

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

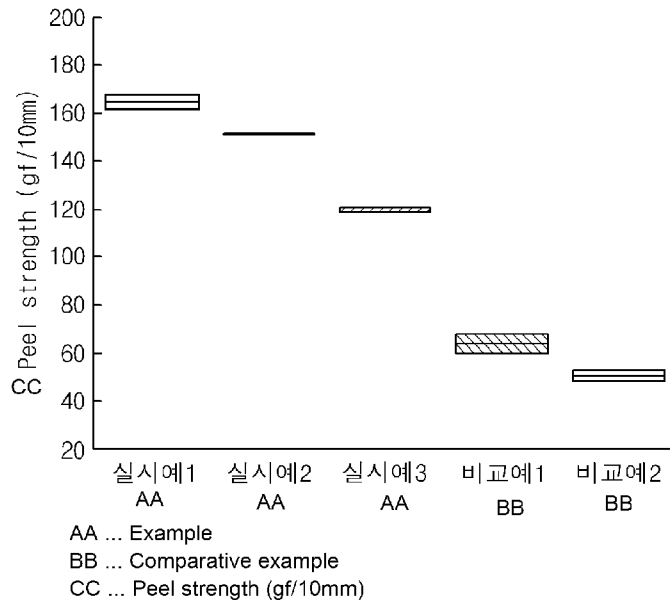
(43) 국제공개일
2018년 9월 27일 (27.09.2018) WIPO | PCT

WO 2018/174619 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/485 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/003395
- (22) 국제출원일: 2018년 3월 22일 (22.03.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0036335 2017년 3월 22일 (22.03.2017) KR
10-2018-0033151 2018년 3월 22일 (22.03.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 안병훈 (AHN, Byoung Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 유홍식 (YOO, Hong Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 권계민 (KWON, Gye Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최상훈 (CHOY, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SLURRY COMPOSITION FOR SECONDARY BATTERY POSITIVE ELECTRODE, POSITIVE ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY PRODUCED USING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a method for producing a slurry composition for a secondary battery positive electrode, a positive electrode, produced using the method, for a secondary battery, and a lithium secondary battery comprising the positive electrode, the method comprising: a step of producing a positive electrode active material pre-dispersion body by mixing a lithium iron phosphate-based positive electrode active material, a dispersant and a solvent together; and a step of additionally mixing a conducting material, a binder and an additional solvent with the positive electrode active material pre-dispersion body, thereby producing a slurry for a positive electrode.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계; 및 상기 양극 활물질 선분산체에 도전재, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.



WO 2018/174619 A1

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 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2017년 3월 22일자 한국 특허 출원 제10-2017-0036335호 및 2018년 3월 22일자 한국 특허 출원 제10-2018-0033151호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[8] 종래의 리튬 이차전지는 양극 활물질의 주성분으로 작용 전압이 높고, 용량 특성이 우수한 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO₂)을 사용하였는데, 상기 리튬 함유 코발트 산화물은 탈 리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 고가이기 때문에, 리튬 이차전지를 대량 생산하기 어려운 문제점이 있었다.

[9] 최근에는 리튬 대비 ~3.5V 전압, 약 3.6g/cm³의 높은 용적 밀도, 약 170mAh/g의 이론 용량을 가지며, 코발트에 비해 고온 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 가격 또한 저렴한 리튬 인산철(LiFePO₄)계 화합물이 리튬 이차전지의 양극 활물질로서 조명되고 있다.

[10] 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 구조적으로 매우 안정한 양극 활물질이나, 전기 전도도와 이온 전도도가 낮은 단점이 있다. 이에, 리튬 인산철계 양극 활물질의 표면에 탄소를 코팅시켜 전기 전도도를 개선하고, 리튬 인산철계 양극 활물질의 입자 크기를 감소시켜 이온 전도도를 개선하여 적용하고 있다.

[11] 그러나, 양극 활물질의 입자 크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가하고, 양극 활물질 입자 간 응집이 심하게 발생하여 분산이 어려워지는 문제가 있었다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 입자 크기를 감소시킨 리튬 인산철계 양극 활물질의 응집을 억제하고, 분산성을 향상시키며, 점도를 낮춰 흐름성을 개선하고, 최종 고품분의 함량을 증가시킬 수 있는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

[14]

과제 해결 수단

[15] 본 발명은 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계; 및 상기 양극 활물질 선분산체에 도전제, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법을 제공한다.

[16]

[17] 또한, 본 발명은 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 포함하며, 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만의 일차 입자이고, 점도가 2,000 내지 20,000cps(25°C)인 양극 활물질 선분산체 조성물을 제공한다.

[18]

[19] 또한, 본 발명은 상기 양극 활물질 선분산체 조성물에, 도전제 및 바인더를 더 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물을 제공한다.

[20]

[21] 또한, 본 발명은 상기 이차전지 양극용 슬러리 조성물을 사용해서 제조된 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[22]

발명의 효과

[23] 본 발명에 따르면, 입자 크기를 감소시킨 리튬 인산철계 양극 활물질의 응집을 억제하고, 분산성을 향상시켜 분산 입도를 낮출 수 있으며, 양극 활물질 선분산체 및 양극 슬러리의 점도를 낮춰 흐름성을 개선하여 공정성을 향상시키고, 최종 고품분의 함량을 증가시킬 수 있다.

[24]

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따른 양극용 슬러리 조성물의 전단 점성률(Shear viscosity)를 나타낸 그래프이다.

[26] 도 2는 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따른 양극용 슬러리 조성물의 흐름성을 나타낸 그래프이다.

[27] 도 3은 실시예 1~3 및 비교예 1~2에 따른 양극용 슬러리 조성물을 사용하여 제조된 양극의 접착력을 나타낸 그래프이다.

[28]

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [30]
- [31] 본 발명의 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법은 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계; 및 상기 양극 활물질 선분산체에 도전제, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조하는 단계;를 포함한다.
- [32]
- [33] 리튬 인산철계 양극 활물질의 경우 구조적으로 매우 안정한 양극 활물질이나, 전기 전도도와 이온 전도도가 낮은 단점이 있다. 이에, 리튬 인산철계 양극 활물질의 표면에 탄소를 코팅시켜 전기 전도도를 개선하고, 리튬 인산철계 양극 활물질의 입자 크기를 감소시켜 이온 전도도를 개선하여 적용하고 있다.
- [34] 종래에는 이와 같이 리튬 인산철계 양극 활물질의 입자 크기를 감소시킴에 따라 양극 활물질 입자 간 응집이 심하게 발생하여 분산이 어려웠다.
- [35] 이에, 본 발명은 먼저 리튬 인산철계 양극 활물질을 분산제를 사용하여 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조한 후, 상기 양극 활물질 선분산체에 도전제, 바인더 등을 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조함으로써, 입자 크기를 감소시킨 리튬 인산철계 양극 활물질의 분산성 문제를 해결하였다.
- [36]
- [37] 먼저, 상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는, 용매에 리튬 인산철계 양극 활물질과 분산제를 혼합한다. 양극 활물질 선분산체 제조 시 분산제를 반드시 함께 혼합하여야 하는데, 상기 분산제는 통상적으로 사용되는 분산제를 사용할 수 있고, 반드시 제한되는 것은 아니나, 보다 바람직하게는 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR)를 사용할 수 있다.
- [38] 상기 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR)는 니트릴 부타디엔 고무(NBR)을 수소 첨가 반응시켜 원래 니트릴 부타디엔 고무(NBR)에 포함되어 있던 이중 결합이 단일 결합이 된 것을 의미한다.
- [39]
- [40] 상기 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 분산제는, 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 전체 중량에 대하여 아크릴로니트릴(Acrylonitrile, AN) 유래의 반복 단위 함유량이 20 내지 50중량%일 수 있으며, 보다 바람직하게는 25 내지 45중량%, 가장 바람직하게는

30 내지 40중량%일 수 있다.

[41]

[42] 상기 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 분산제는, 수소화된 부타디엔(Hydrogenated butadiene, HBD) 비율이 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[43] [식 1]

[44] $1(\%) \leq \text{HBDwt\%} / (\text{BD} + \text{HBD})\text{wt\%} \times 100 \leq 30(\%)$

[45] 상기 식 1에서, HBDwt%는 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 전체 중량에 대하여 수소화된 부타디엔(HBD) 유래 반복단위의 중량%이고, (BD+HBD)wt%는 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 전체 중량에 대하여 부타디엔(BD) 유래 반복단위와 수소화된 부타디엔(HBD) 유래 반복단위의 중량%이다.

[46] 보다 바람직하게는 상기 식 1의 수소화된 부타디엔(HBD) 비율은 5 내지 25%, 가장 바람직하게는 10 내지 25%일 수 있다.

[47] 상기 식 1의 수소화된 부타디엔(HBD)의 비율이 1% 미만일 경우 양극 활물질표면에 코팅된 탄소 코팅 표면과 결합력이 저하되어 분산액 제조시 습윤이 잘 이루어지지 않아 분산성이 저하될 수 있으며, 30%를 초과할 경우 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무의 분산매에 대한 용해도가 감소할 수 있다.

[48]

[49] 상기 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(HNBR) 분산제는, 중량 평균 분자량(MW)이 10,000 내지 700,000일 수 있으며, 보다 바람직하게는 25,000 내지 600,000, 가장 바람직하게는 200,000 내지 400,000일 수 있다.

[50]

[51] 상기 분산제는 리튬 인산철계 양극 활물질 100중량부에 대하여 0.8 내지 1.5중량부 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 0.8 내지 1.3중량부, 가장 바람직하게는 1 내지 1.2중량부 포함할 수 있다. 상기 분산제가 0.8중량부 미만으로 포함될 경우 분산 입도가 감소할수록 양극 활물질의 표면적이 증가하고, 증가된 양극 활물질의 표면을 분산제가 충분히 감싸지 못하여 점도가 크게 상승할 수 있으며, 1.5중량부를 초과할 경우 양극 활물질의 표면에 흡착되지 못한 과량의 분산제가 용매 내에 존재하여 점도 상승의 원인이 될 수 있다.

[52]

[53] 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

[54] [화학식 1]

[55] $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}'_x\text{PO}_{4+b}\text{A}_b$

[56] 상기 화학식 1에서, M'은 Mn, Ni, Co, Cu, Sc, Ti, Cr, V 및 Zn로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, A는 S, Se, F, Cl 및 I로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상이고, $-0.5 < a < 0.55$, $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq b \leq 0.1$ 일 수 있다.

[57] 예를 들어, 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 LiFePO_4 일 수 있다. 또한, 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 전기 전도도를 향상시키기 위하여 입자 표면에 탄소계 물질이 코팅될 수 있다.

[58]

[59] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있고, 보다 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있다.

[60]

[61] 상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는, 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 투입한 후, 교반 또는 밀링(milling)하여 분산시킬 수 있다. 상기 교반 또는 밀링(milling)은 통상의 교반 또는 밀링(milling) 방법에 따라 실시될 수 있으며, 예를 들어, 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서 또는 TK 믹서 등과 같은 교반, 밀링 장치를 이용하여 실시될 수 있다. 보다 바람직하게는 호모게나이저 및 비즈밀에 의해 분산을 실시할 수 있다.

[62]

[63] 상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는, 상기 양극 활물질 선분산체에 포함된 리튬 인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만이 되도록 분산시킬 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 양극 활물질 선분산체에 포함된 리튬 인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만의 일차 입자로서 분산되어 있을 수 있으며, 보다 바람직하게는 $0.9\mu\text{m}$ 미만, 가장 바람직하게는 $0.8\mu\text{m}$ 미만의 일차 입자로서 분산되어 있을 수 있다.

[64]

[65] 한편, 상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는, 상기 양극 활물질 선분산체의 점도가 2,000 내지 20,000cps(25°C)가 되도록 제조할 수 있으며, 보다 바람직하게는 9,000 내지 14,000cps(25°C), 가장 바람직하게는 10,000 내지 13,500cps(25°C)일 수 있다.

[66]

[67] 본 발명은 입자 크기를 감소시킨 리튬 인산철계 양극 활물질을 분산제와 함께 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조함으로써, 입자 크기를 감소시킨 리튬 인산철계 양극 활물질의 분산성을 현저히 개선하고, 동시에 점도를 낮출 수 있다.

[68]

구체적으로, 상기와 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 제조되는 양극 활물질 선분산체 조성물은 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 포함하며, 상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만의 일차 입자이고, 점도가 2,000 내지 20,000cps(25°C)일 수 있다.

[69]

[70] 다음으로, 상기 양극 활물질 선분산체에 도전재, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조한다.

[71]

[72] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 이차전지에 있어서, 화학 변화를 야기하지 않고 전기 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케트젠블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노 튜브, 탄소 섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다. 상기 도전재는 양극용 슬러리 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[73]

[74] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상 또는 이들의 공중합체일 수 있다. 상기 바인더는 양극용 슬러리 조성물 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[75]

[76] 상기 추가 용매는 상기 양극 활물질 선분산체와 마찬가지로 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있고, 보다 바람직하게는 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용할 수 있으며, 양극 활물질 선분산체 조성물에서의 용매와 동일한 용매를 사용할 수 있다.

[77]

[78] 상기 양극용 슬러리를 제조하는 단계는, 상기 양극 활물질 선분산체에 포함된 리튬 인산철계 양극 활물질 이외에, 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질을 더 혼합할 수 있다.

[79] [화학식 2]

[80]
$$\text{Li}_{42}\text{Ni}_{1-x2-y2}\text{Co}_{x2}\text{M}^3_{y2}\text{M}^4_{z2}\text{O}_2$$

- [81] 상기 화학식 2에서, $1.0 \leq a_2 \leq 1.5$, $0 < x_2 \leq 0.2$, $0 < y_2 \leq 0.2$, $0 \leq z_2 \leq 0.1$ 이며, M^3 은 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이고, M^4 는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.
- [82]
- [83] 상기 리튬 인산철계 양극 활물질과 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질은 1:99 내지 40:60의 중량비로 혼합될 수 있으며, 보다 바람직하게는 2:98 내지 30:70의 중량비, 가장 바람직하게는 5:95 내지 15:85의 중량비로 혼합될 수 있다.
- [84]
- [85] 또한, 상기 양극용 슬러리를 제조할 때, 상기 양극 활물질 선분산체에 추가로 분산제를 더 혼합할 수도 있으며, 이외에 전극에 필요한 성능 구현을 위해 기타 첨가제를 더 혼합할 수도 있다.
- [86]
- [87] 이와 같이 리튬 인산철계 양극 활물질을 분산제와 함께 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조하고, 상기 양극 활물질 선분산체에 도전제 및 바인더를 혼합하여 양극용 슬러리를 제조함으로써, 리튬 인산철계 양극 활물질의 분산성이 개선되고, 양극용 슬러리의 점도가 낮아지고 흐름성이 개선되어 공정성이 향상되며, 최종 양극 슬러리의 고형분이 증가될 수 있다. 또한, 양극 활물질의 분산성이 개선될수록 양극의 접착력이 향상될 수 있으며, 접착력이 개선됨에 따라 양극 슬러리의 조성에서 기존보다 바인더의 함량을 감소시킬 수 있다.
- [88]
- [89] 또한, 본 발명은 상기한 이차전지 양극용 슬러리 조성물을 사용해서 제조된 이차전지용 양극을 제공한다.
- [90] 구체적으로, 상기 양극은 양극 집전체, 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하며, 상기한 양극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 양극 활물질 층을 포함한다.
- [91] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500 \mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [92]
- [93] 상기 양극은 상기한 양극용 슬러리 조성물을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 슬러리를

조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.

[94]

[95] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기한 양극용 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[96]

[97] 또한, 본 발명의 또 다른 일례에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[98]

상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[99]

[100] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[101]

상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[102]

[103] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함한다.

[104]

상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_β ($0 < \beta < 2$), SnO_2 , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및

경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[105] 또한, 상기 바인더 및 도전제는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[106]

[107] 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질 층 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 활물질 층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[108]

[109] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[110]

[111] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[112] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[113] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone),

ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; 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; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[114]

[115] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 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.

[116]

[117] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[118]

[119] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[120] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[121] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[122] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[123] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[124]

[125] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[126]

[127] **실시예 1**

[128] 평균 입경(D₅₀) 1.2 μ m의 응집되어 있는 LiFePO₄ 양극 활물질 100중량부, HNBR 분산제(AN 37중량%, HBD 비율 21%) 1중량부, N-메틸피롤리돈 용매 65.7중량부를 혼합하고, 호모 믹서(Homo mixer)를 이용하여 3,000rpm에서 60분 동안 습윤 공정을 진행하였다. 이후 비드 밀(Beads mill)(Beads size: 1mm)를 이용하여 2,000rpm에서 90분 동안 순환(circulation) 공정을 진행하여 양극 활물질 선분산체를 제조하였다. 이때, 양극 활물질 선분산체에 분산된 LiFePO₄ 양극 활물질은 평균 입경(D₅₀)이 0.75 μ m였다.

[129] 상기 양극 활물질 분산체에 양극 활물질 LiNi_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2}O₂을 LiFePO₄ 대비 9:1의 중량비로 추가하고, 바인더로서 PVdF, 도전재로서 카본블랙을 N-메틸피롤리돈 용매에 양극 활물질(NMC+LFP):바인더:도전재=96:1:3의 중량비로 혼합하고, 호모 믹서(Homo mixer)를 이용하여 3,000rpm에서 80분 동안 분산하여 양극용 슬러리를 제조하였다. 이때, 제조된 양극용 슬러리의 고형분 함량은 약 60.0%였다.

[130]

[131] **실시예 2**

[132] 양극 활물질 선분산체 제조 시, 호모 믹서(Homo mixer)를 이용하여 3,000rpm에서 60분 동안 습윤 공정을 진행하고, 비드 밀(Beads mill)(Beads size: 1mm)를 이용하여 2,000rpm에서 30분 동안 순환(circulation) 공정을 진행하여 양극 활물질 선분산체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 양극 활물질 선분산체에 분산된 LiFePO_4 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $0.92\mu\text{m}$ 였다.

[133]

[134] **실시예 3**

[135] 양극 활물질 선분산체 제조 시, 호모 믹서(Homo mixer)를 이용하여 3,000rpm에서 60분 동안 습윤 공정을 진행하고, 비드 밀(Beads mill)을 실시하지 않고 양극 활물질 선분산체를 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 이때, 양극 활물질 선분산체에 분산된 LiFePO_4 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1.17\mu\text{m}$ 였다.

[136]

[137] **비교예 1**

[138] 양극 활물질로서 평균 입경(D_{50}) $1.2\mu\text{m}$ 의 LiFePO_4 , 도전체로서 카본블랙, 바인더로서 PVDF를 N-메틸피롤리돈 용매에 중량비로 85:10:5의 비율로 혼합하고, 호모 믹서(Homo mixer)를 이용하여 3,000rpm에서 60분 동안 습윤 공정을 진행하였으며, 이후 비드 밀(Beads mill)(Beads size: 1mm)를 이용하여 2,000rpm에서 90분 동안 순환(circulation) 공정을 진행하여 양극용 슬러리를 제조하였다.

[139] 양극 활물질 선분산체를 제조하지 않고, 양극 활물질, 도전체, 바인더를 한꺼번에 투입하여 양극 슬러리를 제조한 비교예 1의 경우, 양극 활물질의 분산이 충분히 이루어지지 않아, 약 $30\mu\text{m}$ 정도의 거분이 발생하였다. 이와 같이 거분이 발생하게 되면, 양극 슬러리 코팅 공정에서 필터 막힘이나 코팅 표면에 알갱이가 발생하는 표면 불량 발생할 수 있다.

[140]

[141] **비교예 2**

[142] 양극 활물질 선분산체 제조 시, HNBR 분산제를 투입하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극용 슬러리를 제조하였다.

[143]

[144] **[실험예 1: 전단 점성률(Shear viscosity) 측정]**

[145] 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 양극용 슬러리를 TA instrument社 Rheometer(DHR2)을 이용하여 전단 점성률을 측정하였다. 측정 방법은 25°C , DHR2 장비 콘센트릭 실린더(Concentric cylinder)형의 액세서리를 이용하고 상기 슬러리 10ml을 투입 후 전단 점성률을 측정하였다. 그 결과로도 1에 나타내었다.

[146] 도 1을 참조하면, 리튬 인산철계 양극 활물질을 HNBR 분산제와 함께 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조한 후, 바인더 및 도전체를 투입하여

양극용 슬러리를 제조한 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1에 비하여 점도가 전반적으로 상당히 낮게 나타났다. 이는 양극 활물질의 분산성이 현저히 개선된 것을 의미한다. 비교예 2의 경우, 분산제 없이 선분산 공정을 적용하여 활물질 입자를 분산시킴으로 인해 분산된 입자가 재응집 되어 분산성 개선 효과가 나타나지 않았으며, 선분산을 하지 않은 비교예 1에 비해 점도가 더 증가한 것을 확인할 수 있다. 한편, 양극 활물질 선분산체 제조 시 리튬 인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)이 1 μ m 미만이 되도록 분산시킨 실시예 1 및 2의 경우 분산성이 더욱 개선되고, 이에 따라 점도도 더 낮아진 것을 확인할 수 있다.

[147]

[148] **[실험예 2: 흐름성 평가]**

[149] 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 양극용 슬러리를 TA instrument社 Rheometer(DHR2)를 이용하여 점탄성(Viscoelasticity)를 측정하였다. 측정 방법은 **25 $^{\circ}$ C**, DHR2 장비 콘센트릭 실린더(Concentric cylinder)형의 액세서리를 이용하고 상기 슬러리 10ml을 투입 후 점탄성을 측정하였으며, 이때, 점탄성은 유체에 Sine파 진동(Strain)을 가하고 그에 따른 Response(Stress)를 측정하는 것으로, 위상각(Phase angle)이 커질수록 유체의 점성이 크고 흐름성이 개선된 것으로 평가할 수 있다. 그 측정 결과를 도 2에 나타내었다.

[150] 도 2를 참조하면, 리튬 인산철계 양극 활물질을 HNBR 분산제와 함께 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조한 후, 바인더 및 도전제를 투입하여 양극용 슬러리를 제조한 실시예 1 내지 3의 경우 비교예 1에 비하여 점성이 크게 나타나 흐름성이 현저히 개선된 것을 알 수 있다. 비교예 2의 경우, 분산제 없이 선분산 공정으로 활물질 입자를 분산시킴에 따라 분산된 입자들이 슬러리 상안정성을 유지하지 못하고 재응집되어 흐름성이 보다 저하된 것을 확인할 수 있다. 한편, 양극 활물질 선분산체 제조 시 리튬 인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)이 1 μ m 미만이 되도록 분산시킨 실시예 1 및 2의 경우 흐름성이 더욱 개선된 것을 확인할 수 있다. 이는 분산성 개선에 의해 양극 슬러리 내에서 입자간의 구조 형성이 감소한 영향인 것으로 보인다.

[151]

[152] **[실험예 3: 양극의 접착력 평가]**

[153] 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 양극용 슬러리를 알루미늄 집전체에 도포하고, 130 $^{\circ}$ C에서 건조 후 압연하여 양극을 제조하였다.

[154] 상기 실시예 1~3 및 비교예 1~2에서 제조된 양극용 슬러리를 사용하여 제조된 양극을 TXA 만능시험기(UTM)를 이용하여 전극의 접착력을 측정하였다. 측정 방법은 10x150mm의 너비로 타발한 양극을 양면 테이프를 붙인 슬라이드 글라스에 부착하였다. 이후, 부착면을 균일하게 하기 위하여 2kg 하중의 롤러를 이용하여 압착시켜 샘플을 제조하였으며, 제조된 샘플을 접착력 측정기의 측정부에 위치시킨 후 180도의 각도로 박리하였으며, 그 측정 결과를 도 3에 나타내었다.

- [155] 도 3을 참조하면, 리튬 인산철계 양극 활물질을 HNBR 분산제와 함께 선분산시켜 양극 활물질 선분산체를 제조한 후, 바인더 및 도전재를 투입하여 양극용 슬러리를 제조한 실시예 1~3의 경우 비교예 1~2에 비하여 전극 접착력이 현저히 증가된 것을 알 수 있다. 이는 비교예 1~2의 경우 응집된 양극 활물질 입자 내부에 존재하는 바인더가 접착력에 기여하지 못하여 접착력이 저하된 것으로 생각된다.
- [156] 한편, 양극 활물질 선분산체 제조 시 리튬 인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만이 되도록 분산시킨 실시예 1 및 2의 경우 전극 접착력이 더욱 개선되어, 양극 활물질이 분산성이 개선될 수록 전극 접착력이 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 실시예 1 및 2처럼 전극 접착력의 개선됨에 따라, 전극 조성에서 바인더의 비율을 감소시킬 수 있는 장점이 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 혼합하여 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계; 및
상기 양극 활물질 선분산체에 도전제, 바인더 및 추가 용매를 더 혼합하여 양극용 슬러리를 제조하는 단계;
를 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무(Hydrogenated Nitrile ButadieneRubber,HNBR)을 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 상기 리튬 인산철계 양극 활물질 100중량부에 대하여 0.8 내지 1.5중량부로 혼합하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는,
상기 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 투입한 후, 교반 또는 밀링(milling)하여 분산시키는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는,
상기 양극 활물질 선분산체에 포함된 리튬 인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀)이 1 μ m 미만인 되도록 분산시키는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 선분산체를 제조하는 단계는,
상기 양극 활물질 선분산체의 점도가 2,000 내지 20,000cps(25°C)가 되도록 하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.
[화학식 1]
$$\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}^1_x\text{PO}_{4+b}\text{A}_b$$

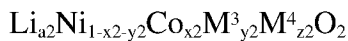
상기 화학식 1에서, M¹은 Mn, Ni, Co, Cu, Sc, Ti, Cr, V 및 Zn로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, A는 S, Se, F, Cl 및 I로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상이고, -0.5 < a < 0.5, 0 ≤ x < 0.5, 0 ≤ b ≤ 0.1이다.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),

비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상 또는 이들의 공중합체인 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 도전재는 카본 블랙, 흑연, 탄소섬유, 탄소 나노 튜브, 아세틸렌 블랙, 케트젠 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 금속 분말, 금속 섬유, 도전성 금속 산화물, 도전성 위스키, 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 양극용 슬러리를 제조하는 단계는,
상기 양극 활물질 선분산체에 하기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질을 더 혼합하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, $1.0 \leq a2 \leq 1.5$, $0 < x2 \leq 0.2$, $0 < y2 \leq 0.2$, $0 \leq z2 \leq 0.1$ 이며, M^3 은 Mn 및 Al으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종 이상이고, M^4 는 Ba, Ca, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb 및 Mo으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이다.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 리튬 인산철계 양극 활물질과 상기 화학식 2로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물의 양극 활물질은 1:99 내지 40:60의 중량비로 혼합되는 이차전지 양극용 슬러리 조성물의 제조방법.

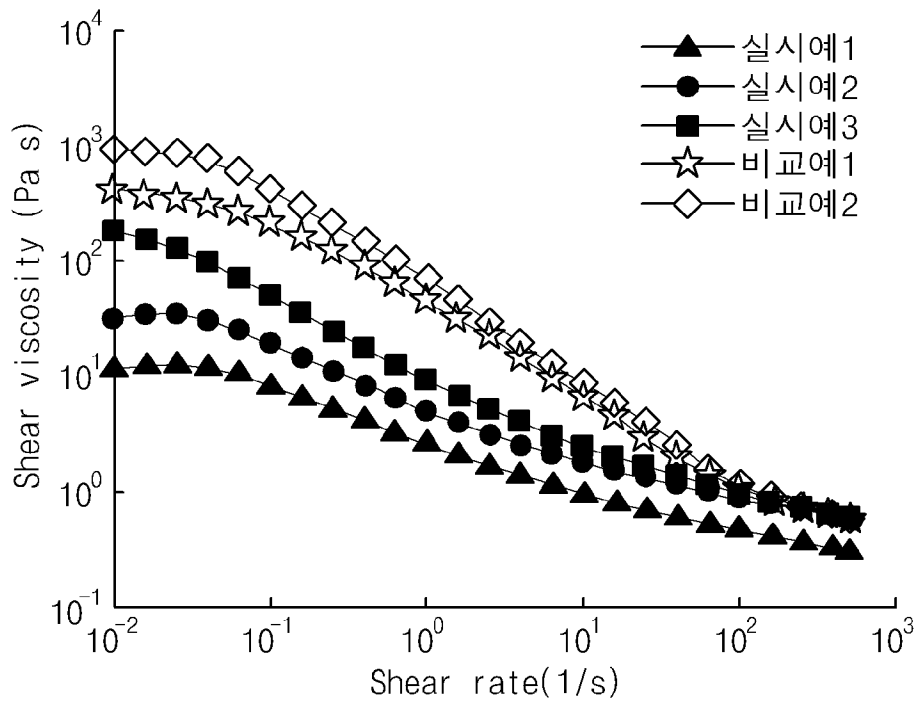
[청구항 12] 리튬 인산철계 양극 활물질, 분산제 및 용매를 포함하며,
상기 리튬 인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 미만의 일차 입자이고,
점도가 2,000 내지 20,000cps(25°C)인 양극 활물질 선분산체 조성물.

[청구항 13] 제12항에 따른 양극 활물질 선분산체 조성물에,
도전재 및 바인더를 더 포함하는 이차전지 양극용 슬러리 조성물.

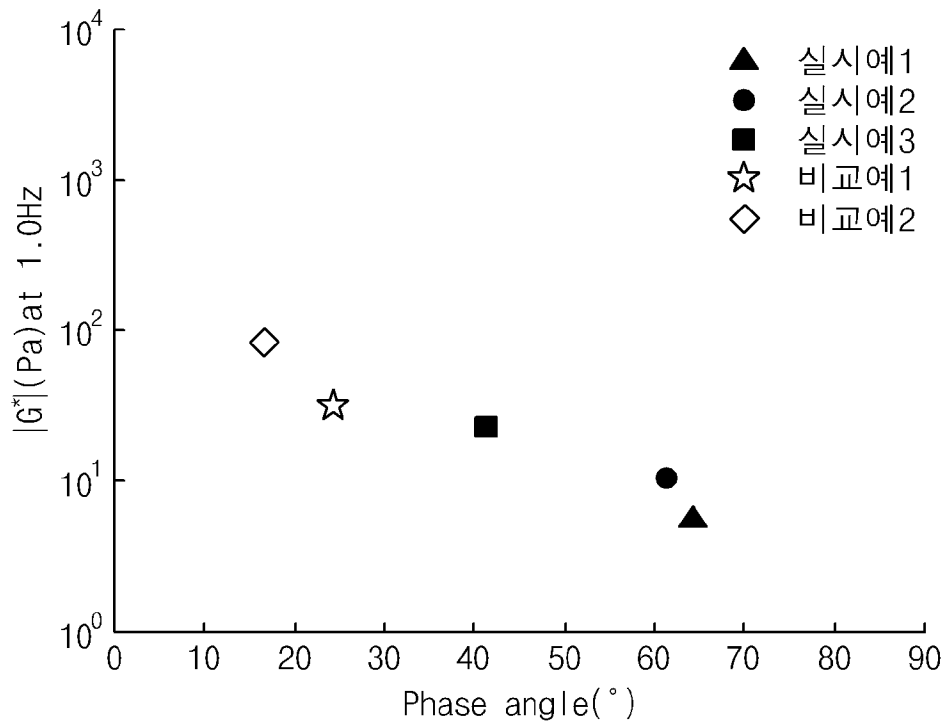
[청구항 14] 제13항에 따른 이차전지 양극용 슬러리 조성물을 이용하여 제조된 이차전지용 양극.

[청구항 15] 제14항에 따른 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

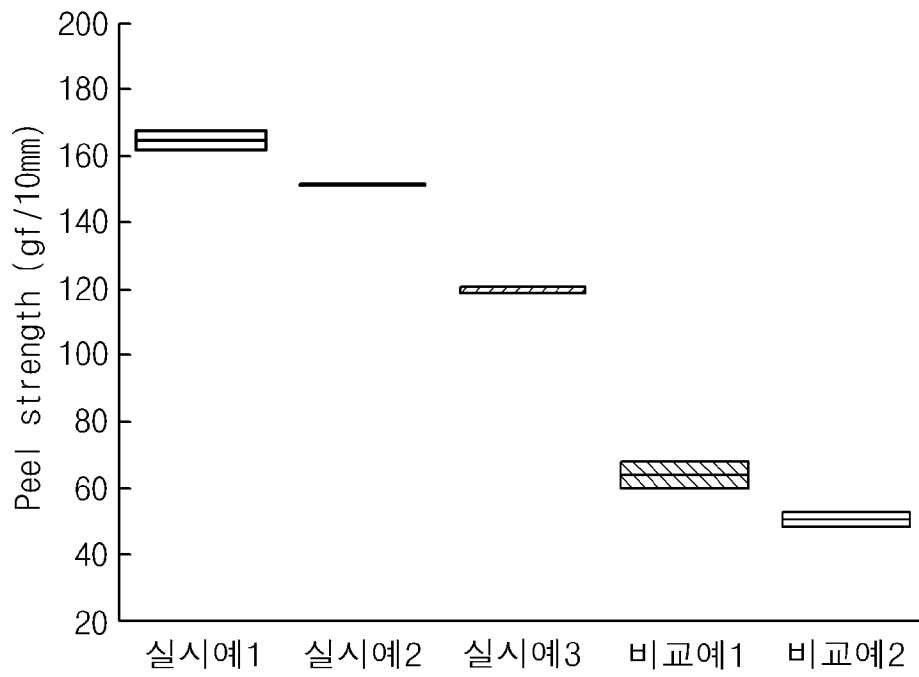
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/003395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/48; H01G 11/22; B82B 1/00; H01M 4/13; C01B 31/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01G 11/24; H01M 4/36; H01M 4/136; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 4/485

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: lithium iron phosphate, cathode active material, dispersing agent, solvent, conductor, binder, slurry, hydrogenated nitrile butadiene rubber, viscosity, average particle diameter, milling, lithium complex transition metal oxide, 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 10-1669807 B1 (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 27 October 2016 See abstract; paragraphs [0046], [0721]-[0722], [0740]-[0747], [0755]-[0757], [0763]-[0772], [0781], [0814]-[0818]; claims 1-11.	1-9, 12-15
Y		10-11
Y	KR 10-2014-0032229 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 March 2014 See abstract; and claims 1-3.	10-11
A	KR 10-2016-0039835 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2016 See abstract; and claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2015-0016852 A (CHEIL INDUSTRIES INC.) 13 February 2015 See abstract; and claims 1-13.	1-15
A	KR 10-1569243 B1 (ZEON CORPORATION) 13 November 2015 See abstract; claims 1-5, 10-15.	1-15

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

06 JULY 2018 (06.07.2018)

Date of mailing of the international search report

06 JULY 2018 (06.07.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/003395

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1669807 B1	27/10/2016	CN 102106023 A	22/06/2011
		CN 102106023 B	02/07/2014
		JP 2010-033957 A	12/02/2010
		JP 2010-055968 A	11/03/2010
		JP 5396776 B2	22/01/2014
		JP 5515249 B2	11/06/2014
		KR 10-2011-0046517 A	04/05/2011
		WO 2010-013786 A1	04/02/2010
KR 10-2014-0032229 A	14/03/2014	US 2014-0065477 A1	06/03/2014
KR 10-2016-0039835 A	12/04/2016	CN 106663814 A	10/05/2017
		EP 3203559 A1	09/08/2017
		JP 2017-524235 A	24/08/2017
		KR 10-1764470 B1	02/08/2017
		US 2016-0336587 A1	17/11/2016
		WO 2016-053059 A1	07/04/2016
KR 10-2015-0016852 A	13/02/2015	WO 2015-020280 A1	12/02/2015
KR 10-1569243 B1	13/11/2015	CN 102549693 A	04/07/2012
		CN 102549693 B	12/03/2014
		JP 5549672 B2	16/07/2014
		KR 10-2012-0040223 A	26/04/2012
		WO 2011-013756 A1	03/02/2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/136(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 4/485(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/62; H01M 4/48; H01G 11/22; B82B 1/00; H01M 4/13; C01B 31/02; H01M 10/052; H01M 4/58; H01G 11/24; H01M 4/36; H01M 4/136; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 4/485 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: 리튬인산철, 양극활물질, 분산제, 용매, 도전재, 바인더, 슬러리, 하이드로제네이티드 니트릴 부타디엔 고무, 점도, 평균입경, 밀링, 리튬 복합 전이금속 산화물, 양극, 이차전지		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1669807 B1 (토요잉크SC홀딩스주식회사) 2016.10.27 요약; 단락 [0046], [0721]-[0722], [0740]-[0747], [0755]-[0757], [0763]-[0772], [0781], [0814]-[0818]; 청구항 1-11 참조.	1-9, 12-15
Y		10-11
Y	KR 10-2014-0032229 A (삼성에스디아이 주식회사) 2014.03.14 요약; 및 청구항 1-3 참조.	10-11
A	KR 10-2016-0039835 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.12 요약; 및 청구항 1-13 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0016852 A (제일모직주식회사) 2015.02.13 요약; 및 청구항 1-13 참조.	1-15
A	KR 10-1569243 B1 (제온 코포레이션) 2015.11.13 요약; 청구항 1-5, 10-15 참조.	1-15
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 07월 06일 (06.07.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 07월 06일 (06.07.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163 

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1669807 B1	2016/10/27	CN 102106023 A	2011/06/22
		CN 102106023 B	2014/07/02
		JP 2010-033957 A	2010/02/12
		JP 2010-055968 A	2010/03/11
		JP 5396776 B2	2014/01/22
		JP 5515249 B2	2014/06/11
		KR 10-2011-0046517 A	2011/05/04
		WO 2010-013786 A1	2010/02/04
KR 10-2014-0032229 A	2014/03/14	US 2014-0065477 A1	2014/03/06
KR 10-2016-0039835 A	2016/04/12	CN 106663814 A	2017/05/10
		EP 3203559 A1	2017/08/09
		JP 2017-524235 A	2017/08/24
		KR 10-1764470 B1	2017/08/02
		US 2016-0336587 A1	2016/11/17
		WO 2016-053059 A1	2016/04/07
KR 10-2015-0016852 A	2015/02/13	WO 2015-020280 A1	2015/02/12
KR 10-1569243 B1	2015/11/13	CN 102549693 A	2012/07/04
		CN 102549693 B	2014/03/12
		JP 5549672 B2	2014/07/16
		KR 10-2012-0040223 A	2012/04/26
		WO 2011-013756 A1	2011/02/03