

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 1 월 14 일 (14.01.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/006945 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/007125
- (22) 국제출원일: 2015 년 7 월 9 일 (09.07.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0087364 2014 년 7 월 11 일 (11.07.2014) KR
10-2014-0153838 2014 년 11 월 6 일 (06.11.2014) KR
10-2014-0153839 2014 년 11 월 6 일 (06.11.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤정애 (YOON, Jeong Ae); 305-738 대전시 유
성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
지한나 (CHI, Han Na); 305-738 대전시 유성구 문지로
188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤성수
(YOON, Sung Soo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188
LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 권수지 (KWON,
Su Jee); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기
술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 다나 (DANA PATENT LAW FIRM);
135-936 서울시 강남구 역삼로 3 길 11 광성빌딩 신관
5 층, 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, CZ, DE, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA,
LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN,
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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT,
TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,
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 제 21 조(3))

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭 : 양극 및 이의 제조방법

(57) Abstract: The present application relates to a positive electrode, a method for manufacturing the same, and a battery. The present application can provide: a positive electrode comprising an active layer containing an acryl polymer with excellent resistance to an electrolyte and remarkable dispersibility and adhesion to a current collector; and a method for manufacturing the same.

(57) 요약서: 본 출원은 양극, 그 제조 방법 및 전지에 관한 것이다. 본 출원에서는 전해액에 대한 내성이 뛰어나고, 분산성 및 집전체에 대한 밀착성이 우수한 아크릴 중합체를 포함하는 활성층을 포함하는 양극 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.



WO 2016/006945 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2014년 07월 11일자 제출된 대한민국 특허출원 제10-2014-0087364호, 2014년 11월 06일자 제출된 대한민국 특허출원 제10-2014-0154838호 및 2014년 11월 06일자 제출된 대한민국 특허출원 제10-2014-0153839호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 출원은 아크릴 중합체를 포함하는 활성층을 포함하는 양극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 양극은 예를 들면, 양극 활물질, 도전재 및 분산 바인더를 슬러리 페이스트 상태로 제조한 후에 집전체에 코팅하고 이를 건조, 압연, 추가건조하여 제조될 수 있다.
- [4] 한편, 2차 전지의 사용 영역이 전가 자동차 등으로 확대됨에 따라 전지의 고용량화, 고출력화가 요구되고 있다. 고용량, 고출력화를 위하여 활물질의 비율을 늘이고 바인더의 함유 비율을 더욱 낮추려는 시도가 행해지고, 따라서 바인더의 활물질 및 도전재 분산 특성이 강조되고 있다.
- [5] 더욱이 적은 양의 바인더 사용에도 집전체와의 충분한 결합력이 유지될 것이 요구되고 있다. 양극 활성층이 집전체에 충분한 접착력을 나타내지 못할 경우 장기 사이클 이후 전해액 swelling에 의한 전지 성능의 저하를 수반하는 경우가 빈번하기 때문이다. 분산용 바인더는 전가화학적 안정성이 우수한 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride;PVDF)가 주로 사용되는데, 기존의 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride;PVDF) 바인더의 경우, 반결정 특성(semicrystalline character)이 있어 바인더 사용량을 줄일 경우 접착력 등에 있어 그 한계를 드러내고 있다.
- [6] (선행기술 문헌)
- [7] 특허문헌 1: 일본 공개특허 공보 2013-152955호
- [8] 특허문헌 2: 일본 공개특허 공보 2011-076916호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 출원은 양극, 양극의 제조방법 및 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

- [10] 본 출원은 집전체 및 상기 집전체상에 존재하는 활성층을 포함하는 양극에 관한 것일 수 있다. 상기에서 활성층은 아크릴 중합체를 포함하며, 아크릴 중합체가 다관능성 가교제에 의해 가교 구조를 형성한 것일 수 있다.

- [11] 또한, 상기 활성층은 $15 \times 150 \text{mm}^2$ 크기의 전극 시편을 상온에서 0.3m/min 의 박리속도 및 180° 의 박리 각도로 측정된 집전체에 대한 박리력이 20gf 이상일 수 있다.
- [12] 하나의 예시에서, 아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함할 수 있다. 또한, 아크릴 중합체는 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 더 포함할 수 있다.
- [13] 하나의 예시에서, 상기 아크릴 중합체는 10 nm 이하의 입경을 가지는 것 일 수 있다.
- [14] 또한, 본 출원은 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물의 층이 집전체 상에 형성되어 있는 상태에서 상기 아크릴 중합체를 가교시키는 것을 포함하는 양극의 제조방법 일 수 있다.
- [15] 하나의 예시에서, 상기 아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 가교성 관능기를 포함하는 단량체 및 용매를 포함하는 혼합물을 이용한 용액 중합법에 의해 제조되는 것일 수 있다. 또한, 상기 혼합물은 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체를 더 포함할 수 있다.
- [16] 더욱이, 본 출원은 상기와 같은 양극을 포함하는 2차 전지에 관한 것 일 수 있다.

발명의 효과

- [17] 본 출원은 집전체에 대한 밀착성이 우수하며 전해액에 대한 내성이 뛰어난 활성층을 포함하는 양극, 이의 제조방법 및 전지를 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 이하 본 출원에 대해서 실시예를 통해 보다 상세히 설명하겠지만, 본 출원의 요지에 국한된 실시예에 지나지 않는다. 한편 본 출원은 이하의 실시예에서 제시하는 공정조건에 제한되는 것은 아니며, 본 출원의 목적을 달성하기에 필요한 조건의 범위 안에서 임의로 선택할 수 있음은 이 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.
- [19] 본 출원의 양극은 집전체와 상기 집전체의 일면에 형성되는 다관능성 가교제에 의해 가교 구조를 형성한 아크릴 중합체를 포함하는 활성층을 포함할 수 있다. 상기 활성층은, 상기 집전체에 대하여 우수한 밀착성을 나타내고, 또한 도전제 등 활성물질질을 보유하는 능력도 뛰어나다.
- [20] 이러한 본 출원의 양극은, 예를 들면 후술하는 바와 같이 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물을 집전체에 도포한 상태에서 상기 중합체를 가교시켜서 형성할 수 있다. 상기와 같이, 집전체 상에 활성층용 조성물을 도포한 상태에서 가교시킴으로써, 집전체에 대한 활성층의 접착력을 향상시키며 전해액에 대한 내성을 구현할 수 있다.
- [21] 본 출원의 양극에서 상기 활성층은, $15 \times 150 \text{ mm}^2$ 크기의 전극 시편을 상온에서 0.3m/min 의 박리 속도 및 180° 의 박리 각도로 측정된 집전체에 대한 박리력이

- 20gf 이상인 것 일 수 있으며, 바람직하게는 30gf 이상, 40 gf 이상, 50 gf 이상, 60 gf 이상, 70 gf 이상 또는 80 gf 이상 일 수 있다.
- [22] 본 출원에서 용어 「상온」은 가온되거나 감온되지 않은 자연 그대로의 온도로서 약 10 내지 30의 범위 내의 온도, 약 23 또는 25 정도의 온도를 의미할 수 있다.
- [23] 본 출원에서 용어 「아크릴 중합체」는 아크릴 단량체를 중합 단위로 30중량% 이상 포함하는 중합체를 의미하는 것이다.
- [24] 구체적으로, 아크릴 중합체는 상기 아크릴 단량체의 중합 단위 중량비율 범위를 만족하며, 후술하는 가교성 관능기를 가지는 단량체 및/또는 기타 공단량체의 중합 단위를 포함하는 중합체를 의미할 수 있다.
- [25] 상기에서 아크릴 단량체는 (메타)아크릴산이나 그 유도체를 의미할 수 있다. 또한, 본 출원에서 용어 「(메타)아크릴산」은, 메타크릴산 또는 아크릴산을 의미하고, 용어 「(메타)아크릴레이트」는, 메타크릴레이트 또는 아크릴레이트를 의미할 수 있다.
- [26] 본 출원의 아크릴 중합체는, 예를 들면, -80°C 내지 50°C 범위 내의 유리전이온도를 가질 수 있다. 이러한 유리전이온도의 범위 내에서 집전체와의 적절한 밀착성이 확보되고, 도전재 등에 대한 보유능이나 전해질에 대한 내성 등도 유리하게 확보될 수 있다.
- [27] 본 출원의 아크릴 중합체는 또한 중량평균분자량이 5,000 내지 1,000,000의 범위 내에 있을 수 있다. 본 출원에서 용어 중량평균분자량은 GPC(Gel Permeation Chromatograph)로 측정한 표준 폴리스티렌에 대한 환산수치를 의미할 수 있고, 특별히 달리 규정하지 않는 한, 어떠한 중합체의 분자량은 그 중합체의 중량평균분자량을 의미할 수 있다.
- [28] 본 출원의 아크릴 중합체는, 예를 들면 (메타)아크릴산 에스테르 화합물의 중합 단위(A) 및 가교성 관능기를 가지는 단량체의 중합 단위(B)를 포함할 수 있다.
- [29] 본 출원에서 용어 「소정 화합물의 중합 단위」는 상기 소정의 화합물이 중합되어 형성된 중합체의 주쇄 등의 골격 또는 측쇄 등에 상기 소정 화합물이 중합되어 있는 상태를 의미할 수 있다.
- [30] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물의 종류는 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 전술한 유리전이온도를 나타낼 수 있도록 선택될 수 있다. 통상적으로 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물로는 알킬 (메타)아크릴레이트가 사용될 수 있다.
- [31] 하나의 예시에서, 알킬 (메타)아크릴레이트는 탄소수가 1 내지 20인 알킬기를 가지는 알킬 (메타)아크릴레이트 일 수 있으며, 그 예로는 메틸 (메타)아크릴레이트, 에틸 (메타)아크릴레이트, n-프로필 (메타)아크릴레이트, 이소프로필 (메타)아크릴레이트, n-부틸 (메타)아크릴레이트, t-부틸 (메타)아크릴레이트, 이소부틸 (메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실 (메타)아크릴레이트, 2-에틸부틸 (메타)아크릴레이트, 펜틸 (메타)아크릴레이트,

헥실 (메타)아크릴레이트, 시클로헥실 (메타)아크릴레이트, n-옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소옥틸 (메타)아크릴레이트, 이소노닐 (메타)아크릴레이트, 데실 (메타)아크릴레이트, 도데실 (메타)아크릴레이트, 트리데실 (메타)아크릴레이트, 테트라데실 (메타)아크릴레이트, 옥타데실 (메타)아크릴레이트 또는 이소보닐 (메타)아크릴레이트 등이 예시될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [32] 상기 가교성 관능기를 가지는 단량체는 아크릴 중합체를 형성하는 다른 화합물과 중합되어 상기 중합체에 가교성 관능기를 제공할 수 있는 것이라면, 특별한 제한 없이 선택될 수 있다.
- [33] 상기에서 가교성 관능기는, 예를 들면, 약 50°C 내지 300°C의 범위 내의 온도에서 후술하는 다관능성 가교제와 가교 반응을 일으킬 수 있는 것이라면, 제한 없이 선택될 수 있다.
- [34] 하나의 예시에서, 가교성 관능기를 가지는 단량체의 가교성 관능기는 히드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 에폭시기, 아민기 또는 카르복시기 등 일 수 있다.
- [35] 아크릴 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 상기 가교성 관능기를 가지는 단량체는 다양하게 공지되어 있으며, 본 출원에서는 목적하는 유리전이온도나 후술하는 가교제와의 반응성을 고려하여 상기 단량체 중 적절한 종류가 선택되어 사용될 수 있다.
- [36] 예를 들면, 히드록시기를 포함하는 단량체로는 2-히드록시에틸 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메타)아크릴레이트, 4-히드록시부틸 (메타)아크릴레이트, 6-히드록시헥실 (메타)아크릴레이트 또는 8-히드록시옥틸 (메타)아크릴레이트 등과 같은 히드록시알킬 (메타)아크릴레이트; 히드록시 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴레이트 또는 히드록시폴리프로필렌글리콜 (메타)아크릴레이트 등과 같은 히드록시폴리알킬렌글리콜 (메타)아크릴레이트; 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [37] 또한, 카르복시기를 포함하는 단량체로는 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴로일옥시 아세트산, 3-(메타)아크릴로일옥시 프로필산, 4-(메타)아크릴로일옥시 부틸산, 아크릴산 이중체, 이타콘산, 말레산 또는 말레산 무수물 등이 예시될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [38] 아민기를 포함하는 단량체의 일례는, 2-아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필 (메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노프로필 (메타)아크릴레이트 등이 있을 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [39] 아크릴 중합체에서 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물 중합 단위(A)와 가교성 관능기를 가지는 단량체 중합 단위(B)의 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 언급한 중합체의 유리전이온도나 가교 효율 등을 고려하여 선택될 수 있다. 하나의 예시에서 상기 아크릴 중합체는, 상기 (메타)아크릴산

에스테르 화합물 30 내지 95 중량부의 중합 단위와 상기 가교성 관능기를 가지는 단량체 0.1 내지 30 중량부의 중합 단위를 포함할 수 있다.

- [40] 상기 아크릴 중합체는, 유리전이온도의 조절, 가교 효율 등을 조절하거나, 전해액에 대한 내성이나 집전체에 대한 박리력의 우수성을 확보하기 위하여 필요하다면, 임의의 공단량체의 중합 단위(C)를 추가로 포함할 수 있다. 이러한 공단량체의 종류나 그 비율은 특별히 제한되지 않고, 공지의 성분 중에서 적절하게 선택될 수 있다.
- [41] 다른 임의의 공단량체는 예를 들면, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체, 알콕시 실란기를 포함하는 단량체 또는 알킬렌옥시드기를 포함하는 단량체 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [42] 구체적으로, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체는 예를 들면, 아민기, 이민기, 아미드기, 니트로기, 아조기, 이미드기 또는 아지드기 등의 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 일 수 있다.
- [43] 상기 아민기를 포함하는 단량체는, 예를 들면 2-아미노에틸 (메타)아크릴레이트, 3-아미노프로필 (메타)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노에틸 (메타)아크릴레이트 또는 N,N-디메틸아미노프로필 (메타)아크릴레이트 등이 있을 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [44] 상기 아미드기를 포함하는 단량체는, 예를 들면 N,N-디메틸 (메타)아크릴아미드, N-부톡시 메틸 (메타)아크릴아미드, N-메틸 (메타)아크릴아미드, N-비닐 피롤리돈 또는 N-비닐 카프로락탐 등이 있을 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [45] 한편, 상기 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체에서, 후술하는 기타 공단량체의 일레인 (메타)아크릴로니트릴은 제외하는 것으로 이해될 수 있다. 예를 들면, 상기 질소 함유 관능기에서 니트릴기는 제외되는 것으로 이해될 수 있다.
- [46] 구체적으로, 알콕시 실란기를 포함하는 단량체는 비닐 알콕시실란, 알릴 알콕시 실란, (메타)아크릴옥시알킬 알콕시실란 또는 비닐아크릴옥시실란 등이 예시될 수 있다. 또한, 상기 (메타)아크릴옥시알킬 알콕시실란은, 예를 들면, 3-(메타)아크릴옥시프로필 메틸디메톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필 메틸디에톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필 트리메톡시실란, 3-(메타)아크릴옥시프로필 트리에톡시실란, (메타)아크릴옥시메틸 트리에톡시실란 또는 (메타)아크릴옥시메틸 트리스(트리메틸실록시)실란 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [47] 구체적으로, 알킬렌옥시드기를 포함하는 단량체는 알콕시 알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르, 알콕시 디알킬렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 또는 알콕시 폴리에틸렌글리콜 (메타)아크릴산 에스테르 등이 예시될 수 있다.
- [48] 보다 구체적으로, 본 출원에 따른 아크릴 중합체는 상기 공단량체 중 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합

단위를 포함할 수 있다. 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체는, 겔 함량이 높고, 스웰링 지수(swelling index)가 낮아, 이를 포함하는 활성층은 전해액에 대한 내성이 우수하고, 집전체에 대한 박리력이 뛰어날 수 있다.

- [49] 하나의 예시에서, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체는 겔 함량이 80% 내지 100% 또는 85% 내지 95%의 범위일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체의 겔 함량은, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체의 가교도에 따른 전해액에 대한 내성을 판단할 수 있는 파라미터로써, 본 출원의 아크릴 중합체 100 중량부 및 상기 아크릴 중합체 100 중량부 대비 다관능성 가교제 1 내지 3 중량부를 포함하는 시료를 전해액에 침지하기 전과 침지 및 건조한 후의 질량 변화로 측정할 수 있다.
- [50] 또한, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체의 스웰링 지수(Swelling index)는, 예를 들면 1.0 내지 10.0 또는 1.0 내지 7.0의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 스웰링 지수(Swelling index)는 전술한 바와 같이, 아크릴 중합체의 전해액에 대한 팽윤도를 나타내는 파라미터로써, 가교된 아크릴 중합체의 무게 대비 전해액에 스웰링(Swelling) 후 아크릴 중합체의 질량 변화율로 측정할 수 있다.
- [51] 또한, 상기 기타 공단량체는, 예를 들면, (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 제외한 비닐계 단량체 일 수 있다. 즉, 본 출원의 아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 제외한 비닐계 단량체의 중합 단위를 더 포함하는 것일 수 있다. 이러한 단량체의 종류나 그 비율은 특별히 제한되지 않고, 공지의 성분 중에서 적절하게 선택될 수 있다.
- [52] 상기 (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 제외한 비닐계 단량체는, 예를 들면, (메타)아크릴로니트릴, 또는 스티렌이나 메틸스티렌 등의 스티렌계 단량체 등이 예시될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [53] 상기 기타 공단량체의 중합 단위(C)는 0 내지 70 중량부, 0.1 내지 50 중량부, 0.1 내지 40 중량부, 0.1 내지 30 중량부 또는 0.1 내지 20 중량부의 중합 단위로 아크릴 중합체에 포함될 수 있다.
- [54] 하나의 예시에서, 상기 공단량체 중 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위가 0.1 내지 20 중량부의 범위로 아크릴 중합체에 포함되는 경우, 전해액에 대한 우수한 내성 및 집전체에 대한 뛰어난 박리력을 확보할 수 있다.
- [55] 본 출원의 아크릴 중합체는 다양한 방식으로 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 중합체는, 상기 기술한 단량체 중에서 필요한 단량체를 선택하고, 선택된 단량체를 목적하는 비율로 배합한 단량체의 혼합물을 용액 중합(Solution polymerization), 괴상 중합(Bulk polymerization), 현탁 중합(suspension

- polymerization) 또는 유화 중합(emulsion polymerization) 방식 등의 방식에 적용하여 제조할 수 있으나, 적절하게는 용액 중합에 의해 제조되는 것이 유리할 수 있다. 용액 중합을 통해 중합체를 제조하는 방식은 특별히 제한되지 않는다.
- [56] 하나의 예시에서, 용액 중합에 의해 아크릴 중합체를 제조하는 경우, 아크릴 중합체의 입경을 10 nm 이하의 범위로 조절할 수 있고, 이를 통해, 활성층의 집전체에 대한 박리력을 증대시킬 수 있다.
- [57] 즉, 본 출원에 따른 아크릴 중합체는 10 nm 이하의 입경을 가지는 것일 수 있다. 통상적으로, 유화 중합 방식 등에 의해 제조되는 아크릴 중합체는 수백 nm의 입경, 예를 들면 100 nm 내지 900 nm의 입경을 가진 상태로 활성층에 포함되어, 활성층의 집전체에 대한 박리력이 용액 중합에 의해 제조되어 입경이 10 nm 이하인 아크릴 중합체에 비해 낮을 수 있다.
- [58] 상기 아크릴 중합체의 입경은, 예를 들면 dynamic light scattering (DLS) 장비를 이용하여 측정될 수 있다.
- [59] 본 출원의 활성층은 아크릴 중합체와 함께 다관능성 가교제를 포함할 수 있고, 상기 다관능성 가교제는 활성층 내에서 상기 아크릴 중합체를 가교시키고 있을 수 있다.
- [60] 본 출원에서 용어 다관능성 가교제는, 상기 아크릴 중합체의 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 한 분자 내에 2개 이상 포함하는 2관능 이상의 다관능 화합물, 예를 들면, 관능기를 한 분자 내에 2 내지 6개 포함하는 다관능 화합물을 의미할 수 있다. 상기 한 분자 내에 포함되어 있는 2개 이상의 관능기는 동일하거나 서로 다른 종의 관능기일 수 있다.
- [61] 본 출원에서 다관능성 가교제는, 상기 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기로서, 알콕시 실란기, 카르복시기, 산 무수물기, 비닐에테르기, 아민기, 카르보닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리디닐기, 카르보다이미드기 또는 옥사졸린기 등의 관능기를 1종 이상, 예를 들면, 1 내지 2종 포함하는 화합물을 사용할 수 있다.
- [62] 즉, 본 출원의 다관능성 가교제는 알콕시 실란기, 카르복시기, 산 무수물기, 비닐에테르기, 아민기, 카르보닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리디닐기, 카르보다이미드기 및 옥사졸린기 중 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함하는 2관능 이상의 다관능 화합물인 2차 전지용 양극일 수 있다.
- [63] 하나의 예시에서, 상기 카르복시기를 포함하는 다관능성 가교제로는, 예를 들면, o-프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 1,4-디메틸테레프탈산, 1,3-디메틸이소프탈산, 5-설폰-1,3-디메틸이소프탈산, 4,4'-비페닐디카르복실산, 1,4-나프탈렌디카르복실산, 2,6-나프탈렌디카르복실산, 노르보르넨디카르복실산, 디페닐메탄-4,4'-디카르복실산 또는 페닐인단디카르복실산 등의 방향족 디카르복실산류; 무수 프탈산, 1,8-나프탈렌디카르복실산 무수물 또는 2,3-나프탈렌디카르복실산 무수물 등의 방향족 디카르복실산 무수물류; 헥사히드로프탈산 등의 지환족

디카르복실산류; 헥사히드로 무수 프탈산, 3-메틸-헥사히드로 무수 프탈산, 4-메틸-헥사히드로 무수프탈산 또는 1,2-시클로헥산디카르복실산 무수물 등의 지환족 디카르복실산 무수물류; 옥살산, 말론산, 숙신산, 아디프산, 세바스산, 아젤라산, 수베르산, 말레산, 클로로말레산, 푸마르산, 도데칸이산, 피멜산, 시트라콘산, 글루타르산 또는 이타콘산 등의 지방족 디카르복실산류 등이 있을 수 있다.

[64] 하나의 예시에서, 상기 산 무수물기를 포함하는 다관능성 가교제는 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카르복실산 2무수물, 비페닐테트라카르복실산 2무수물, 옥시디프탈산 2무수물, 디페닐설폰테트라카르복실산 2무수물, 디페닐설피드테트라카르복실산 2무수물, 부탄테트라카르복실산 2무수물, 페릴렌테트라카르복실산 2무수물 또는 나프탈렌테트라카르복실산 2무수물 동일 수 있다.

[65] 하나의 예시에서, 상기 비닐에테르기를 포함하는 다관능성 가교제는 에틸렌글리콜디비닐에테르, 디에틸렌글리콜디비닐에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 테트라에틸렌글리콜디비닐에테르, 펜타에리트리톨디비닐에테르, 프로필렌글리콜디비닐에테르, 디프로필렌글리콜디비닐에테르, 트리프로필렌글리콜디비닐에테르, 네오펜틸글리콜디비닐에테르, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 1,6-헥산디올디비닐에테르, 글리세린디비닐에테르, 트리메틸올프로판디비닐에테르, 1,4-디히드록시시클로헥산디비닐에테르, 1,4-디히드록시메틸시클로헥산디비닐에테르, 하이드로퀴논디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 변성 하이드로퀴논디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 변성 레조르신디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 변성 비스페놀A 디비닐에테르, 에틸렌옥사이드 변성 비스페놀S 디비닐에테르, 글리세린트리비닐에테르, 소르비톨테트라비닐에테르, 트리메틸올프로판트리비닐에테르, 펜타에리트리톨트리비닐에테르, 펜타에리트리톨테트라비닐에테르, 디펜타에리트리톨헥사비닐에테르, 디펜타에리트리톨폴리비닐에테르, 디트리메틸올프로판테트라비닐에테르 또는 디트리메틸올프로판폴리비닐에테르 등 일 수 있다.

[66] 하나의 예시에서, 상기 아민기를 포함하는 다관능성 가교제는 에틸렌디아민 또는 헥사메틸렌디아민 등의 지방족 디아민류; 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실메탄, 4,4'-디아미노-3,3'-디메틸디시클로헥실, 디아미노시클로헥산 또는 이소포론디아민 등의 지환족 디아민류; 또는 크실렌디아민 등의 방향족 디아민류 등 일 수 있다.

[67] 하나의 예시에서, 상기 이소시아네이트기를 포함하는 다관능성 가교제는 1,3-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐다이소시아네이트, 1,4-페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트,

2,4-톨릴렌다이소시아네이트, 2,6-톨릴렌다이소시아네이트,
 4,4'-톨루이딘다이소시아네이트, 2,4,6-트리아소시아네이트톨루엔,
 1,3,5-트리아소시아네이트벤젠, 디아니시딘다이소시아네이트,
 4,4'-디페닐에테르다이소시아네이트, 4,4',4''-트리페닐메탄트리아소시아네이트
 또는 크실릴렌다이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트;
 트리메틸렌다이소시아네이트, 테트라메틸렌다이소시아네이트,
 헥사메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트
 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이소시아네이트,
 1,3-부틸렌다이소시아네이트, 도데카메틸렌다이소시아네이트 또는
 2,4,4'-트라메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 지방족 폴리이소시아네이트;
 ω,ω -다이소시아네이트-1,3-디메틸벤젠, ω,ω' -다이소시아네이트-1,4-디메틸벤젠,
 ω,ω' -다이소시아네이트-1,4-디에틸벤젠,
 1,4-테트라메틸크실릴렌다이소시아네이트,
 1,3-테트라메틸크실렌다이소시아네이트 등의 방향족 폴리이소시아네이트; 또는
 3-이소시아네이트메틸-3,5,5-트리메틸시클로헥실이소시아네이트,
 1,3-시클로펜탄다이소시아네이트, 1,3-시클로헥산다이소시아네이트,
 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 메틸-2,4-시클로헥산다이소시아네이트,
 메틸-2,6-시클로헥산다이소시아네이트,
 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 또는
 1,4-비스(이소시아네이트메틸)시클로헥산 등의 지환족 폴리이소시아네이트
 등이나, 상기 중 하나 이상의 폴리이소시아네이트와 폴리올의 반응물 등 일 수
 있다.

[68] 본 출원에서 상기 다관능성 가교제의 구체적인 종류는 아크릴 중합체에
 포함되어 있는 가교성 관능기의 종류에 따라 정해질 수 있다. 예를 들면, 가교성
 관능기가 글리시딜기 일 경우, 카르복실기, 산 무수물기, 비닐에테르기 또는
 아민기 등을 포함하는 다관능성 가교제가 선택될 수 있으며, 가교성 관능기가
 히드록시기일 경우, 이소시아네이트기 등을 포함하는 다관능성 가교제가
 선택될 수 있으며, 가교성 관능기가 카르복시기 일 경우, 글리시딜기,
 아지리디닐기, 카르보다이미드기 또는 옥시졸린기 등을 포함하는 다관능성
 가교제가 선택될 수 있다.

[69] 다른 예시에서, 아크릴 중합체가 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합
 단위를 포함하는 경우, 다관능성 가교제의 구체적인 종류 달라질 수 있다.
 구체적으로, 가교성 관능기가 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위에
 포함된 알콕시 실란기일 경우, 알콕시 실란기를 포함하는 다관능성 가교제가
 선택될 수 있으며, 가교성 관능기가 글리시딜기 일 경우, 카르복실기, 산
 무수물기, 비닐에테르기 또는 아민기 등을 포함하는 다관능성 가교제가 선택될
 수 있으며, 가교성 관능기가 히드록시기일 경우, 이소시아네이트기 등을
 포함하는 다관능성 가교제가 선택될 수 있다.

- [70] 상기 다관능성 가교제는 예를 들면, 상기 아크릴 중합체 100 중량부 대비 0.1 내지 20 중량부의 비율로 활성층에 포함될 수 있다. 이러한 비율은 활성층이 적절한 박리력을 나타내고, 활물질 등의 보유능 등의 다른 특성도 적합하게 유지되는 것에 유리할 수 있다.
- [71] 활성층은, 상기 기술한 성분 이외에 공지의 다른 성분들을 추가로 포함할 수 있다. 상기 추가 성분으로는, 도전제나 양극 활물질 등이 예시될 수 있다. 본 출원에서는 특히 활성층에 포함되는 상기 도전제나 양극 활물질의 양을 상대적으로 높게 설정하면서도 전술한 바와 같이 집전체와 높은 박리력을 나타낼 수 있어서, 전지의 고용량화, 고출력화 및 장기 사이클 특성에 있어서 유리하다.
- [72] 양극 활물질 및 도전제로는 공지의 물질이 선택될 수 있다.
- [73] 하나의 예시에서, 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x=0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x=0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.01 \sim 0.6$ 임) 등과 같은 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 또는 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있고, 구체적인 예시에서, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 일 수 있다.
- [74] 양극 활물질의 비율은, 목적하는 전지의 성능 등을 고려하여 선택될 수 있고, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 활성층 100 중량부 대비 80 내지 99.5 중량부, 85 내지 99.5 중량부, 90 내지 99.5 중량부 또는 95 내지 99.5 중량부의 비율로 활성층에 포함될 수 있다.
- [75] 도전제로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 패널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 또는 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄 또는 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연 또는 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [76] 도전제의 비율은, 목적하는 전지의 성능 등을 고려하여 선택될 수 있고, 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 상기 활성층 100 중량부 대비 0.1 내지 10 중량부의 비율로 활성층에 포함될 수 있다.
- [77] 또한, 본 출원에서 활성층은 아크릴 중합체와 더불어 전극에 대한 결합력 및 도전제, 활물질 등에 대한 분산성을 확보하기 위해 바인더의 역할을 하는 불소계 폴리머를 포함할 수 있다. 불소계 폴리머는 활성층 100 중량부 대비 0 내지 10

- 중량부의 비율로 활성층에 포함될 수 있다.
- [78] 더욱이, 활성층은 상기 성분 이외에 공지의 다양한 첨가제를 필요에 따라 적절하게 포함할 수 있다.
- [79] 활성층의 두께는, 목적하는 성능을 고려하여 적절하게 선택될 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 활성층은 약 30 μm 내지 200 μm 의 범위 내의 두께를 가질 수 있다.
- [80] 본 출원에서 집전체는 양극의 제조에서 일반적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한 없이 선택될 수 있다. 집전체는, 예를 들면, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄 등이 사용될 수 있고, 필요하다면, 상기 스테인레스 스틸 등의 표면에는 카본, 니켈, 티탄 또는 은 등을 사용한 표면처리가 수행되어 있을 수도 있다.
- [81] 필요하다면, 본 출원의 집전체의 표면에는 미세한 요철 등이 형성되어 있을 수 있고, 이러한 요철은, 활성층과의 접착력의 개선에 도움이 될 수 있다. 본 출원의 집전체 표면을 조면화 처리할 경우에 그 방식은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 기계적 연마법, 전해연마 법 또는 화학 연마법 등의 공지의 방식이 적용될 수 있다.
- [82] 집전체는, 예를 들면, 필름, 시트, 호일(foil), 네트(net), 다공질체, 발포체 또는 부식포체 등의 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [83] 집전체의 두께는 특별히 제한되지 않고, 양극의 기계적 강도, 생산성이나 전지의 용량 등을 고려하여 적절 범위로 설정할 수 있다.
- [84] 본 출원은 또한 양극의 제조방법, 예를 들면, 상기 기술한 양극의 제조 방법에 대한 것이다. 본 출원에 따르면, 집전체에 대하여 우수한 밀착성을 보이면서, 전해액에 대한 내성이 좋고, 도전재나 양극 활물질의 분산성과 보유능이 우수한 활성층을 포함하는 양극이 제조될 수 있다.
- [85] 상기 방법은, 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물의 층이 집전체 상에 형성되어 있는 상태에서 상기 아크릴 중합체를 가교시키는 과정을 포함할 수 있다. 이와 같이 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물의 층을 집전체 상에 도포 등의 방식으로 형성한 후에, 전극 건조 공정에서 상기 아크릴 중합체를 가교시킴으로써 가교를 위한 추가적인 공정 없이도 집전체에 대한 밀착성 등을 포함하는 물성이 우수한 활성층을 형성할 수 있다.
- [86] 본 출원에서 용어 「활성층용 조성물의 층」은, 집전체 상에 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물이 도포되어 층을 형성한 상태를 의미하는 것으로서, 활성층용 조성물에 포함되어 있는 아크릴 중합체가 가교제에 의해 가교되기 전 상태를 의미할 수 있다. 또한, 본 출원에서 용어 「활성층」은, 집전체상에 형성되어 있는 활성층용 조성물의 층에 포함되어 있는 아크릴 중합체가 가교제에 의해 가교된 상태로 집전체상에 형성되어 있는 상태를 의미할 수 있다.
- [87] 활성층용 조성물은 활성층의 형성에 필요한 성분, 예를 들면, 상기 아크릴 중합체와 그를 가교시키는 다관능성 가교제, 필요한 경우에 도전재나 양극

활물질을 포함한 다른 첨가제를 혼합하여 제조할 수 있고, 이러한 조성물은, 예를 들면 페이스트 형태로 제조될 수 있다.

- [88] 상기에서 활성층에 포함된 아크릴 중합체로는 상기 양극에 대한 설명 항목에서 언급한 것을 사용할 수 있고, 기술한 바와 같이 용액 중합(Solution polymerization) 등의 제조방법에 의해 제조된 것을 사용할 수 있다.
- [89] 하나의 예시에서, 아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 가교성 관능기를 포함하는 단량체 및 용매를 포함하는 혼합물을 이용한 용액 중합법에 의해 제조되는 것일 수 있다.
- [90] 또한, 상기 혼합물에는 기타 공단량체, 예를 들면 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체를 더 포함할 수 있다.
- [91] 상기 아크릴 중합체의 용액 중합법에 이용되는 용매는, 공지된 모든 유기 용매가 제한 없이 이용될 수 있다. 하나의 예시에서, 상기 용매는 N-메틸피롤리돈 등이 예시될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [92] 상기와 같이 용액 중합법에 의해 아크릴 중합체를 제조하는 경우, 10 nm 이하의 입경을 가지는 아크릴 중합체가 제조될 수 있다. 또한, 상기 아크릴 중합체를 활성층 내에 포함시키는 경우, 활성층의 집전체에 대한 박리력의 우수성을 달성할 수 있다.
- [93] 상기 활성층에 포함되는 다관능성 가교제, 양극 활물질 또는 도전제 등의 종류는 특별한 제한 없이, 상기 양극에 대한 설명에서 언급한 물질을 선택할 수 있다.
- [94] 활성층용 조성물은 용매를 추가로 포함할 수 있다. 용매의 종류는 목적하는 성능 등을 고려하여 적절히 설정할 수 있으며, 예를 들면, N-메틸피롤리돈, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 디메틸술폭시드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로퓨란 유도체, 프로피온산 메틸 또는 프로피온산 에틸 등의 유기용매가 사용될 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [95] 활성층용 조성물에 포함되는 각 성분의 중량 비율은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 상기 양극에 대한 설명 부분에서 언급한 비율을 고려하여 적절히 선택될 수 있으며, 용매의 비율도 목적하는 코팅성 등을 고려하여 선택될 수 있다.
- [96] 상기 활성층용 조성물의 층을 집전체 상에 형성하는 방식은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 공지된 도포 방식을 적용하여 형성할 수 있다.
- [97] 본 출원의 양극의 제조방법에서는, 상기와 같은 활성층용 조성물을 집전체 상에 형성한 상태에서 상기 다관능성 가교제에 의한 아크릴 중합체의 가교를

진행시켜 활성층을 형성할 수 있다.

- [98] 아크릴 중합체의 가교 조건은 특별한 제한이 없으며, 예를 들면, 상기 가교 반응이 진행될 수 있을 정도의 온도에서 활성층용 조성물의 층을 유지하는 방식이 사용될 수 있다. 가교제의 종류나 가교성 관능기의 종류에 따라서 가교가 수행될 수 있는 온도는 공지이다. 예를 들면, 상기 가교는 50°C 내지 300°C 또는 70°C 내지 300°C의 범위 내의 온도에서 수행될 수 있다.
- [99] 예를 들면, 상기 활성층용 조성물을 집전체 상에 도포하여 층을 형성하고, 필요한 경우에 건조 공정 등을 거친 후에 가교 반응을 수행하여 활성층을 형성할 수 있다.
- [100] 본 출원에서 상기 활성층용 조성물을 집전체에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들면, 바 코팅법, 스크린 코팅법, 닥터 블레이드법, 딥 법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법 또는 압출법 등을 포함한 공지의 도포 방식이 적용될 수 있다.
- [101] 본 출원의 상기 활성층용 조성물의 집전체 상의 도포량은 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들면, 최종적으로 목적하는 두께의 활성층이 형성될 수 있는 범위에서 조절될 수 있다.
- [102] 본 출원의 제조방법에서는, 상기 활성층의 형성 공정 전 또는 후에 양극의 제조를 위해 요구되는 공지의 공정, 예를 들면, 압연이나 건조 공정 등이 필요에 따라서 수행될 수 있다.
- [103] 본 출원은 또한 상기 양극을 포함하는 2차 전지, 예를 들면, 리튬 2차 전지에 대한 것이다. 상기 전지의 구체적인 구조, 상기 양극을 제외한 다른 구성은 특별히 제한되지 않고, 2차 전지 등에 대하여 공지된 다양한 구성이 제한 없이 선택되어 사용될 수 있다.
- [104] 이하, 본 출원에 따른 실시예 및 본 출원에 따르지 않는 비교예를 통하여 상기 내용을 구체적으로 설명하겠지만, 본 출원의 범위가 하기 실시예 등에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 실시예 및 비교예에서 제시되는 물성은 하기의 방식으로 평가하였다.

[105]

[106] **[1. 수지의 전환율 측정방법]**

[107] (1) 분석 기기

[108] 가스크로마토그래피(Gas chromatography, PerkinElmer)

[109] (2) 분석 조건

[110] 용매 : 테트라하이드로퓨란

[111] 초기온도 : 50°C에서 3분, 램프(Ramp) : 50°C에서 200°C까지 30°C/min

[112] 주입 부피(Injection volume) : 0.5 μ l

[113] (3) 분석 절차

[114] 반응물을 20mg/mL의 농도로 용매에 희석하고 가스크로마토그래피를 측정한다. N-메틸피롤리돈 피크 대비 모노머 피크 크기의 비율의 변화로

전환율을 계산한다.

[115] $\text{전환율}(\%) = (A_{ini} - A_{fin}) / A_{ini} \times 100$

[116] A_{ini} : 반응 개시시의 모노머 피크의 N-메틸피롤리돈 피크 대비 면적 상대비

[117] A_{fin} : 반응 종료시의 모노머 피크의 N-메틸피롤리돈 피크 대비 면적 상대비

[118]

[119] **[2. 수지의 분자량 평가]**

[120] 중량평균 분자량(M_w) 및 분자량 분포(PDI)는 GPC를 사용하여 이하의 조건으로 측정하였으며, 검량선의 제작에는 Agilent system의 표준 폴리스티렌을 사용하여 측정 결과를 환산하였다.

[121] < 측정 조건 >

[122] 측정기 : Agilent GPC(Agilent 1200 series, U.S.)

[123] 컬럼 : PL Mixed B 2개 연결

[124] 컬럼 온도 : 40°C

[125] 용리액 : 테트라하이드로퓨란

[126] 유속 : 1.0 mL/min

[127] 농도 : ~1mg/mL (100 μ L 주입)

[128]

[129] **[3. 양극 페이스트 믹싱법]**

[130] 교반 용기에 아크릴 중합체 용액과 도전제 및 활물질을 투입하여, 공전/자전 1500/1500rpm으로 3분간 교반한다. 페이스트의 상태를 육안으로 확인 한 후, 코팅이 가능한 점도가 되도록 N-메틸피롤리돈을 소량씩 투입하고, 1분씩 교반하기를 반복한다. 코팅이 가능한 점도가 되었을 때, 다관능성 가교제를 투입하고 1 분간 추가 교반 한다.

[131]

[132] **[4. 양극 활성층의 형성]**

[133] 콤팩트 코터를 이용하여 알루미늄 집전체 호일 위에 양극 페이스트를 도포한다. 코팅의 속도와 코터 슬릿의 갭을 조절하여 코팅 두께를 조절한다. 코팅된 양극을 100°C 내지 150°C 오븐에서 30분간 건조한다. 적당한 크기로 양극을 재단한 후 롤프레스로 눌러 원하는 공극률에 도달할 때까지 압연을 반복한다. 압연이 완료된 전극은 필요에 따라 100°C 내지 150°C 진공 오븐에서 12시간 동안 추가 건조를 실시한다.

[134]

[135] **[5. 수지의 용액 침지 후 질량 감소율 평가 방식]**

[136] 상온의 온도에서 에틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/에틸메틸 카보네이트 3/4/3의 부피비의 혼합액 100g에 경화된 아크릴 중합체 약 0.5g을 400mesh 철망에 담아 침지한다. 48시간 동안 침지 한 후 잔류 중합체를 150°C 오븐에서 30분간 건조하여 무게를 측정한다.

[137] $\text{질량 감소율}(\%) = (\text{침지 전 중합체 질량} - \text{침지 후 중합체 질량}) / (\text{침지 전 중합체}$

질량) x 100

[138] 질량 감소율이 낮을수록 전해액에 대한 내성이 우수한 것으로 파악하였다.

[139]

[140] **[6. 겔 함량의 측정, 질량 감소율 및 스웰링 지수(Swelling index)의 계산]**

[141] 제조된 아크릴 중합체 100 중량부 대비 가교제 1 중량부 내지 3 중량부를 포함하는 시료를 혼합한 후, 20 μ m 두께로 코팅하고, 130°C의 오븐에서 1시간 동안 진공 건조하여 필름 제조 후에, 0.3g을 스테인리스 200메쉬 철망에 놓고, 100mL의 에틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/에틸메틸 카보네이트 3/4/3 부피비의 혼합액에 침적하여 스웰링(Swelling)시킨 다음, 상온에서 48시간 동안 보관하였다. 이어서, 불용해분을 분리하고, 이를 150°C의 오븐에서 30분 동안 건조하여 질량을 측정하였다. 그 후, 상기 각 질량의 측정 결과를 일반식 1에 대입하여 겔 함량(%)을 측정하였다.

[142] [일반식 1]

[143] 겔 함량(%) = [(g-m)/a] x 100

[144] g: 메쉬의 무게(g) + 건조 후 시료(가교)의 무게(g)

[145] m: 메쉬의 무게(g)

[146] a: 시료(가교+미가교)의 초기 무게(g)

[147]

[148] 전해액에 대한 스웰링 지수(Swelling index)는 겔 함량 측정 시 스웰링(Swelling)된 시료가 담겨있는 스테인리스 200메쉬 철망을 건져 5분 정도 상온에서 방치한 후, 철망 겉면의 전해액을 닦아내고, 이의 무게를 측정하여 건조 후 겔 무게 대비 스웰링(Swelling)된 무게의 비를 계산하고, 일반식 2에 대입하여 스웰링 지수(Swelling index)를 계산하였다.

[149] [일반식 2]

[150] 스웰링 지수(Swelling index) = (s-m)/(g-m)

[151] g: 메쉬의 무게(g) + 건조 후 시료(가교)의 무게(g)

[152] m: 메쉬의 무게(g)

[153] s: 스웰링(Swelling)된 시료(가교)의 무게(g)

[154] 겔 함량(%)이 높고, 스웰링 지수(Swelling index)가 낮을수록 전해액에 대한 내성이 우수한 것으로 파악하였다.

[155]

[156]

[157] **[7. 전극 두께 변화율의 측정 방식]**

[158] 에틸 카보네이트/디메틸 카보네이트/에틸메틸 카보네이트 3/4/3 부피비의 혼합액 200g에 약 60 μ m 두께로 활성층이 형성된 15 x 150mm²의 크기로 재단된 전극 시료 3개를 침지시키고, 60°C의 오븐에서 48시간 동안 보관하였다. 침지 전에 미리 전극의 두께를 시료 당 10point씩 측정하여 평균하였다. 침지 이후에 표면의 용매를 종이 티슈로 가볍게 제거하고 두께를 바로 측정하였다. 침지

전후의 두께변화를 두께 변화율로 계산하였다.

[159] $\text{두께 변화율}(\%) = (\text{침지 전 전극 두께} - \text{침지 후 전극 두께}) / (\text{침지 전 전극 두께}) \times 100$

[160] 전극의 두께 변화율이 낮을수록 전해액에 대한 내성이 우수한 것으로 파악하였다.

[161]

[162] **[8. 박리력 평가 방식]**

[163] 26 x 76 x 1mm의 슬라이드 글라스에 양면 테이프를 붙인다. 3M 셀로판 테이프의 접착면이 위로 오게 양면테이프 위에 붙인다. 15 x 150mm²의 크기로 채단된 전극 시료를 셀로판 테이프의 접착면에 붙인 후 핸드 라미네이터(hand laminator)로 한 번 밀어낸다. 각 전극 샘플 당 3개의 시료를 준비하여 부착 후 바로 측정한다. 물성 분석기(Texture analyzer, TA)를 이용하여 180도, 0.3m/min의 조건에서 측정한다.

[164]

[165] **[수지 제조예 1] - 아크릴 중합체(A1)의 제조**

[166] **제조예 1-1. 아크릴 중합체(A1-1)의 제조**

[167] 부틸 아크릴레이트(BA), 아크릴로니트릴(AN), 히드록시부틸 아크릴레이트(HBA)를 60:30:10의 중량 비율로 혼합한 350g의 단량체 혼합액, N-메틸피롤리돈 150g을 1L 반응 플라스크에 투입한다. 상기 혼합물이 담긴 플라스크를 고무마개로 밀봉하고, 약 25°C에서 약 30분 동안 질소 퍼징 및 교반을 통해 용존 산소를 제거하였다. 반응조의 온도를 70°C까지 승온 후, 0.35g의 AIBN(azobisisobutyronitrile)을 N-메틸피롤리돈에 10%로 희석하여 산소가 제거된 상태에서 상기 혼합물에 투입하여 반응을 개시하였다. 부틸 아크릴레이트(BA)의 전화율이 90%이상에 도달하면 상기 반응 혼합물을 산소에 노출시키고, 적절한 용매에 희석하여 반응을 종결시킴으로써 입경이 10nm 이하인 아크릴 중합체(A1-1)를 제조하였다.

[168]

[169] **제조예 1-2 내지 1-3. 아크릴 중합체(A1-2, A1-3)의 제조**

[170] 중합시에 사용된 단량체 및 그 비율을 하기 [표 1]과 같이 조절한 것을 제외하고는 제조예 1-1의 경우와 동일하게 제조하였다.

[171]

[172] [Table 1]

		제조예 1-1(A1-1)	제조예 1-2(A1-2)	제조예 1-3(A1-3)	비교 제조예 1(B1)
모 노 머	BA	60	30	60	65
	EHA		30		
	HBA	10	10		
	HPMA			10	
	AN	30	30	30	35
Mw		120,000	150,000	89,000	100,000
BA : 부틸 아크릴레이트(Butyl acrylate)EHA : 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate)HBA : 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate)HPMA : 2-히드록시프로필 메타크릴레이트(2-Hydroxypropyl methacrylate)AN : 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)					

[173]

[174] [수지 제조예 2] - 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체(A2)의 제조

[175] 제조예 2-1. 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체(A2-1)의 제조

[176] 부틸 아크릴레이트(BA), 아크릴로니트릴(AN), 히드록시부틸

아크릴레이트(HBA) 및 2-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(DMAEA)를

55:30:10:5의 중량 비율로 혼합한 뒤, 고형분이 70%가 되도록

N-메틸피롤리돈(NMP)를 투입한다. 상기 혼합물이 담긴 플라스크를 고무마개로

밀봉하고, 약 25°C에서 약 30분 동안 질소 퍼징 및 교반을 하고, 버블링을 통해

용존 산소를 제거하였다. 그 후, V-59(2,2'-아조비스(2-메틸 부티로니트릴)를

N-메틸피롤리돈(NMP)에 10%로 희석하여 산소가 제거된 상태에서 상기

혼합물에 1,000ppm 투입하고, 70°C의 반응조에 담귀 합성하였다. 부틸

아크릴레이트(BA)의 전환율이 90%이상에 도달하면 상기 반응 혼합물을 산소에

노출시키고, 적절한 용매에 희석하여 반응을 종결시킴으로써, 질소 함유

관능기를 포함하고, 입경이 10 nm 이하인 아크릴 중합체(A2-1)을 제조하였다.

[177]

[178] 제조예 2-2 내지 2-4. 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체(A2-2, A2-3,

A2-4)의 제조

[179] 중합 시에 사용된 단량체 및 그 비율을 하기 표 2와 같이 조절한 것을

제외하고는 제조예 2-1의 경우와 동일한 방법으로 아크릴 중합체(A2-2, A2-3,

A2-4)를 제조하였다.

[180]

[181] [Table 2]

		제조예2-1(A2-1)	제조예2-2(A2-2)	제조예2-3(A2-3)	제조예2-4(A2-4)
모 노 머	BA	55	15		
	EHA		25	55	55
	AN	30	50	35	35
	HBA	10	5	10	10
	DMAEA	5	5		
	DMAA			5	
	NVP				5
Mw		90,000	120,000	11,000	100,000
		BA : 부틸 아크릴레이트(Butyl acrylate)EHA : 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate)AN : 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)HBA : 4-히드록시부틸 아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate)DMAEA : N,N-디메틸아미노에틸 아크릴레이트(N,N-Diethylaminoethylacrylate)DMAA : N,N-디메틸 아크릴아미드(N,N-dimethyl acrylamide)NVP : N-비닐피롤리돈(N-vinylpyrrolidone)			

[182]

[183] [수지 제조예 3] - 알콕시 실란기를 포함하는 아크릴 중합체(A3)의 제조

[184] 제조예 3-1. 알콕시 실란기를 포함하는 아크릴 중합체(A3-1)의 제조

[185] 부틸 아크릴레이트(BA), 아크릴로니트릴(AN), 히드록시부틸

아크릴레이트(HBA) 및 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란(AOPTMS)을

57:35:5:3의 중량 비율로 혼합한 뒤, 고형분이 70%가 되도록

N-메틸피롤리돈(NMP)를 투입한다. 상기 혼합물이 담긴 플라스크를 고무마개로

밀봉하고, 약 25°C에서 약 30분 동안 질소 퍼징 및 교반을 하고, 버블링을 통해

용존 산소를 제거하였다. 그 후, V-59(2,2'-아조비스(2-메틸 부티로니트릴)를

N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 10%로 희석하여 산소가 제거된 상태에서 상기

혼합물에 1,000ppm 투입하고, 70°C의 반응조에 담겨서 합성하였다. 부틸

아크릴레이트(BA)의 전환율이 90%이상에 도달하면 상기 반응 혼합물을 산소에

노출시키고, 적절한 용매에 희석하여 반응을 종결시킴으로써 알콕시 실란기를

포함하고, 입경이 10 nm 이하인 아크릴 중합체(A3-1)을 제조하였다.

[186]

[187] 제조예 3-2 및 3-3. 알콕시 실란기를 포함하는 아크릴 중합체(A3-2,A3-3)의 제조
 [188] 중합시에 사용된 단량체 및 그 비율을 하기 표 3과 같이 조절한 것을 제외하고는 제조예1의 경우와 동일한 방법으로 아크릴 중합체(A3-2,A3-3)를 제조하였다.

[189]

[190] [Table 3]

		제조예 3-1 (A3-1)	제조예 3-2 (A3-2)	제조예 3-3 (A3-3)
모 노 머	BA	57	25	60
	EHA		25	
	AN	35	47	35
	HBA	5		
	AOPTMS	3	3	5
Mw		120,000	130,000	150,000
BA : 부틸 아크릴레이트(Butyl acrylate)EHA : 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate)AN : 아크릴로니트릴(Acrylonitrile)HBA : 4-하이드록시부틸 아크릴레이트(4-Hydroxybutyl acrylate)AOPTMS : 3-아크릴옥시프로필 트리메톡시실란(3-Acryloxypropyl trimethoxysilane)				

[191]

[192]

[193] [수지 비교예]

[194] 비교 제조예 1. 비가교형 아크릴 중합체(B1)의 제조

[195] 중합시에 사용된 단량체 및 그 비율을 상기 표 1과 같이 조절한 것을 제외하고는 제조예 1의 경우와 동일하게 제조하여 가교성 관능기가 도입되지 않은 아크릴 중합체(B1)를 제조하였다.

[196]

[197] 비교 제조예 2 내지 3.

[198] 추가적인 비교예로는 PVDF계 바인더를 단독 사용(B2)하거나 유화중합으로 제조되고, 부분 가교된 intensity distribution의 Z-average가 670 nm인 입자 형태의 아크릴 중합체(B3)를 사용하였다.

[199]

[200] [실시예 1]

[201] 상기 제조예 1-1에 따라 제조된 아크릴 중합체(A1-1)를 용액에 침지한 후 질량 감소율을 측정하였다. 또한, 아크릴 중합체 (A1-1) 1.9 중량부, 도전제 2 중량부,

활물질 96 중량부 및 가교제 0.1 중량부가 포함된 양극 페이스트를 집전체에 도포하여, 전극을 제조한 후, 박리력 및 두께 변환율을 측정하였다. 아크릴 중합체(A1-1)의 질량감소율, 활성층의 전극에 대한 박리력 및 두께 변화율은 하기 표 4에 나타낸 바와 같다.

[202]

[203] [실시예 2 내지 8]

[204] 상기 제조예 1-1 내지 1-3에 따라 제조된 아크릴 중합체(A1-1,A1-2,A1-3)를 단독으로 또는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더와 혼용한 수지를 포함하며, 하기 표 4에 기재된 중량비율로 가교제, 도전재 및 활물질을 포함하는 양극 페이스트를 제조한 것 이외에 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 질량감소율, 활성층의 전극에 대한 박리력 및 두께 변환율을 측정하여 하기 표 4에 나타내었다.

[205] [Table 4]

	실시예 1	실시예 2	실시 예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
수지(중량부)	A1-1(1.9)	A1-2(2)	A1-3(2)	A1-1(0.95)PVDF(1.5)	A1-1(0.45)PVDF(1.5)	A1-1(2.85)	A1-1(1.43)PVDF(1.5)	A1-2(1.43)PVDF(1.5)
가교제(중량부)	TDI계(0.1)	TDI계(0.1)	TDI계(0.1)	TDI계(0.05)	TDI계(0.05)	TDI계(0.15)	TDI계(0.07)	TDI계(0.07)
도전재(중량부)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(3)	Denka black(3)	Denka black(3)
활물질(중량부)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(94)	LCO type(94)	LCO type(94)
수지의 질량감소율	16%	17%	17%	3%	<1%	-	-	-
전극박리력(gf)	240	170	210	130	90	260	160	130
전극두께변화율	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%

[206]

[207] · TDI계 가교제 : 톨루엔 디이소시아네이트/트리메틸올프로판 부가물(toluene diisocyanate/trimethylolpropane adduct)

[208] · PVDF : 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더

[209]

[210] [실시예 9]

[211] 제조예 2-1에 따른 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체 수지(A1) 0.29 중량부, 활물질(Li(NiMnCo)O₂ type의 활물질(HX9M 유미코어)) 94 중량부, 도전제(아세틸렌 블랙(Denka black)) 3 중량부, 불소계 바인더(polyvinylidene difluoride, PVDF) 2.7 중량부, 디이소시아네이트계 가교제(TDI) 0.01 중량부를 포함하는 혼합액을 제조한 후, N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가하여 코팅 고형분이 76%가 되도록 제조한 활성층용 조성물을 알루미늄 호일에 도포하여 2차 전지용 양극을 제조하였다. 실시예 9에 따른 2차 전지용 양극에 포함된 활성층의 집전체에 대한 접착력 및 전극의 두께 변화율을 측정한 값은 하기 표 5와 같다.

[212]

[213] [실시예 10 내지 16]

[214] 상기 제조예 2-1 내지 2-4에 따른 질소 함유 관능기를 포함하는 아크릴 중합체(A2-1, A2-2, A2-3, A2-4)를 사용하고, 하기 표 5에 기재된 중량 비율로, 가교제, 도전제, 불소계 폴리머 및 활물질을 포함하는 활성층용 조성물을 사용한 것 이외에 실시예 9와 동일한 방법으로 2차 전지용 양극을 제조하였다. 실시예 10 내지 16에 따른 2차 전지용 양극의 활성층의 집전체에 대한 접착력 및 전극의 두께 변화율을 측정하여 하기 표 5에 나타내었다.

[215]

[216] [Table 5]

	실시예 9	실시예1 0	실시예1 1	실시예1 2	실시예1 3	실시예1 4	실시예1 5	실시예1 6
활물질(중량부)	94	94	94	94	96	96	96	96
도전재(중량부)	3	3	3	3	2	2	2	2
PVDF	2.7	1.5	1.5	1.5	1	1.8	1	1
아크릴 중합체(중량부)	A2-1(0.29)	A2-1(1.46)	A2-2(1.495)	A2-3(1.46)	A2-1(0.97)	A2-2(0.19)	A2-3(0.97)	A2-4(0.97)
가교제(중량부)	TDI(0.01)	TDI(0.04)	TDI(0.04)	TDI(0.04)	TDI(0.03)	TDI(0.01)	TDI(0.03)	TDI(0.03)
전극 박리력(gf)	80	180	190	200	190	100	150	100
전극 두께 변화율	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%

[217]

[218] [실시예 17]

[219] 제조예 3-1에 따른 알콕시 실란기를 포함하는 아크릴 중합체 수지(A3-1) 0.297 중량부, 활물질(Li(NiMnCo)O₂ type의 활물질(HX9M 유미코어)) 94 중량부, 도전재(아세틸렌 블랙(Denka black)) 3 중량부, 불소계 바인더(polyvinylidene difluoride, PVDF) 2.7 중량부, 디이소시아네이트계 가교제(TDI) 0.0019 중량부 및 알콕시 실란계 가교제(TMS) 0.0011 중량부를 포함하는 혼합액을 제조한 후, N-메틸피롤리돈(NMP)을 첨가하여 코팅 고형분이 76%가 되도록 제조한 활성층용 조성물을 알루미늄 호일에 도포하여 2차 전지용 양극을 제조하였다. 실시예 17에 따른 2차 전지용 양극에 포함된 활성층의 집전체에 대한 접착력 및 전극의 두께 변화율을 측정한 값은 하기 표 6과 같다.

[220]

[221] [실시예 18 내지 실시예 23]

[222] 상기 제조예 3-1 내지 3-3에 따른 알콕시 실란기를 포함하는 아크릴 중합체 수지(A3-1, A3-2, A3-3)를 사용하고, 하기 표 6에 기재된 중량 비율로, 가교제, 도전재, 불소계 폴리머 및 활물질을 포함하는 활성층용 조성물을 사용한 것

이외에 실시예 17과 동일한 방법으로 2차 전지용 양극을 제조하였다. 실시예 18 내지 23에 따른 2차 전지용 양극의 활성층의 집전체에 대한 접착력 및 전극의 두께 변화율을 측정하여 하기 표 6에 나타내었다.

[223]

[224] [Table 6]

	실시예 17	실시예 18	실시예 19	실시예 20	실시예 21	실시예 22	실시예 23
활물질(중량부)	94	94	94	94	96	96	96
도전재(중량부)	3	3	3	3	2	2	2
PVDF	2.7	1.5	1.5	1.5	1	1	1.8
아크릴 중합체(중량부)	A3-1(0.2 97)	A3-1(1.4 95)	A3-2(1.4 95)	A3-3(1.4 95)	A3-1(0.9 9)	A3-2(0.9 9)	A3-3(0.1 98)
가교제(중량부)	TDI(0.0 019) 및 TMS(0.0 011)	TDI(0.0 03) 및 TMS(0.0 02)	TMS(0.0 05)	TMS(0.0 05)	TDI(0.0 06) 및 TMS(0.0 04)	TMS(0.0 1)	TMS(0.0 02)
전극 박리력(gf)	90	170	160	205	160	150	90
전극 두께 변화율	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%	<1%

[225]

[226] [비교예 1 내지 5]

[227] 상기 비교 제조예 1 내지 3에 따라 제조된 비가교형 아크릴 중합체(B1), 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더(B2) 및 670 nm 입경의 입자형 아크릴 중합체(B3)를 단독으로 또는 혼용한 수지를 사용하고, 하기 표 7에 기재된 중량비율로 도전재 및 활물질을 포함하는 양극 페이스트를 제조한 것 이외에 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하고 질량감소율, 활성층의 전극에 대한 박리력 및 두께 변화율을 측정하여 하기 표 7에 나타내었다.

[228]

[229] [Table 7]

	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
수지(중량부)	B1(2)	B2(2)	B3(2)	B2(3)	B2(1.5), B3(1.5)
가교제(미사용)	-	-	-	-	-
도전재(중량부)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(2)	Denka black(3)	Denka black(3)
활물질(중량부)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(96)	LCO type(94)	LCO type(94)
수지의 질량 감소율	>98%	<1%	22%	-	4%
전극 박리력(gf)	120	10	20	20	20
전극 두께 변화율	전극 탈리	<1%	1~2%	<1%	<1%
B1 : [표 1]의 비가교형 아크릴 중합체 B2 : PVDF B3 : 입경 670 nm의 입자형 아크릴 중합체					

[230]

[231] 상기 표 2와 표 7에 나타난 바와 같이, 실시예의 용액 중합법에 의해 제조된 가교형 아크릴 중합체는 20%이하의 낮은 질량 감소율을 나타내었으며, 가교하지 않은 수지(B1)는 대부분이 전해액 용액에 용해되어 전해액 내성이 없는 것으로 평가되었다. 위와 같이 측정된 질량 감소율이 전극 제조 이후 전해액 내성을 보장할 것인지 추가적으로 확인하기 위해 전극 두께 변화를 측정하였으며 상기 표 2 및 표 7에 나타난 바와 같이 두께 변화가 없이 전극 활성층이 잘 유지되어 있는 것을 확인할 수 있었다.

[232] 또한, 상기 표 2 내지 표 7에서 나타난 바와 같이, 실시예의 아크릴 중합체를 바인더(A1, A2, A3)로 단독 혹은 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더(B2)와 혼용으로 사용하였을 경우, 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더(B2) 혹은 유화 중합법으로 제조된 입자형의 아크릴 중합체(B3)에 비해 우수한 전극 박리력을 나타내었다. 비가교형 아크릴 바인더(B1)는 폴리비닐리덴 디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF) 바인더(B2)나 유화 중합법으로 제조된 입자형 아크릴 바인더(B3)에 비해서는 우수한 박리력을 나타내었으나, 본 출원의 가교형 아크릴 중합체(A1, A2, A3)의 박리력에 미치지지는 못하였다.

- [233] 추가적으로, 제조예 2 및 3에 따른 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체의 중합 단위 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 더 포함하는 아크릴 중합체(A2,A3)의 겔 함량(%) 및 스웰링 지수(Swelling index)를 평가하여 하기 표 8 및 9에 나타냈다. 하기 표 8 및 표 9에서와 같이, 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체(A2-1,A2-2,A2-3,A2-4)와 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 아크릴 중합체(A3-1, A3-2, A3-3)는 겔 함량(%)이 80% 이상이며, 1.0 내지 10 범위 내의 낮은 스웰링 지수를 나타내어, 전해액에 대한 내성이 우수함을 확인할 수 있었다.

[234]

[235] [Table 8]

	제조예 2-1(A2-1)	제조예 2-2(A2-2)	제조예2-3(A2-3)	제조예 2-4(A2-4)
가교제(wt%)	TDI(3)	TDI(3)	TDI(3)	TDI(3)
겔 함량(%)	86	90	82	84
스웰링 지수(Swellin g indenx)	1.2	1.1	1.3	1.2
TDI : 톨루엔 이이소시아네이트/트리메틸올프로판 adduct (toluenediisocyanate/trimethylolpropane adduct)TMS : 3-아미노프로필 트리메톡시실란(3-aminopropyl trimethoxysilane)				

[236] [Table 9]

	제조예 3-1(A3-1)	제조예 3-2(A3-2)	제조예3-3(A3-3)
가교제(wt%)	TDI(0.625),TM S(0.375)	TMS(1)	TMS(1)
겔 함량(%)	95	91	96
스웰링 지수(Swelling indenx)	1.1	1.2	1.0
TDI : 톨루엔 이이소시아네이트/트리메틸올프로판 adduct (toluenediisocyanate/trimethylolpropane adduct)TMS : 3-아미노프로필 트리메톡시실란(3-aminopropyl trimethoxysilane)			

[237]

청구범위

- [청구항 1] 집전체; 및
상기 집전체상에 존재하고, 다관능성 가교제에 의해 가교 구조를 형성한 아크릴 중합체를 포함하는 활성층을 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물의 중합 단위 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 3] 제 2항에 있어서,
(메타)아크릴산 에스테르 화합물은 알킬 (메타)아크릴레이트인 2차 전지용 양극.
- [청구항 4] 제 2항에 있어서,
가교성 관능기는 히드록시기, 이소시아네이트기, 글리시딜기, 에폭시기, 아민기 또는 카르복시기인 2차 전지용 양극.
- [청구항 5] 제 1항에 있어서,
아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물을 제외한 비닐계 단량체의 중합 단위를 더 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 6] 제 1항에 있어서,
아크릴 중합체는 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체의 중합 단위 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체의 중합 단위를 더 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 7] 제 6항에 있어서,
아크릴 중합체는 겔 함량이 80% 내지 100%인 2차 전지용 양극.
- [청구항 8] 제 1항에 있어서,
다관능성 가교제는 알콕시 실란기, 카르복시기, 산 무수물기, 비닐에테르기, 아민기, 카르보닐기, 이소시아네이트기, 에폭시기, 아지리디닐기, 카르보디이미드기 및 옥사졸린기 중 선택되는 1종 이상의 작용기를 포함하는 2관능 이상의 다관능 화합물인 2차 전지용 양극.
- [청구항 9] 제 1항에 있어서,
아크릴 중합체는 활성층 100 중량부 대비 0.01 내지 10 중량부의 비율로 활성층에 포함되는 2차 전지용 양극.
- [청구항 10] 제 1항에 있어서,
아크릴 중합체는 10 nm 이하의 입경을 가지는 2차 전지용 양극.
- [청구항 11] 제 1항에 있어서,
활성층은 불소계 폴리머를 더 포함하는 2차전지용 양극.

- [청구항 12] 제 1항에 있어서,
활성층은 양극 활물질을 더 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 13] 제 12항에 있어서,
양극 활물질은 활성층 100 중량부 대비 80 내지 99.5 중량부의 비율로 활성층에 포함되는 2차 전지용 양극.
- [청구항 14] 제 1항에 있어서,
활성층은 15 x 150mm² 크기의 전극 시편을 상온에서 0.3m/min의 박리속도 및 180도의 박리 각도로 측정된 집전체에 대한 박리력이 20gf 이상인 2차 전지용 양극.
- [청구항 15] 제 1항에 있어서,
활성층은 도전제를 추가로 포함하는 2차 전지용 양극.
- [청구항 16] 제 1항에 있어서,
집전체는 알루미늄인 2차 전지용 양극.
- [청구항 17] 아크릴 중합체를 포함하는 활성층용 조성물의 층이 집전체상에 형성되어 있는 상태에서 상기 아크릴 중합체를 가교시키는 것을 포함하는 2차 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 18] 제 17항에 있어서,
아크릴 중합체의 가교는 50°C 내지 300°C의 범위 내에서 수행되는 2차 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 19] 제 17항에 있어서,
아크릴 중합체는 (메타)아크릴산 에스테르 화합물, 가교성 관능기를포함하는 단량체 및 용매를 포함하는 혼합물을 이용한 용액 중합법에 의해 제조되는 2차 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 20] 제 19항에 있어서,
혼합물은 질소 함유 관능기를 포함하는 단량체 또는 알콕시 실란기를 포함하는 단량체를 더 포함하는 2차 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 21] 제 17항에 있어서,
아크릴 중합체는 10 nm 이하의 입경을 가지는 2차 전지용 양극의 제조방법.
- [청구항 22] 제 1항의 양극을 포함하는 2차 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/007125**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)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 4/62; H01M 4/525; H01M 10/40; H01M 4/60; H01M 4/137; H01M 4/1399

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: acryl copolymer, multi-functional crosslinks, collector, cross-linking, active layer, anode, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2013-0135092 A (LG CHEM, LTD.) 10 December 2013	1,8-16,22
A	See claims 1, 12 and 23; paragraphs [0045] and [0053]-[0054]; examples 1-2 .	2-7,17-21
A	JP 2008-123824 A (FUJI HEAVY IND., LTD.) 29 May 2008	1-22
	See abstract; claims 1 and 3; paragraphs [0017] and [0033]-[0036].	
A	KR 10-2009-0046700 A (SONY CORPORATION) 11 May 2009	1-22
	See claims 1 and 4; paragraphs [0066]-[0073], [0141]-[0143] and [0154]-[0155]; table 1.	
A	JP 2010-097816 A (TOYO INK. MFG. CO., LTD.) 30 April 2010	1-22
	See abstract; claims 1-4; examples 1-9; table 4.	
A	KR 10-0560533 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 15 March 2006	1-22
	See abstract; page 3; example 4.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

01 SEPTEMBER 2015 (01.09.2015)

Date of mailing of the international search report

02 SEPTEMBER 2015 (02.09.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/007125

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0135092 A	10/12/2013	KR 10-1500078 B1	09/03/2015
JP 2008-123824 A	29/05/2008	NONE	
KR 10-2009-0046700 A	11/05/2009	CN 101431151 A	13/05/2009
		CN 101431151 B	13/03/2013
		JP 2009-117159 A	28/05/2009
		US 2009-0117465 A1	07/05/2009
		US 7951491 B2	31/05/2011
JP 2010-097816 A	30/04/2010	JP 05320972 B2	23/10/2013
KR 10-0560533 B1	15/03/2006	KR 10-2001-0010226 A	05/02/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 10/40; H01M 4/60; H01M 4/137; H01M 4/1399

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: 아크릴 중합체, 다관능성 가교제, 집전체, 가교, 활성층, 양극, 이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2013-0135092 A (주식회사 엘지화학) 2013.12.10	1, 8-16, 22
A	청구항 1, 12 및 23; 단락 [0045] 및 [0053]-[0054]; 실시예 1-2 참조.	2-7, 17-21
A	JP 2008-123824 A (FUJI HEAVY IND., LTD.) 2008.05.29	1-22
	요약; 청구항 1 및 3; 단락 [0017] 및 [0033]-[0036] 참조.	
A	KR 10-2009-0046700 A (소니 가부시키 가이샤) 2009.05.11	1-22
	청구항 1 및 4; 단락 [66]-[73], [141]-[143] 및 [154]-[155]; 표 1 참조.	
A	JP 2010-097816 A (TOYO INK MFG CO., LTD.) 2010.04.30	1-22
	요약; 청구항 1-4; 실시예 1-9; 표 4 참조.	
A	KR 10-0560533 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.03.15	1-22
	요약; 페이지 3; 실시예 4 참조.	

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 09월 01일 (01.09.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 09월 02일 (02.09.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0135092 A	2013/12/10	KR 10-1500078 B1	2015/03/09
JP 2008-123824 A	2008/05/29	없음	
KR 10-2009-0046700 A	2009/05/11	CN 101431151 A	2009/05/13
		CN 101431151 B	2013/03/13
		JP 2009-117159 A	2009/05/28
		US 2009-0117465 A1	2009/05/07
		US 7951491 B2	2011/05/31
JP 2010-097816 A	2010/04/30	JP 05320972 B2	2013/10/23
KR 10-0560533 B1	2006/03/15	KR 10-2001-0010226 A	2001/02/05