



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월23일
(11) 등록번호 10-1765826
(24) 등록일자 2017년08월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0079844
(22) 출원일자 2013년07월08일
심사청구일자 2015년10월29일
(65) 공개번호 10-2015-0006265
(43) 공개일자 2015년01월16일
(56) 선행기술조사문헌
JP2011113923 A*
JP2008528738 A*
JP2008016456 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
애경화학 주식회사
서울특별시 구로구 공원로 7 (구로동)
(72) 발명자
정병주
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
이언미
경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 김유희

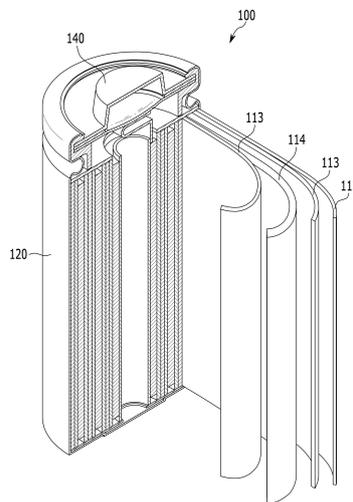
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 바인더 조성물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체 및 폴리아크릴아마이드를 포함하는 반상호 침입 고분자 망상(semi interpenetrating polymer network; semi-IPN); 및 폴리알킬렌 글리콜을 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

상기 화학식 1, 화학식 2 및 이들에 대한 설명은 명세서 내 기재된 바와 같다.

대표도 - 도1



(72) 발명자
권승욱
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
김재혁
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
서순성
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
정창의
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)

유하나
 경기 용인시 기흥구 공세로 150-20, (공세동)
김남선
 대전 유성구 신성남로 120, (신성동)
김양수
 대전 유성구 신성남로 120, (신성동)
최광식
 대전 유성구 신성남로 120, (신성동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10037919
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국산업기술평가관리원
연구사업명	지식경제 기술혁신사업(WPM 사업)
연구과제명	전기자동차용 고에너지 150Wh/US\$급 리튬이차전지 음극소재 개발
기여율	1/1
주관기관	삼성에스디아이 주식회사
연구기간	2013.04.01 ~ 2014.03.31

명세서

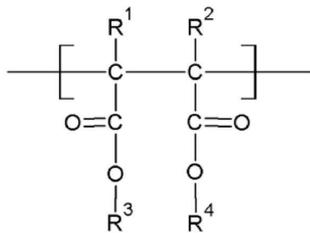
청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체, 및 폴리아크릴아마이드로 이루어지고, 공중합체 및 폴리아크릴아마이드가 사슬 형태로 묶여 있고, 망목 구조를 형성하고 있는 반상호 침입 고분자 망상(semi interpenetrating polymer network, semi-IPN), 및

폴리알킬렌 글리콜을 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물:

[화학식 1]

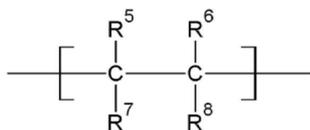


상기 화학식 1에서,

R^1 및 R^2 는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기이고,

R^3 및 R^4 는 알칼리 금속이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^5 내지 R^8 은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%이고,

상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 3

제1항에서,

상기 반상호 침입 고분자 망상에서, 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 4

제1항에서,

상기 바인더 조성물은

상기 반상호 침입 고분자 망상 50 내지 95 몰%, 및

상기 폴리알킬렌 글리콜 5 내지 50 몰%를 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 5

제1항에서,

상기 폴리알킬렌 글리콜의 분자량은 400 내지 10,000 g/mol인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 6

제1항에서,

상기 바인더 조성물은 자유 리튬 이온(Li⁺)을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 7

제6항에서,

상기 자유 리튬 이온의 함량은 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10 몰%인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 8

제1항에서,

상기 바인더 조성물의 pH는 8 내지 11인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 9

제1항에서,

상기 바인더 조성물의 점도는 1,000 내지 100,000 cps인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 전극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 11

제10항에서,

상기 전극 활물질은 실리콘계 화합물, 그래파이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 12

제10항에서,

상기 전극 활물질은 그래파이트를 10 내지 90 중량% 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13

제10항에서,

상기 전극의 로딩 레벨(loading level)은 4.5 내지 10 g/cm²인 리튬 이차 전지.

청구항 14

올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와 고리

형 불포화 산 무수물 단량체의 공중합체, 및 폴리알킬렌 글리콜을 용매에 투입하는 단계;

상기 단계의 용액에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계; 및

상기 용액에 아크릴아마이드 단량체를 첨가한 후 중합하여, 상기 공중합체와 폴리아크릴아마이드의 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계

를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 15

제14항에서,

상기 고리형 불포화 산 무수물 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%이고,

상기 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 16

제14항에서,

상기 폴리알킬렌 글리콜은 상기 공중합체, 상기 폴리아크릴아마이드 및 폴리알킬렌 글리콜의 총합에 대하여 5 내지 50 몰% 첨가되는 것인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 17

제14항에서,

상기 용액에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계에서,

상기 알칼리 금속 함유 화합물의 함량은 상기 공중합체 100 중량부에 대하여 28 내지 34 중량부인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법

청구항 18

제14항에서,

상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 19

제14항에서,

상기 제조 방법은 상기 용액에 아크릴아마이드 단량체를 첨가한 후 중합하여 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계에서,

상기 용액에 중합 개시제를 더 첨가하는 것인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 20

제14항에서,

상기 제조 방법은 상기 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계 이후에,

리튬 함유 화합물을 첨가하는 단계를 더 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

청구항 21

제20항에서,

상기 리튬 함유 화합물을 첨가하는 단계에서,

상기 리튬 함유 화합물은 리튬 이온이 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10

몰%가 되도록 첨가되는 것인 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 바인더 조성물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극으로 구성되며, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 사용한다. 이때 전기에너지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 생산된다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 LiCoO₂, LiMn₂O₄, LiNi_{1-x}Co_xO₂(0<x<1)등과 같이 리튬의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물이 주로 사용된다.

[0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 점점 고에너지밀도의 전지가 요구되고 있어, 이론용량밀도가 높은 음극 활물질로, 리튬과 합금화하는 Si, Sn, Ge과 이들 산화물 및 합금이 기대를 모으고 있다.

[0005] 특히, Si계 음극 활물질은 충전용량이 매우 높기 때문에 고용량 전지에 폭넓게 활용되고 있다. 그러나 Si계 음극 활물질은 충방전시에 300 내지 400% 팽창하는 특성을 가지고 있어 전지의 충방전 특성과 수명 특성 등이 나빠지는 문제가 있다.

[0006] 이에, Si계 음극 활물질의 팽창을 효과적으로 제어하는 방법에 대해 다양한 연구가 진행되고 있다. 특히 활물질의 팽창을 제어할 수 있는 바인더 조성물의 개발이 활발히 진행되고 있다.

발명의 내용

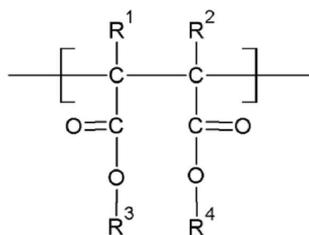
해결하려는 과제

[0007] 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있고, 접착력이 우수하며 전해액과의 안정성이 뛰어나고, 전극의 로딩 레벨을 높일 수 있으며, 건조시 갈라지거나 휘는 문제가 개선된 리튬 이차 전지용 바인더 조성물과 이의 제조 방법을 제공하고, 그리고 상기 바인더 조성물을 포함하여, 초기 효율, 충방전 특성, 수명 특성 등이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체 및 폴리아크릴아마이드를 포함하는 반상호 침입 고분자 망상(semi interpenetrating polymer network, semi-IPN), 및 폴리아킬렌 글리콜을 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

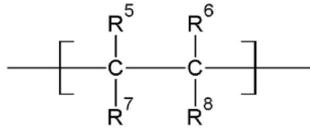


[0010]

[0011] 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1

내지 C10의 알킬기이고, R³ 및 R⁴는 알칼리 금속이다.

[0012] [화학식 2]



[0014] 상기 화학식 2에서, R⁵ 내지 R⁸은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기이다.

[0015] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%일 수 있다.

[0016] 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%일 수 있다.

[0017] 상기 반상호 침입 고분자 망상에서, 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5일 수 있다.

[0018] 상기 바인더 조성물은 상기 반상호 침입 고분자 망상 50 내지 95 몰%, 및 폴리알킬렌 글리콜 5 내지 50 몰%를 포함할 수 있다.

[0019] 상기 폴리알킬렌 글리콜의 분자량은 400 내지 10,000 g/mol일 수 있다.

[0020] 상기 바인더 조성물은 자유 리튬 이온(Li⁺)을 더 포함할 수 있다.

[0021] 상기 자유 리튬 이온의 함량은 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10 몰%일 수 있다.

[0022] 상기 바인더 조성물의 pH는 8 내지 11일 수 있다.

[0023] 상기 바인더 조성물의 점도는 1,000 내지 100,000 cps일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 전극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0025] 상기 전극 활물질은 실리콘계 화합물, 그래파이트 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 상기 전극 활물질은 그래파이트를 10 내지 90 중량% 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 상기 전극의 로딩 레벨(loading level)은 4.5 내지 10 g/cm²일 수 있다.

[0028] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와 고리형 불포화 산 무수물 단량체의 공중합체, 및 폴리알킬렌 글리콜을 용매에 투입하는 단계; 상기 단계의 용액에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계; 및 상기 용액에 아크릴아마이드 단량체를 첨가한 후 중합하여, 상기 공중합체와 폴리아크릴아마이드의 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0029] 상기 고리형 불포화 산 무수물 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%일 수 있다.

[0030] 상기 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%일 수 있다.

[0031] 상기 폴리알킬렌 글리콜은 상기 공중합체, 상기 폴리아크릴아마이드 및 폴리알킬렌 글리콜의 총합에 대하여 5 내지 50 몰% 첨가될 수 있다. 상기 용액에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계에서, 상기 알칼리 금속 함유 화합물의 함량은 상기 공중합체 100 중량부에 대하여 28 내지 34 중량부일 수 있다.

[0032] 상기 반상호 침입 고분자 망상에서, 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5일 수 있다.

[0033] 상기 제조 방법은 상기 용액에 아크릴아마이드 단량체를 첨가한 후 중합하여 반상호 침입 망상 구조를 형성시키

는 단계에서, 상기 용액에 중합 개시제를 더 첨가할 수 있다.

- [0034] 상기 제조 방법은 상기 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계 이후에, 리튬 함유 화합물을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 리튬 함유 화합물을 첨가하는 단계에서, 상기 리튬 함유 화합물은 상기 리튬 이온이 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10 몰%가 되도록 첨가되는 것일 수 있다.
- [0036] 기타 본 발명의 구현예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [0037] 일 구현 예에 따른 리튬 이차 전지용 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있고, 접착력이 우수하며 전해액과의 안정성이 뛰어나고, 전극의 로딩 레벨을 높일 수 있으며, 건조시 갈라지거나 휘는 문제가 개선될 수 있다.
- [0038] 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 초기 효율, 충방전 특성과 수명 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다.
- 도 2는 제조에 1의 바인더 등의 적외선 분광분석 그래프이다.
- 도 3은 제조에 1의 바인더 등의 열 중량 분석 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하, 본 발명의 구현 예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0041] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 화합물 중 적어도 하나의 수소가 C1 내지 C30 알킬기; C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C1 내지 C10 알킬실릴기; C3 내지 C30 시클로알킬기; C6 내지 C30 아릴기; C1 내지 C30 헤테로아릴기; C1 내지 C10 알콕시기로 치환된 것을 의미한다.
- [0042] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 의미한다.
- [0043] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 어떠한 알케닐(alkenyl)기나 알키닐(alkynyl)기를 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"; 또는 적어도 하나의 알케닐기 또는 알키닐기를 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"를 모두 포함하는 것을 의미한다. 상기 "알케닐기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미하며, "알킨기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미한다. 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0044] 상기 알킬기는 C1 내지 C20의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로 C1 내지 C6인 저급 알킬기, C7 내지 C10인 중급 알킬기, C11 내지 C20의 고급 알킬기일 수 있다.
- [0045] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자가 존재하는 것을 의미하며 이는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0046] 전형적인 알킬기에는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 있다.
- [0047] 본 명세서에서 "아릴(aryl)기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미하고, 모노시클릭 또는 융합 고리 폴리시클릭(즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 고리) 작용기를 포함한다.

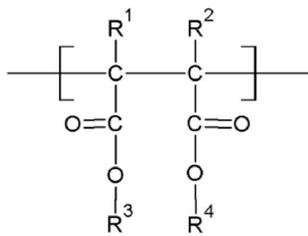
[0048] 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기는 예를 들어 치환 또는 비치환된 페닐기, 치환 또는 비치환된 나프틸기, 치환 또는 비치환된 안트라세닐기, 치환 또는 비치환된 페난트릴기, 치환 또는 비치환된 나프타세닐기, 치환 또는 비치환된 피레닐기, 치환 또는 비치환된 바이페닐일기, 치환 또는 비치환된 p-터페닐기, 치환 또는 비치환된 m-터페닐기, 치환 또는 비치환된 크리세닐기, 치환 또는 비치환된 트리페닐레닐기, 치환 또는 비치환된 페틸레닐기, 치환 또는 비치환된 인데닐기, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.

[0049] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

[0050] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 혹은 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0051] 본 발명의 일 구현예에서는 하기 화학식 1로 표시되는 반복 단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 공중합체 및 폴리아크릴아마이드(polyacrylamide)를 포함하는 반상호 침입 고분자 망상(semi interpenetrating polymer network, semi-IPN), 및 폴리아킬렌 글리콜을 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물을 제공한다.

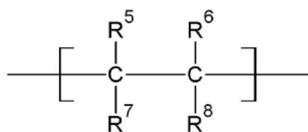
[0052] [화학식 1]



[0053]

[0054] 상기 화학식 1에서, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기이고, R³ 및 R⁴는 알칼리 금속이다.

[0055] [화학식 2]



[0056]

[0057] 상기 화학식 2에서, R⁵ 내지 R⁸은 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30의 아릴기, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30의 알콕시기이다.

[0058] 상기 반상호 침입 고분자 망상은 탄탄하고 질긴 특성을 가지면서 동시에 우수한 유연성을 구현할 수 있다. 이를 포함하는 상기 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있고, 접착력이 우수하며 전해액과의 안정성이 뛰어나다. 또한 상기 바인더 조성물은 수계 용매를 적용할 수 있어 환경에 친화적이다. 상기 바인더 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지는 고용량인면서 우수한 초기 효율, 충방전 특성과 수명 특성을 발휘할 수 있다.

[0059] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위는 말레산 무수물 등 고리형 불포화 산 무수물 단량체에서 유래된 것일 수 있다. 상기 공중합체는 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함함으로써 수계 용매에 용해될 수 있다.

[0060] 상기 화학식 1에서, R³ 및 R⁴는 알칼리 금속이고 구체적으로 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등일 수 있다. 일 예로, R³ 및 R⁴는 리튬일 수 있다. 이와 같이 상기 화학식 1에서 R³ 및 R⁴ 위치에 알칼리 금속이 치환된 구

조의 공중합체를 사용함으로써, 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 초기 효율을 개선할 수 있다.

- [0061] 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%일 수 있다. 구체적으로 50 내지 90 몰%, 50 내지 80 몰%일 수 있다. 이 경우 상기 공중합체 및 이를 포함하는 바인더 조성물은 수계 용매에 적절히 용해되면서 유연성과 접착력을 확보할 수 있다.
- [0062] 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위는 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 알킬 비닐 에테르 단량체 등에서 유래된 것일 수 있다.
- [0063] 상기 올레핀계 단량체는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 1-헥텐, 1-데센, 1-옥타데센 등을 들 수 있으며, 상기 방향족 비닐 단량체는 스티렌, o-에틸 스티렌, m-에틸 스티렌, p-에틸 스티렌, α-메틸 스티렌 등을 들 수 있다. 상기 알킬 비닐 에테르 단량체에는 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 프로필비닐에테르, 부틸비닐에테르 등이 있다. 이들은 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0064] 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%일 수 있다. 구체적으로 10 내지 50 몰%, 20 내지 50 몰%일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 상기 공중합체와 이를 포함하는 바인더 조성물은 뛰어난 유연성을 나타낼 수 있고 수계 용매에 용해될 수 있으며 활물질의 팽창을 제어할 수 있다.
- [0065] 상기 공중합체는 폴리아크릴아마이드와 함께 반상호 침입 망상 구조를 이룬다. 즉, 상기 바인더 조성물은 반상호 침입 고분자 망상(semi interpenetrating polymer network, semi-IPN)를 포함하고, 상기 반상호 침입 고분자 망상은 전술한 공중합체 및 폴리아크릴아마이드를 포함한다.
- [0066] 상호 침입 고분자 망상(IPN)이란 이종의 고분자 그물눈이 공유결합으로 결합됨이 없이 서로 조합하여 있는 것을 말한다. 그 중 반상호 침입 고분자 망상(semi-IPN)은 선형 고분자와 가교 고분자가 망상 구조를 이루고 있는 것을 말한다.
- [0067] 이러한 반상호 침입 고분자 망상은 두 종류의 폴리머가 사슬 형태로 묶여 있고 망목 구조(network structure)를 형성하고 있어, 일반적인 공중합체에 비하여 탄탄하고 질긴 특성을 가지며 우수한 유연성을 구현할 수 있다. 이에 따라 상기 반상호 침입 고분자 망상을 포함하는 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 제어하는데 효과적이다.
- [0068] 상기 반상호 침입 고분자 망상에서, 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5일 수 있다. 구체적으로 2:8 내지 5:5일 수 있고 2:8 내지 4:6일 수 있다.
- [0069] 즉, 상기 폴리아크릴아마이드는 상기 반상호 침입 고분자 망상 총량에 대하여 50 내지 90 몰% 포함될 수 있다. 구체적으로 50 내지 80 몰%, 60 내지 80 몰% 포함될 수 있다.
- [0070] 이 경우 상기 반상호 침입 고분자 망상은 우수한 접착력과 유연성을 확보할 수 있고 이에 따라 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0071] 상기 바인더 조성물은 폴리알킬렌 글리콜을 포함함으로써 상기 바인더 조성물이 코팅되어 건조되었을 때 바인더 층이 갈라지거나 극판이 휘는 문제가 개선될 수 있고, 습도막의 밀도가 향상되어 전극의 로딩 레벨을 높일 수 있다. 활물질과의 접착력이 장기간 유지될 수 있다.
- [0072] 상기 폴리알킬렌 글리콜은 예를 들어 폴리메틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리프로필렌 글리콜, 폴리부틸렌 글리콜, 폴리이소부틸렌 글리콜 등일 수 있다.
- [0073] 또한 상기 폴리알킬렌 글리콜의 분자량은 400 내지 10,000 g/mol일 수 있다. 구체적으로 400 내지 9,000 g/mol, 400 내지 8,000 g/mol일 수 있다.
- [0074] 상기 바인더 조성물은 상기 반상호 침입 고분자 망상을 50 내지 95 몰% 포함할 수 있다. 구체적으로 60 내지 95 몰%, 70 내지 95 몰% 포함할 수 있다.
- [0075] 또한 상기 바인더 조성물은 폴리알킬렌 글리콜 5 내지 50 몰%, 구체적으로 5 내지 40 몰%, 5 내지 30 몰% 포함할 수 있다. 이 경우 상기 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어함과 동시에 바인더 건조 시 갈라지거나 휘는 문제를 개선할 수 있고, 습도막의 밀도가 향상되어 전극의 로딩 레벨을 높일 수 있다.
- [0076] 한편 상기 바인더 조성물은 자유 리튬 이온(Li⁺)을 더 포함할 수 있다. 이 경우 상기 바인더 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[0077] 상기 자유 리튬 이온은 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10 몰% 포함될 수 있다. 구체적으로 1 내지 9 몰%, 1 내지 8 몰%, 1 내지 7 몰%일 수 있다. 이 경우 전지의 충방전 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.

[0078] 상기 바인더 조성물은 상기 공중합체, 자유 리튬 이온 외에 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매는 유기 용매 또는 수계 용매일 수 있다. 상기 바인더 조성물은 수계 용매와도 사용 가능하여 친환경적이다.

[0079] 상기 바인더 조성물의 pH는 8 내지 11일 수 있다. 구체적으로 8.5 내지 10.5일 수 있다.

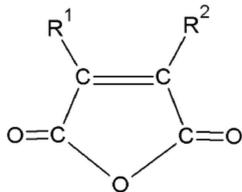
[0080] 상기 바인더 조성물의 점도는 1,000 내지 100,000 cps일 수 있다. 구체적으로 1,000 내지 50,000 cps, 1,000 내지 40,000 cps, 1,000 내지 30,000 cps, 1,000 내지 20,000 cps, 1,000 내지 10,000 cps, 1,000 내지 9,000 cps일 수 있다.

[0081] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체와 고리형 불포화 산 무수물 단량체의 공중합체, 및 폴리알킬렌 글리콜을 용매에 투입하는 단계; 상기 단계의 용액에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계; 및 상기 용액에 아크릴아마이드 단량체를 첨가한 후 중합하여, 상기 공중합체와 폴리아크릴아마이드의 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더 조성물의 제조 방법을 제공한다.

[0082] 상기 방법으로 제조된 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있고, 접착력이 우수하며 전해액과의 안정성이 뛰어나다. 또한 상기 바인더 조성물은 수계 용매를 적용할 수 있어 환경에 친화적이다. 또한 상기 바인더 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지는 고용량인면서 우수한 초기 효율, 충방전 특성과 수명 특성을 발휘할 수 있다.

[0083] 상기 고리형 불포화 산 무수물 단량체는 하기 화학식 3으로 표시되는 것일 수 있다.

[0084] [화학식 3]



[0085]

[0086] 상기 화학식 3에서, R¹ 및 R²는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다.

[0087] 상기 고리형 불포화 산 무수물 단량체는 일 예로 말레산 무수물일 수 있다.

[0088] 상기 고리형 불포화 산 무수물 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 40 내지 90 몰%일 수 있다. 구체적으로 40 내지 80 몰%, 50 내지 80 몰%일 수 있다. 이 경우 상기 공중합체 및 이를 포함하는 바인더 조성물은 수계 용매에 적절히 용해되면서 유연성과 접착력을 확보할 수 있다.

[0089] 상기 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에서 선택되는 적어도 하나의 단량체의 함량은 상기 공중합체 총량에 대하여 10 내지 60 몰%일 수 있다. 구체적으로 20 내지 50 몰%, 20 내지 40 몰%일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우 상기 공중합체와 이를 포함하는 바인더 조성물은 뛰어난 유연성을 나타낼 수 있고 수계 용매에 용해될 수 있으며 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있다.

[0090] 상기 올레핀계 단량체, 방향족 비닐 단량체, 및 알킬 비닐 에테르 단량체에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0091] 상기 폴리알킬렌 글리콜은 상기 공중합체, 상기 폴리아크릴아마이드 및 폴리알킬렌 글리콜의 총합에 대하여 5 내지 50 몰% 첨가될 수 있다. 구체적으로 5 내지 40 몰%, 5 내지 30 몰% 첨가될 수 있다. 이 경우 상기 바인더 조성물은 건조시 갈라지거나 휘는 문제가 개선되고 습도막의 밀도가 향상되어 전극의 로딩 레벨을 높일 수 있다.

[0092] 폴리알킬렌 글리콜에 대한 자세한 설명은 전술한 바와 같다.

[0093] 상기 공중합체에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가하는 단계에서, 상기 알칼리 금속 함유 화합물의 함량은 상기 공중합체 100 중량부에 대하여 28 내지 34 중량부일 수 있다.

- [0094] 상기 알칼리 금속 함유 화합물에서, 알칼리 금속은 구체적으로 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘 등일 수 있고 일 예로 리튬일 수 있다. 상기 알칼리 금속 함유 화합물을 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속염 등일 수 있다.
- [0095] 상기 공중합체에 알칼리 금속 함유 화합물을 첨가함으로써, 상기 공중합체는 화학식 1과 같이 알칼리 금속이 치환된 디카복실기 반복 단위를 포함할 수 있다. 이에 따라 리튬 이차 전지의 초기 효율이 개선될 수 있다.
- [0096] 상기 상호 침입 망상 구조에서, 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 함량 몰비는 1:9 내지 5:5일 수 있다. 구체적으로 2:8 내지 5:5일 수 있고 2:8 내지 4:6일 수 있다. 즉, 상기 폴리아크릴아마이드는 상기 반상호 침입 고분자 망상 총량에 대하여 50 내지 90 몰% 포함될 수 있다. 구체적으로 50 내지 80 몰%, 60 내지 80 몰% 포함될 수 있다. 이 경우 상기 반상호 침입 고분자 망상은 우수한 접착력과 유연성을 확보할 수 있고 이에 따라 바인더 조성물은 활물질의 팽창을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0097] 상기 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 방법으로는 본 발명이 속하는 기술분야에서 사용되는 방법이라면 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들어 제1 고분자를 일차로 합성하여 팽윤시킨 후 제2 고분자의 단량체, 가교제, 개시제 등을 투입하여 제1 고분자의 존재하에서 제2 고분자를 합성할 수 있다. 또 다른 예로, 제1 고분자와 제2 고분자가 서로 다른 메커니즘으로 중합되는 경우 제1 고분자의 단량체 또는 프리폴리머, 제2 고분자의 단량체 또는 프리폴리머, 그 외 가교제, 개시제 등을 혼합하여 제1 고분자와 제2 고분자를 동시에 가교 중합시켜 반상호 침입 망상 구조를 형성시킬 수도 있다.
- [0098] 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 상기 공중합체의 존재 하에 아크릴아마이드 단량체를 첨가하여 중합시킴으로써 반상호 침입 망상구조를 형성시킬 수 있다.
- [0099] 상기 제조 방법에서 아크릴아마이드 단량체를 첨가할 때 가교제, 중합 개시제 등을 함께 투입할 수 있다.
- [0100] 상기 중합 개시제로는 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 과황산나트륨(Sodium persulfate), 과황산칼륨(Potassium persulfate), 과산화수소, 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염, 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라미딘 디하이드로클로라이드, 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴, 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드, 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산) 및 아스코르빈산, 벤조일 퍼옥사이드, 디벤조일 퍼옥사이드, 라우릴 퍼옥사이드, 디터셔리부틸 퍼옥사이드 등이 있다.
- [0101] 한편 상기 제조 방법은 상기 반상호 침입 망상 구조를 형성시키는 단계 이후에, 리튬 함유 화합물을 첨가하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이에 따라 상기 바인더 조성물은 자유 리튬 이온(Li⁺)을 함유할 수 있다. 이 경우 상기 바인더 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.
- [0102] 상기 리튬 함유 화합물은 상기 리튬 이온이 상기 공중합체 및 상기 폴리아크릴아마이드의 총합에 대하여 1 내지 10 몰%가 되도록 첨가되는 것일 수 있다. 구체적으로 1 내지 9 몰%, 1 내지 8 몰%, 1 내지 7 몰%이 되도록 첨가될 수 있다. 이 경우 전지의 충방전 특성을 효과적으로 개선할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는 전술한 바인더 조성물을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지는 전극 및 전해액을 포함하고, 상기 전극은 집전체 및 상기 집전체 상에 위치하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층은 활물질 및 전술한 바인더 조성물을 포함한다.
- [0104] 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x, Si-C 복합체, Si-Q 합금 등 실리콘계 화합물, 그래파이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 x는 0<x<2이고, 상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, 상기 Q에서 Si은 제외된다.
- [0105] 상기 음극 활물질이 상기 실리콘계 화합물을 포함할 경우, 고용량의 전지를 구현할 수 있다. 구체적으로 500 내지 700 mAh/g의 용량을 구현할 수 있다.
- [0106] 다만 상기 실리콘계 활물질은 사이클이 진행됨에 따라 부피가 팽창하고 이에 따라 전지의 수명이 열화되는 문제가 발생한다. 이에, 실리콘계 활물질과 전술한 바인더 조성물을 함께 사용할 경우, 상기 바인더 조성물은 상기 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 제어할 수 있어 전지의 수명 특성 등을 개선할 수 있다.
- [0107] 또한 상기 음극 활물질은 실리콘계 화합물과 그래파이트의 조합을 포함할 수 있다. 이 경우 고용량 및 고출력 전지를 구현할 수 있다.

- [0108] 상기 음극 활물질은 그래파이트를 10 내지 90 중량% 포함할 수 있다. 구체적으로 10 내지 80 중량%, 20 내지 80 중량%, 30 내지 60 중량% 포함할 수 있다. 이 경우 고용량 및 고출력 전지를 구현할 수 있다.
- [0109] 상기 전극의 로딩 레벨(loading level)은 4.5 내지 10 g/cm²일 수 있다. 구체적으로 4.5 내지 9 g/cm², 4.5 내지 8 g/cm²일 수 있다. 상기 전극의 로딩 레벨은 전극의 단위 면적당 활물질 양을 의미한다. 전술한 바인더 조성물은 상기 범위의 로딩 레벨을 가지는 전극에 적용하기에 적합하다.
- [0110] 상기 전극에는 양극과 음극이 있는데, 일 구현예에 따른 바인더 조성물은 양극 또는 음극에 구분 없이 적용될 수 있다.
- [0111] 이하 일 구현예에서는 상기 바인더 조성물을 음극에 적용하는 경우에 대해 설명한다.
- [0112] 우선 상기 리튬 이차 전지에 대하여 도 1를 참고하여 설명한다. 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.
- [0113] 도 1을 참조하면, 상기 리튬 이차 전지(100)는 원통형으로, 음극(112), 양극(114) 및 상기 음극(112)과 양극(114) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 그리고 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있다. 이러한 리튬 이차 전지(100)는, 음극(112), 양극(114) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0114] 상기 음극(112)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질 층을 포함한다.
- [0115] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0116] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 바인더 조성물, 그리고 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0117] 상기 음극 활물질로는 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0118] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이온 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0119] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 또는 Sn의 금속과의 합금이 사용될 수 있다.
- [0120] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-C 복합체, Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Sn, SnO₂, Sn-C 복합체, Sn-R(상기 R은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 내지 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있다. 상기 Q 및 R의 구체적인 원소로는, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0121] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0122] 상기 바인더 조성물은 전술한 바와 같으므로 생략한다.
- [0123] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

- [0124] 양극(114)은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다.
- [0125] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더, 그리고 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [0127] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물, 즉 리튬 금속 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}R_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}R_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}R_bO_{4-d}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bR_cO_{2-a}Z_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bR_cO_{2-a}Z_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiTO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 $LiFePO_4$.
- [0128] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는 F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.
- [0129] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소 화합물로서, 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트를 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0130] 상기 바인더 조성물은 전술한 바인더 조성물을 사용할 수도 있고, 일반적인 바인더를 사용할 수 있다.
- [0131] 상기 일반적인 바인더의 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0132] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한

폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0133] 상기 음극(112)과 상기 양극(114)은 각각 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다.

[0134] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0135] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

[0136] 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이시, 디글라이시, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

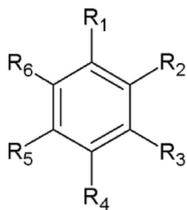
[0137] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0138] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[0139] 본 발명의 비수성 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[0140] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[0141] [화학식 1]



[0142]

[0143]

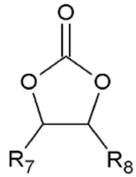
[0144] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0145] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의

조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.

[0146] 상기 비수성 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 더욱 포함할 수도 있다.

[0147] [화학식 2]



[0148]

[0149] 상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈는 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇과 R₈이 모두 수소는 아니다.

[0150] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.

[0151] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂C₂F₅)₂, Li(CF₃SO₂)₂N, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI 및 LiB(C₂O₄)₂(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0152] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0153] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0154] **합성예 1: 바인더 조성물의 합성**

[0155] 가열기, 냉각기 및 교반기를 갖춘 2L 반응 용기에 390g의 탈이온수와 25g의 이소부틸렌-코-말레산무수물과 10g의 폴리에틸렌글리콜 을 투입한 후, 상온에서 8.0g의 리튬 하이드록사이드를 탈이온수 80g에 녹인 수용액을 천천히 투입하여 10분간 교반한다. 반응 용기를 질소 분위기 하에 80℃로 승온하여 3시간 유지한다. 암모늄퍼설페이트 0.125g을 탈이온수 10g에 용해시킨 용액을 가하여 20분간 유지 후, 180g의 탈이온수에 65g의 아크릴아마이드를 녹인 혼합 수용액을 2시간 동안 적하한다. 1시간 동안 유지반응 시킨 후, 40℃이하로 냉각 후 리튬 하이드록사이드 2.9g을 탈이온수 20g에 녹인 수용액을 10분간 적하하고 30분간 유지 후, 포장하여 고형분 함량이 15.0% 이고, pH 9.8, 점도가 5,000 cps인 바인더를 얻었다.

[0156] **평가예 1: 바인더의 적외선분광분석(IR)**

[0157] 폴리 이소부틸렌-코-말레산무수물 리튬염(LPIBMA), 폴리아크릴아마이드(PAM), LPIBA와 PAM의 혼합물(Mixture), 및 상기 제조예 1에서 합성한 반상호 침입 고분자 망상의 바인더(LPIMAM37(B)) 등 4 종류의 화합물에 대한 적외선분광분석(IR) 그래프를 도 2에 나타내었다.

[0158] 도 2의 맨 위의 그래프인 제조예 1 바인더(LPIMAM37(B))의 IR 피크를 보면, 아마이드 III 피크인 1314 cm⁻¹가 1349 cm⁻¹와 1322 cm⁻¹로 시프트되었다는 것을 확인할 수 있다. 이는 LPIBMA의 산(acid) 작용기와 PAM의 아마이드기의 분자간 상호 작용에 의한 것으로 생각된다. 상기 피크의 시프트를 통해 이소부틸렌-코-말레산무수물 리튬염과 폴리아크릴아마이드가 반상호 침입 망상 구조를 형성하였음을 추정할 수 있다.

[0159] 또한 1100cm⁻¹에서 폴리에틸렌 글리콜의 C-O 스트레칭에 의한 피크를 확인할 수 있다.

[0160] **평가예 2: 열 중량 분석(Thermogravimetric Analysis; TGA)**

[0161] LPIBA와 PAM의 혼합물(Mixture), 및 상기 제조예 1에서 합성한 바인더(LPIMAM37(B))에 대하여 열 중량 분석을 수행하여 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이 두 폴리머를 단순히 혼합한 경우에 비하여 제조예 1의 경우 내열 특성이 향상된다는 것을 알 수 있다.

[0162] **실시에 및 비교예: 리튬 이차 전지의 제조**

[0163] 하기 표 1에 기재된 각 성분들을 하기 표 1에 나타난 양으로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이를 구리 호일에 도포하고 110℃에서 건조하여 물을 증발시킨 후, 이를 압연하여 음극을 제조하였다. 상기 음극을 16mm의 원형으로 만들었다. 실시에 및 비교예 각각의 음극 로딩 레벨은 하기 표 2에 표시해두었다.

[0164] 대극으로 활물질(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂) : 도전재(Denka black) : 바인더(PVdF) = 94 : 3 : 3의 비율로 슬러리를 제조하여 극판을 제작하였으며, 제작한 극판을 14mm의 원형을 만들어 사용하였다.

[0165] 여기에 폴리프로필렌 세퍼레이터 및, 에틸렌 카보네이트(EC):디에틸 카보네이트(DEC):플루오르 에틸렌 카보네이트(FEC) 5:70:25의 혼합 용매에 LiPF₆ 를 1.5몰/L의 농도로 첨가한 전해액을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

표 1

		실시에		비교예			
		1	2	1	2	3	4
활물질	얼로이	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
	그래파이트	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5	45.5
도전재	케첸블랙	2	1	1	1	1	1
바인더	합성예1	8	8				
	LPIBMA			8			
	SBR					4	1.5
	CMC					4	1.5
	PAI				8		

[0167] 상기 표 1에서 각 구성의 함량 단위는 중량%이다.

[0168] 상기 표 1에 기재된 각 구성에 대한 설명은 다음과 같다.

[0169] **활물질**

[0170] 얼로이로는 실리콘계 활물질인 3M社의 V6를 사용하였고, 그래파이트로는 Mitsubishi Chemical社의 MC20을 사용하였다.

[0171] **도전재**

[0172] Mitsibish chemical社의 KB600JD 케첸블랙을 사용하였다.

[0173] **바인더**

[0174] LPIBMA는 폴리 이소부틸렌-코-말레산무수물 리튬염이고, SBR은 스티렌 부타디엔 고무를 말한다. CMC는 카르복시메틸 셀룰로오스를 의미하고, PAI는 폴리아미드이미드를 말한다.

[0175] **평가예 1: 초기 효율 평가**

[0176] 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 이차 전지를 0.1C 충방전 후 나타나는 충전 용량과 방전 용량을 측정 한 후, 충전 용량 대비 방전 용량의 비율을 계산하여 그 결과를 하기 표 2에 그 결과를 나타내었다.

[0177] **평가예 2: 수명 특성 평가**

[0178] 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 이차 전지를 1C 조건으로 1 사이클 대비 100 사이클 진행 시의 용량 비율을 측정하여 그 결과를 하기 표 2에 그 결과를 나타내었다.

표 2

	실시예		비교예			
	1	2	1	2	3	4
초기 효율(%)	86	89	80	76	-	-
수명 특성(%)	90	92	58	68	-	-
로딩 레벨(g/cm ²)	5	5	5	5	5	5

[0180] 상기 표 2에 나타난 바와 같이 실시예의 경우 비교예에 비하여 초기 효율 및 수명 특성이 현저히 향상되었음을 알 수 있다.

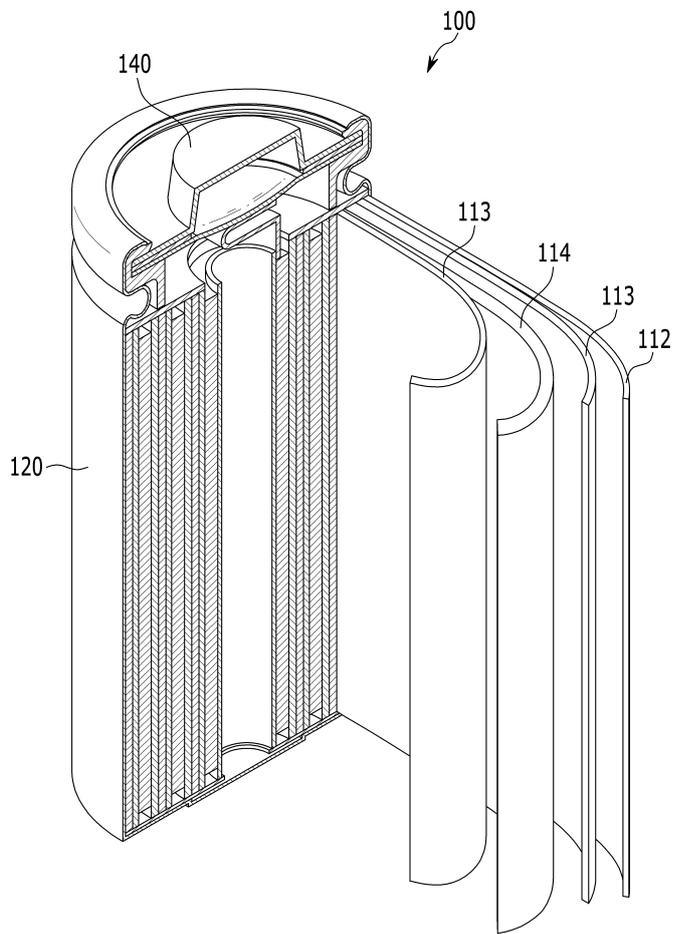
[0181] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청 구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

부호의 설명

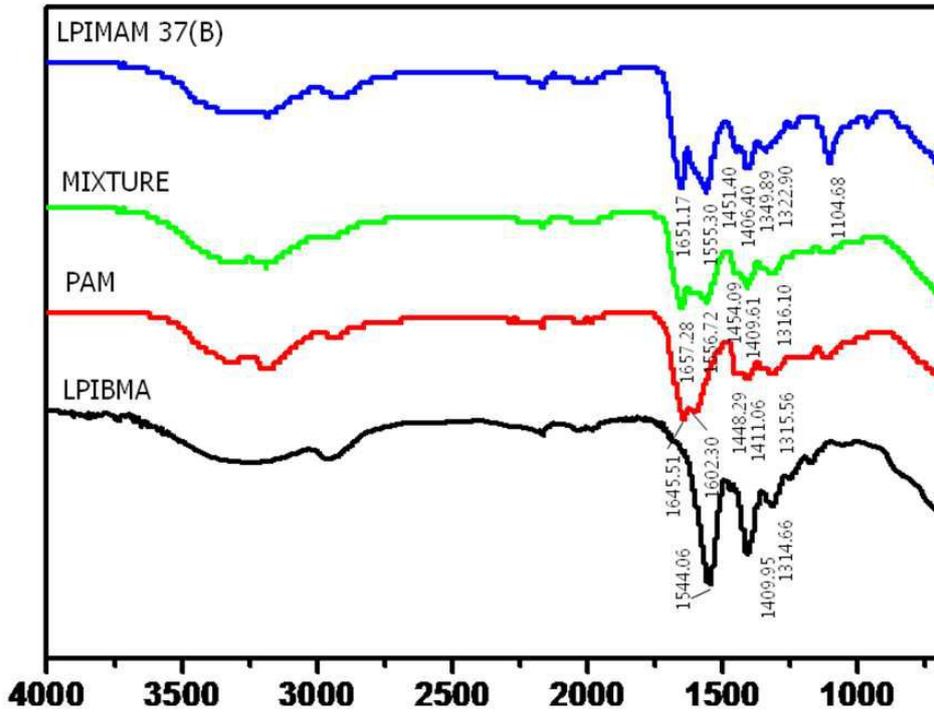
- [0182] 100: 리튬 이차 전지
- 112: 음극
- 113: 세퍼레이터
- 114: 양극
- 120: 전지 용기
- 140: 봉입 부재

도면

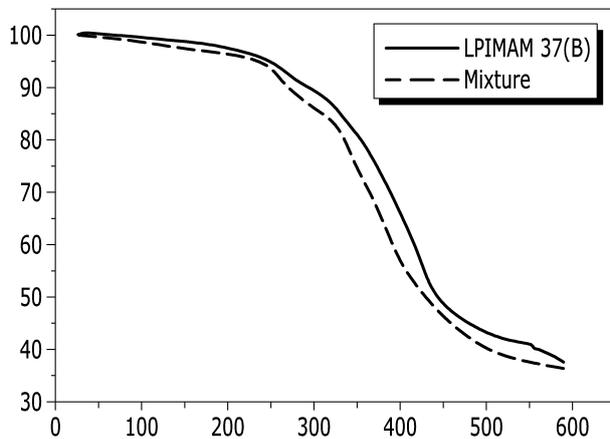
도면1



도면2



도면3



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 21항

【변경전】

상기 리튬 이온

【변경후】

리튬 이온

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1항

【변경전】

 및 폴리아크릴아마이드로 이루어지고,

【변경후】

 및 폴리아크릴아마이드로 이루어지고,