 있다.
- [0052] 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 전극의 제조 방법은 유기계 아크릴계 바인더 용액 준비 단계(S1)와, 무기물 슬러리 형성 단계(S2)와, 무기물층의 코팅/건조 단계(S3)를 포함한다.
- [0053] 유기계 아크릴계 바인더 용액 준비 단계(S1)에서는, 상술한 아크릴레이트-아크릴산-아크릴로니트릴이 용매에 용해되어 유기계 아크릴계 바인더 용액이 제조된다. 여기서, 용매는 N-메틸피롤리돈, 메탄올, 에탄올, 클로로폼, 디클로메탄, 에틸아세테이트, 헥산 또는/및 이들의 혼합물일 수 있으나, 이로써 본 발명이 한정되지 않는다.
- [0054] 또한, 유기계 아크릴계 바인더가 가교 구조를 가질 경우, 상술한 용액에 상술한 가교제가 더 첨가될 수 있다.
- [0055] 한편, 이러한 유기계 아크릴계 바인더의 점도(viscosity)는 대략 100 cps 내지 10,000 cps, 바람직하기로는 대략 500 cps 내지 5,000 cps, 더욱 바람직하기로는 대략 1,000 cps 내지 2,000 cps로 제어될 수 있다. 유기계 아크릴계 바인더의 점도가 대략 100 cps보다 작을 경우 무기물 슬러리의 코팅 시 무기물 슬러리가 원하지 않는 영역까지 쉽게 흘러갈 수 있고, 유기계 아크릴계 바인더의 점도가 대략 10,000 cps보다 클 경우 무기물 슬러리의 교반 및 취급이 어렵다.
- [0056] 더불어, 이러한 유기계 아크릴계 바인더 용액은 반응계의 점도가 낮고 교반이 용이한 용매 내에 상술한 단량체(즉, 아크릴레이트, 아크릴산 및 아크릴로니트릴)를 녹여 중합하는 용액 중합법에 의해 제조될 수 있다.
- [0057] 무기물 슬러리 형성 단계(S2)에서는, 상술한 방법에 의해 제조된 유기계 아크릴계 바인더 용액에 무기물 입자가 혼합되어 분산됨으로써, 무기물 슬러리가 형성된다.
- [0058] 또한, 유기계 아크릴계 바인더 용액에 무기물 입자가 혼합된 이후, 무기물 입자의 파쇄 공정이 수행될 수 있다. 파쇄 시간은 대략 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상술한 바와 같이 대략 0.001 μm 내지 10 μm 가 바람직하다.
- [0059] 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 볼밀(ball mill) 또는 비즈밀(beads mill) 방식이 바람직하다. 무기물 입자 및 유기계 아크릴계 바인더 용액으로 구성되는 무기물 슬러리의 조성은 크게 제약이 없으나, 이에 따라 최종 제조되는 무기물층의 두께, 기공 크기 및 기공도를 조절할 수 있다.
- [0060] 물론, 상술한 크기로의 무기물 입자의 파쇄는 미리 수행됨으로써, 파쇄된 파우더 형태의 무기물 입자가 유기계 아크릴계 바인더 용액에 혼합되고 분산될 수 있다. 이때 파우더 형태의 무기물 입자와 유기계 아크릴계 바인더 용액의 믹싱은 플래네타리(planetary)와 데스크(desper)로 이루어진 믹서에 의해 수행될 수 있으며, 믹싱 시간은 대략 1 내지 20 시간이 적절하다.
- [0061] 무기물층의 코팅/건조 단계(S3)에서는, 상술한 방법에 의해 제조된 유기계 아크릴계 바인더 용액에 분산된 무기물 입자로 이루어진 무기물 슬러리가 전극층에 코팅 및 건조됨으로써, 최종적으로 전극층 위에 일정 두께를 갖는 무기물층이 형성된다.
- [0062] 이러한 무기물 슬러리의 코팅 방법은 당업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면, 딥(dip) 코팅, 다이(die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅, 스핀(spin) 코팅, 메이어바(meyer rod) 코팅, 그라비아(gravure) 코팅, 스크린(screen) 인쇄, 오프셋(offset) 인쇄, 브러쉬(brush) 인쇄, 스프레이(spray) 인쇄 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 무기물층은 전극의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있으며, 음극, 양극 또는 음극과 양극 모두에 선택적으로 적용할 수 있다.
- [0063] 이와 같이 제조된 본 발명의 무기물층이 코팅된 전극은 이차 전지, 바람직하게는 리튬 이온 이차 전지의 전극으

로 사용될 수 있다. 이때 무기물층의 바인더로서 액체 전해액 함침 시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 전지를 조립한 후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겔화될 수도 있다.

[0064] 더불어, 위에서는 비록 유기계 아크릴계 바인더 용액 준비 단계(S1)와 무기물 슬러리 형성 단계(S2)가 각각 수행된 것으로 설명되었으나, 생산 시간 단축 및 생산 비용의 절감을 위해, 상기 두개의 단계가 하나의 단계로 통합되어 수행될 수도 있다. 즉, 교반 용기에 아크릴레이트-아크릴산-아크릴로니트릴의 단량체, 용매 및 파우더 형태의 무기물 입자가 각각 제공된 이후, 교반 날개에 의해 혼합물이 교반됨으로써, 무기물 슬러리가 제조될 수도 있다. 여기서, 상기 교반 공정에서 교반 용기 내에 진공이 제공된다면, 추가적인 탈포 공정이 생략될 수 있다.

[0065] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 무기물층이 코팅된 전극을 포함하는 이차 전지의 단면도가 도시되어 있다.

[0066] 도 3에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 이차 전지는 상술한 바와 같이 전극층에 무기물층이 코팅되어 형성된 전극(예를 들면, 음극)(100)과, 무기물층(120)에 접촉하는 또다른 전극(예를 들면, 양극)(200)을 포함한다. 물론, 이러한 음극과 양극 사이에는 전해액이 개재됨은 당연하다. 더불어, 상술한 무기물층은 음극과 양극의 사이에서 분리막의 역할을 겸하지만, 경우에 따라 별도의 분리막이 음극과 양극 사이에 더 개재될 수 있다.

[0067] 무기물 슬러리의 제조

[0068] [실시예 1]

[0069] 아크릴레이트로서 에틸아크릴레이트 35 중량부 및 부틸아크릴레이트 35 중량부(이상, 탄소수 1 내지 6)와, 아크릴산 15 중량부 및 아크릴로니트릴 15 중량부로 이루어진 혼합물을 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 50 ℃에서 12 시간 이상 용해시켜 유기계 아크릴계 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 여기서, 상술한 혼합물은 N-메틸피롤리돈 91 중량부 대비 9 중량부가 되도록 하였다.

[0070] 제조된 고분자 용액에 무기물 입자로서, 예를 들면 Al₂O₃ 분말을 용액/무기물 입자 = 70/30 중량비가 되도록 첨가하여 3시간 이상 볼밀법(ball mill)을 이용하여 Al₂O₃ 분말을 파쇄 및 분산하여 무기물 슬러리를 제조하였다.

[0071] 이와 같이 제조된 무기물 슬러리의 Al₂O₃ 입경은 볼밀에 사용되는 비드의 사이즈(입도) 및 볼밀 시간에 따라 제어 가능하나, 본 실시예 1에서는 약 0.5 μm 내지 1.5 μm로 분쇄하여 무기물 슬러리를 제조하였다.

[0072] [실시예 2]

[0073] 실시예 1의 무기물 슬러리에 가교제로서 에폭시 0.5 중량부를 추가적으로 첨가한 것 이외에는 실시예 1과 동일하다. 여기서, 상기 무기물 슬러리의 가교도는 대략 10 %가 되도록 가교제의 양을 제한하였다.

[0074] [실시예 3]

[0075] 아크릴레이트로서 도데실아크릴레이트 70 중량부(탄소수 7 내지 12)가 이용되었고, 이외에는 실시예 2와 동일하다.

[0076] [비교예]

[0077] 부틸아크릴레이트 85 중량부 및 아크릴로니트릴 15 중량부로 이루어진 혼합물을 N-메틸피롤리돈에 첨가하여 50 ℃에서 12 시간 이상 용해시켜 아크릴계 바인더 고분자 용액을 제조하였으며, 이외에는 실시예 1과 동일하다.

[0078] 이를 표로 정리하면 아래의 표 1과 같다.

표 1

[0079]

바인더 정보	비교예 (기존 상용 바인더)	실시예 1	실시예 2	실시예 3
구조	BA-AN	아크릴레이트-AA-AN	아크릴레이트-AA-AN	아크릴레이트-AA-AN
특징	가교 타입	선형구조 가교(x)	가교구조 가교도(10 %)	소수성 아크릴계 가교도(10 %)
비휘발성(NV %)	9	30		
용매	N-메틸피롤리돈			
점도(cps)	700	1,000~2,000		
중합	에멀전	용액		

[0080] 여기서, NV %는 용액내 고형분의 비율로서, 고형분은 슬러리 코팅 후에 건조과정을 통해 휘발되는 용매를 제외한 무기물 입자 및 바인더를 의미한다.

[0081] **무기물층의 분산성 분석**

[0082] 전극층 위에 무기물층을 형성하기 이전에, 상술한 무기물 슬러리의 분산성 및 상안정성을 테스트하기 위해, 무기물 슬러리의 제조 후 초기 분산도, 1일 방치 후 분산도 및 3일 방치 후 분산도를 각각 측정하였다. 여기서, 분산도 측정은 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정법에 의해 수행될 수 있으나, 이로서 본 발명이 한정되지 않는다.

[0083] 아래의 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3, 그리고 비교예에 따른 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 분산도(Particle Size Distribution, μm)가 기재되어 있다. 또한, 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 분산도가 그래프로서 도시되어 있다. 더불어, 도 4a 및 도 4b에서 X 축은 시간(날짜)이고, Y 축은 분산도(PSD, μm)이다.

[0084] 여기서, 표 2에는 누적 10 % 입자경(D10), 누적 50 % 입자경(D50) 및 누적 90 % 입자경(D90)의 분산도가 기재되어 있으나, 도 4a에는 누적 50 % 입자경(D50)의 분산도가, 도 4b에는 누적 90 % 입자경(D90)의 분산도가 그래프로 도시되어 있다.

[0085] 한편, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 10 % 입자경(D10)이란, 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정 장치를 이용하여 측정한 입자경 중, 작은 쪽으로부터 질량 기준으로 누적 10 %까지의 입자경을 의미하고, 누적 50 % 입자경(D50)이란, 작은 쪽으로부터 질량 기준으로 누적 50 %까지의 입자경을 의미하며, 또한 누적 90 % 입자경(D90)이란, 작은 쪽으로부터 질량 기준으로 누적 90 %까지의 입자경을 의미한다.

[0086] 일반적으로 누적 50 % 입자경(D50)은 평균 입자경에 상당하다고 할 수 있는데, 본 발명의 실시예 1 내지 실시예 3에서 장시간(초기 내지 3일 방치 후) 동안 누적 50 % 입자경(D50)이 0.8 μm 내지 2.5 μm 로 측정됨으로써, 평균 입자경이 작으며 분산성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 그러나, 비교예에서 장시간(초기 내지 3일 방치 후) 동안 누적 50 % 입자경(D50)이 2.7 μm 내지 7.8 μm 로 측정됨으로써, 평균 입자경이 크며 분산성이 저조하다는 것을 알 수 있다. 즉, 비교예에서는 무기물 입자의 응집성이 큼을 알 수 있다.

[0087] 한편, 본 발명에서 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 10 % 입자경(D10)과 누적 90 % 입자경(D90)의 장시간(초기 내지 3일 방치 후) 동안 비율(D90/D10)이 13 이하, 구체적으로 7 내지 13으로 측정되었다. 이와 같이 비율(D90/D10)이 낮은 값인 것은 입도 분포가 좁은(입도 분포가 샤프하고 입자경이 고름) 것을 의미하는 것이다. 따라서, 비율(D90/D10)이 13 이하, 구체적으로 7 내지 13의 범위인 것에 의해, 본 발명에 따른 무기물 슬러리를 이루는 무기물 입자는 입도 분포가 좁으며, 응집성이 적고, 분산성 및 상안정성이 우수함을 의미한다.

[0088] 비록, 비교예에서 장시간(초기 내지 3일 방치 후) 동안 비율(D90/D10)이 5 내지 7로 측정되었으나, 누적 10 % 입자경(D10) 및 누적 90 % 입자경(D90)의 크기 자체가 크기 때문에, 비율(D90/D10)로 무기물 입자의 분산성 및 상안정성이 우수하다고 볼 수 없다. 즉, 비교예에서 무기물 슬러리 내의 무기물 입자에 대한 레이저 회절 산란식 입도 분포 측정에 의한 누적 50 % 입자경(D50)이 2.7 μm 내지 7.8 μm 이기 때문이다.

표 2

분산도	슬러리 안정성(D10/D50/D90, μm)		
	초기	1일 방치 후	3일 방치 후
비교예	1.0/3.0/7.8	1.1/2.7/6.0	2.7/7.8/19.5
실시예 1	0.4/2.5/4.5	0.4/1.3/2.8	0.3/0.8/4.0
실시예 2	0.4/1.0/3.4	0.4/1.4/4.1	0.3/0.8/2.6
실시예 3	0.4/0.8/3.3	0.4/0.9/2.4	0.3/0.8/2.4

[0090] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 무기물층이 코팅된 전극, 그 제조 방법 및 이를 구비한 이차 전지를 실시하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 정신이 있다고 할 것이다.

부호의 설명

[0091]

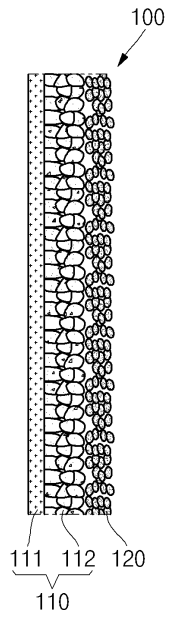
100; 전극 110; 전극층

111; 집전층 112; 활물질층

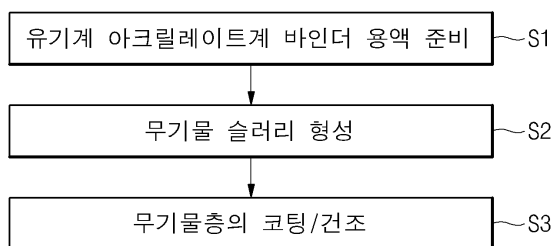
120; 무기물층

도면

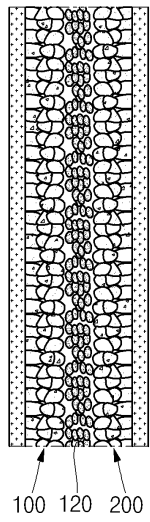
도면1



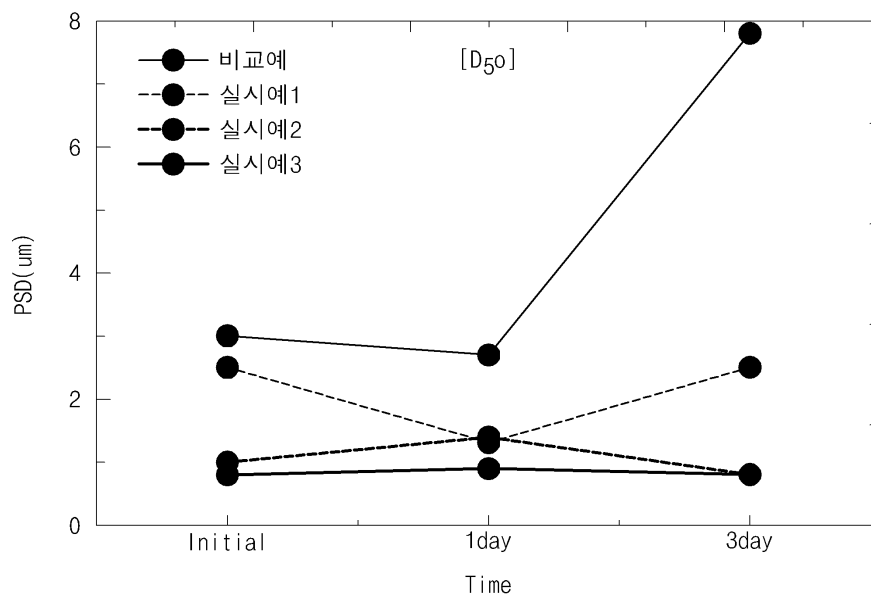
도면2



도면3



도면4a



도면4b

