



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월11일
(11) 등록번호 10-2109087
(24) 등록일자 2020년05월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0042153
(22) 출원일자 2017년03월31일
심사청구일자 2018년09월12일
(65) 공개번호 10-2017-0113458
(43) 공개일자 2017년10월12일
(30) 우선권주장
1020160039238 2016년03월31일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020120081975 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
이수립
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
김수현
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 노석철

(54) 발명의 명칭 **안전성이 개선된 양극 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요약

본 발명은 양극 활물질과 폴리암산(poly(amic acid))을 포함하는 양극에 관한 것으로, 상기 양극을 포함하는 리튬이차전지가 160 ℃ 이상의 비정상적인 작동 범위에 있게 되면 폴리암산의 축합 반응이 일어나 폴리이미드를 형성하게 되며, 상기 폴리이미드는 피막 형태로 양극 활물질 입자를 둘러싸면서 리튬 이온 및 전자의 이동을 막아 전류의 흐름을 막고, 또한, 추가 반응에 의한 이상발열 및 열폭주나 연소가 일어나는 것을 억제한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 2200/10 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

정혜원

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이재현

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070008405 A*

JP5515572 B2

KR101657081 B1

JP2000021412 A

KR1020120062893 A

KR1020130021209 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

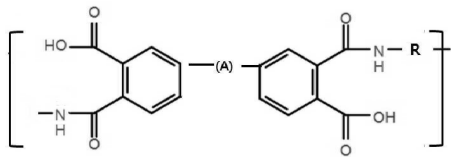
청구항 1

양극, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하는 리튬이차전지에 있어서,

양극 활물질과 하기 화학식 1a로 표시되는 폴리암산(poly(amic acid))을 포함하고,

상기 폴리암산은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

R은 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로젠 원자로 치환된 것일 수 있고,

A는 상기 화학식 1a에서 각각 독립적으로, 결합, 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로젠 원자로 비치환된 것일 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

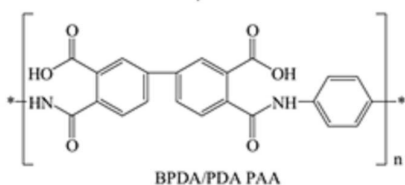
상기 폴리암산은 160 °C 이상의 온도에서 폴리이미드로 전환되는 것인 리튬이차전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리암산은 하기 화학식 2a로 표시되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지:

[화학식 2a]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리암산은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 2 내지 5 중량부의 양으로 사용되는 것을 특징으로 하는

리튬이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 양극의 바인더 고분자로 상기 폴리암산이 단독 사용되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 폴리암산은 5,000 내지 200,000 범위의 분자량을 가지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 양극이, 160 ℃ 에서 유리전이온도 또는 용점을 갖는 셀; 및 상기 셀의 내부에 피리딘과 디아세트산 무수물;을 포함하는 미소캡슐을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 안전성이 개선된 양극 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 이에 대한 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 많은 연구가 행해지고 있다. 특히, 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성의 리튬이온 전지, 리튬이온 폴리머 전지 등의 리튬 이차전지에 대한 수요가 높다.

[0004] 리튬이차전지는 정상작동영역에서 벗어나 비정상적인 환경인 네일 관통(nail penetration), 과충전, 외부단락 및 충격(crush) 등의 환경에 놓이게 되면, 내부 단락(short cut) 및 여러 화학반응으로 인한 발열반응으로 인하여 전지의 온도가 상승하게 되고 온도 상승에 따른 발열반응이 가속화되어 결국 전지가 발화하는 상황이 발생하게 된다.

[0005] 이를 해결하기 위해, 원통형, 각형과 같이 일정한 부피의 전지케이스를 구비한 전지에서는 CID (Circuit Interrupt Device) 소자를 셀 내부에 구비시켜, abuse 상황에서 가스(gas)를 발생시킴으로써 전지 내압을 상승시켜서 열폭주 이전에 CID 소자를 작동시켜서 전지의 발화 및 과열 현상을 막는다. 또한, PTC (Positive Temperature Coefficient) 소자는 특정 온도에서 매우 높은 저항값을 갖는 열적 활성 도체로서 단락 전류 및 과부하 전류를 자동적으로 차단하는 과전류 보호 장치의 하나인데, 특히 특정 온도에서 저항이 급격히 증가하여 전지에 공급되는 전류를 차단하고, 온도가 감소했을 때에는 다시 저항이 감소하여 전지에 전류가 공급되는 전기 소자이며, 원통형 전지에 적용되고 있다.

[0006] 그러나, 파우치 형태(pouch type)의 전지케이스를 갖는 기존의 CID 및 PTC 소자를 적용하기에 어려움이 있어, 전지의 비정상적인 환경에서도 안전성이 확보되도록 하는 근본적인 해결책이 필요하다.

발명의 내용

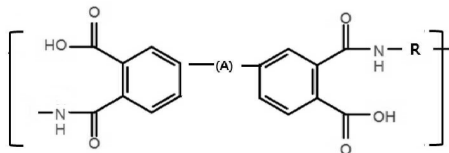
해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 본 발명의 일 양태에서는 전지가 비정상적인 환경에서 abuse 상황에 처했을 때, 전류 흐름이 차단되고 추가 반응에 의한 발열이 방지된 양극을 제공하고자 한다.
- [0010] 본 발명의 다른 양태에서는 상기 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

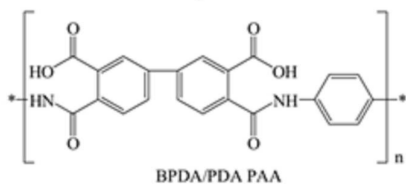
[0012] 본 발명의 일 양태에 따르면, 양극 활물질과 하기 화학식 1a로 표시되는 폴리암산(poly(amic acid))을 포함하는 양극이 제공된다:

[0013] [화학식 1a]



- [0014]
- [0015] 상기 화학식 1a에서,
- [0016] R은 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로겐 원자로 치환된 것일 수 있고,
- [0017] A는 상기 화학식 1a에서 각각 독립적으로, 결합, 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로겐 원자로 비치환된 것일 수 있다.
- [0018] 상기 폴리암산은 160 °C 이상의 온도에서 폴리이미드로 전환될 수 있다.
- [0019] 상기 폴리암산은 하기 화학식 2a로 표시될 수 있다:

[0020] [화학식 2a]



- [0021]
- [0022] 상기 폴리암산은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부의 양으로 사용될 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 양태에 따른 양극에서는 바인더 고분자로 상기 화학식 1a로 표시되는 폴리암산이 단독 사용될 수 있다.
- [0024] 상기 폴리암산은 5,000 내지 200,000 범위의 분자량을 가질 수 있다.
- [0025] 상기 양극은 160 °C 에서 유리전이온도 또는 용점을 갖는 셀; 및 상기 셀의 내부에 피리딘과 디아세트산 무수물;을 포함하는 미소캡슐을 더 포함할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 전술한 양극을 포함하는 리튬이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 양태에 따른 양극을 포함하는 리튬이차전지가 160 °C 이상의 비정상적인 작동 범위에 있게 되면 폴리암산의 축합 반응이 일어나 폴리이미드를 형성하게 된다. 상기 폴리이미드는 피막 형태로 양극 활물질 입자를 둘러싸면서 리튬 이온 및 전자의 이동을 막아 전류의 흐름을 막고, 또한, 추가 반응에 의한 이상발열 및 열폭주나 연소가 일어나는 것을 억제한다.

[0029] 상기 폴리암산이 폴리이미드로 전환하는 반응은 160 °C 이상의 온도에서만 일어나므로, 일반적인 전지 사용 온도범위에서는 상기 전환반응이 일어나지 않는 장점이 있다. 또한, 활물질층이 열개시체를 포함하지 않음에도 불구하고 상기 반응이 일어나게 되므로, 열개시체에 의한 전지 내부의 부반응 우려가 없는 장점이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

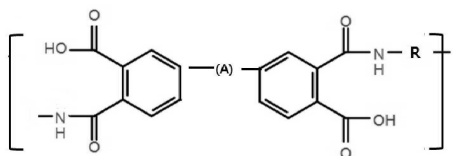
[0031] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 제시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0032] 본 발명의 일 실시양태에 따른 양극은 양극 활물질과 폴리암산(poly(amic acid))을 포함한다. 상기 폴리암산은 양극에서 사용되는 경우에 abuse 상황에서 폴리이미드로 중합되므로 전류 흐름을 차단하는 절연체로 작용할 수 있다. 폴리암산이 음극에 사용되는 경우, 폴리암산이 중합되더라도 음극 활물질 자체의 도전성에 의해 소량만으로는 전류 흐름이 차단되는 효과가 발생하지 않거나 극히 미미하게 되므로, 절연체로서의 효용을 갖는데 한계가 있다. 따라서, 상기 폴리암산은 양극에 사용되는 경우에 abuse 상황에서 더 효과적으로 전류 흐름을 차단하는 역할을 하게 된다.

[0033] 본 발명에서 사용가능한 폴리암산은 전지의 비정상적인 작동 조건, 즉, 160 °C 이상의 온도에서 폴리이미드로 전환될 수 있는 것이다.

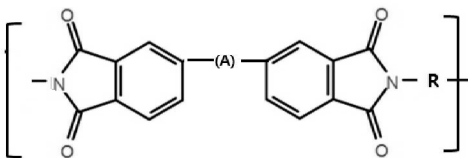
[0034] 이러한 폴리암산 및 폴리이미드는 하기 화학식 1a 및 화학식 1b를 반복단위로 포함하는 것일 수 있다:

[0035] [화학식 1a]



[0036]

[0037] [화학식 1b]



[0038]

[0039] 상기 화학식 1a 및 1b 각각에서,

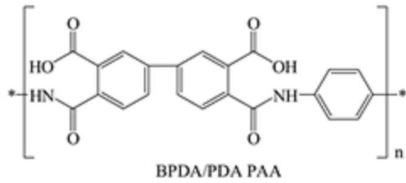
[0040] R은 독립적으로 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로젠 원자로 치환된 것일 수 있고,

[0041] A는 상기 화학식 1a 및 1b에서 각각 독립적으로, 결합, 탄소수 1 내지 12의 알케닐 또는 탄소수 6 내지 12의 방향족 고리일 수 있고, 상기 알케닐 또는 방향족 고리의 탄소원자 또는 수소원자는 비치환되거나 또는 원자가에 따라 산소, 황 또는 할로젠 원자로 비치환된 것일 수 있다.

[0042] 상기 R 또는 A 각각에서 방향족 고리는 독립적으로 페닐일 수 있다.

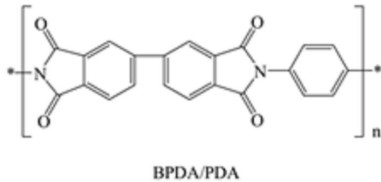
[0043] 상기 화학식 1a 및 1b의 비제한적인 구체예는 각각 하기 화학식 2a 및 2b로 표시될 수 있다:

[0044] [화학식 2a]



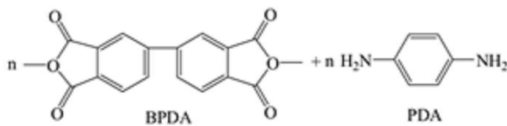
[0045]

[0046] [화학식 2b]



[0047]

[0048] 상기 화학식 2a의 화합물은 하기와 같이 화합물을 반응시켜 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0049]

[0051] 본 발명에서 폴리이미드는 절연 피막 형태로 양극 활물질 입자를 감싸면서 리튬 이온 및 전자의 이동을 막아 전류 흐름을 막게 되고, 추가 반응에 의해 이상발열 및 열폭주나 연소가 되는 것을 억제한다.

[0052] 상기 폴리암산은 양극 활물질 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 5 중량부의 양으로 포함될 수 있다. 폴리암산이 상기 상한치보다 많이 포함되는 경우에는 저항이 불필요하게 증가할 수 있고, 상기 하한치보다 적게 사용되는 경우에는 양극 활물질에 대한 피막 형성이 적절하게 이루어지지 않아 비정상적인 환경에서의 안전성이 확보되지 않을 수 있다. 이와 같이 포함된 폴리암산은 바인더 고분자 역할을 겸할 수 있다. 따라서, 양극합제 슬러리 제조시에 별도의 바인더 고분자를 보다 소량 사용하거나 혹은 별도의 바인더 고분자를 사용하지 않을 수 있다.

[0053] 또한, 상기 폴리암산은 5,000 내지 200,000 범위의 분자량을 가지는 것일 수 있다. 폴리암산의 분자량이 상기 상한치보다 클 경우에는 혼합이 용이하지 않게 되고 리튬 이온의 이동을 저하시킬 뿐만 아니라 저항을 불필요하게 증가시킬 수 있고, 폴리암산의 분자량이 상기 하한치보다 작을 경우에는 양극 활물질에 대한 피막 형성이 적절하게 이루어지지 않아 비정상적인 환경에서의 안전성이 확보되지 않을 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 양태에서 폴리암산의 이미드화는 160 °C 이상의 온도에서 일어나는 열에 의한 이미드화 반응(thermal imidization)으로, 이 경우, 양극합제 슬러리에는 폴리암산을 화합물에 의해 이미드화(chemical imidization)하는 첨가제, 예컨대, 피리딘, 아세트산 무수물이 포함되지 않아야 한다.

[0055] 본 발명의 다른 양태에서 폴리암산의 이미드화는 화합물에 의해 일어날 수 있으며, 이 경우, 피리딘, 디아세트산 무수물과 같은 첨가제가 양극합제 슬러리에 포함된다. 이 때, 상기 첨가제는 폴리암산 반복단위: 디아세트산 무수물: 피리딘을 1:5:5~1:20:20의 몰비로 양극합제 슬러리에 포함될 수 있다. 예컨대, 폴리암산 반복단위: 디아세트산 무수물: 피리딘은 1:10:10의 몰비로 양극합제 슬러리에 포함될 수 있다. 상기 첨가제는 이미드화 정도를 높이는 효과가 있으나, 이와 동시에 40 °C와 같은 저온에서 이미드화가 일어나도록 하는 효과도 갖고 있으므로, 160 °C 이상에서 피리딘, 디아세트산 무수물이 폴리암산의 이미드화 반응에 참여하도록 하는 것이 바람직하다. 예컨대, 160 °C 또는 그 이상의 목적하는 온도의 유리전이온도 또는 용점을 갖는 셀 및 상기 셀의 내부에 피리딘과 디아세트산 무수물을 포함하는 미세캡슐을 양극합제 슬러리에 포함시킬 수 있다. 상기 셀의 재료로는 당업계에서 통상적으로 사용되는 것으로, 160 °C 또는 그 이상의 목적하는 온도에서 유리전이온도 또는 용점을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 예컨대, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 필름일 수 있다. 상기 폴리암산은 양극합제 슬러리에 균일하게 분포되고, 상기 양극합제 슬러리로부터 형성된 양극 전체에도 균일하게 분포되어 있다.

- [0056] 상기 양극은, 도전재, 결합재가 분산매에 분산되어 있고, 경우에 따라서는 기타 충전제 등이 더 포함되어 있는 양극합제 슬러리를 양극 집전체 상에 도포, 건조하여 제조될 수 있다.
- [0057] 상기 양극 활물질의 비제한적인 예로는 망간계 스핀넬(spinel) 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다. 나아가, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-코발트계 산화물, 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 양극 활물질의 비제한적이고 구체적인 예로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 $0 \sim 0.33$ 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 \leq d < 0.1$, $a+b+c+d=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{Al}_d\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$, $0 < a < 0.1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a + b + c = 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$)를 들 수 있다. 그 밖에도, 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, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 100 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0059] 상기 도전재는 통상적으로 양극합제 슬러리 조성물 전체 중량을 기준으로 0.05 내지 5 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들면, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연(graphite); 카본 블랙(super-p), 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 또는 도전재로 카본 나노 튜브(Carbon Nano Tube: CNT), 그래핀(Graphene), 카본 나노 파이버(Carbon Nano Fiber: CNF), 및 탄소 섬유로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 결합재는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.5 내지 10 중량%로 첨가된다. 이러한 결합재의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0061] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0062] 상기 분산매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디아세톤 알코올, 디메틸포름알데히드, 프로필렌글리콜 모노메틸에테르, 메틸 셀로솔브, 에틸 셀로솔브, 부틸 셀로솔브, 이소프로필 셀로솔브, 아세틸아세톤, 메틸이소부틸케톤, n-부틸아세테이트, 셀로솔브 아세테이트, 톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 본 발명의 리튬 이차전지는 상기 양극과 함께, 음극, 분리막, 및 전해질을 포함하여 이루어질 수 있다.
- [0064] 음극은 음극 집전체 상에 음극 재료를 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.
- [0065] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 100 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학

적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0066] 상기 음극 재료는, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

[0067] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm이고, 두께는 일반적으로 3 ~ 100 μm이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 폴리이미드(PI), 아라미드, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리클로로트리플루오로에틸렌(PCTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플로라이드-헥사플루오르프로필렌(PVDF-HFP) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 또한, 올레핀계 폴리머로부터 형성된 필름 또는 부직포 형태의 다공성 기재의 적어도 일면에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물이 코팅되어 있는 복합 분리막이 사용될 수 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0068] 상기 전해질은 리튬염과 유기용매로 이루어져 있을 수 있다. 또는, 고체 전해질, 무기고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

[0069] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭사이드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0070] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₅Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0072] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0073] 또한, 비수계 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[0074] 상기 리튬이차전지는 필요에 따라 파우치형 전지케이스, 각형 전지케이스 또는 원통형 전지케이스에 수납되어 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본원 명세서에서 '파우치형 리튬이차전지'라 함은 리튬이차전지가 알루미늄 라미네이트 시트 형태의 전지케이스에 수납되어 있는 리튬이차전지를 의미하는 것으로, 각형 또는 원통형 전지케이스와는 달리 CID 또는 PTC 소재를 적용하기가 곤란하다는 점에서, 본 발명의 양극을 사용함

으로 인한 전지 열안전성 확보 효과는 파우치형 리튬이차전지에서 특히 유용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 양극이 파우치형 리튬이차전지에 사용되는 것으로 한정되는 것은 아니다.

[0076] 이하, 본 발명을 실시예 및 비교예를 통해 보다 상세히 설명하지만, 실시예 및 비교예는 본 발명의 이해를 보다 용이하게 하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니된다.

[0078] **실시예 1**

[0079] 양극 활물질로 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 95 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3중량%, 바인더 고분자로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 2중량%, 상기 화학식 2a로 표시된 BDPA/PDA PAA 0.5중량%와 함께 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극합제 슬러리를 제조하였다. 상기 양극합제 슬러리를 두께 20 μm 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0080] **실시예 2:**

[0081] PVdF를 1중량%로 사용하는 것과 BDPA/PDA PAA 1중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0083] **실시예 3:**

[0084] PVdF를 사용하지 않는 것과 BDPA/PDA PAA 2중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0086] **실시예 4:**

[0087] PVdF를 사용하지 않는 것과 BDPA/PDA PAA 3중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0090] **실시예 5:**

[0091] PVdF를 사용하지 않는 것과 BDPA/PDA PAA 5중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0093] **비교예 1:**

[0094] BDPA/PDA PAA를 사용하지 않는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0096] **비교예 2:**

[0097] BDPA/PDA PAA를 0.2중량% 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0099] **비교예 3:**

[0100] PVdF를 사용하지 않는 것과 BDPA/PDA PAA 7중량%를 사용하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[0102] **평가예:**

[0103] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극의 접착력을 측정하고 그 결과를 표 1에 기재하였다. 또한, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 양극의 실온 체적저항 및 170 °C 열처리시 체적저항을 측정하여 170 °C 열처리시 체적저항 변화율을 계산하고, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

	PVdF 바인더 첨가량(wt%)	폴리아민산 첨가량(wt%)	접착력 (gf/1.5cm)	전극초기 체적저항 (ohm)	170°C 열처리시 체적저항 (ohm)	170°C 열처리시 체적저항 변화율 (R170/R25)
실시예 1	2	0.5	7.2	3.31	3.63	1.10
실시예 2	1	1	6.9	3.19	4.36	1.37
실시예 3	0	2	7	3.27	9.35	2.86
실시예 4	0	3	8.3	3.85	21.53	5.59
실시예 5	0	5	11.1	9.45	46.33	4.90

비교예 1	2	0	7.1	3.05	2.58	0.85
비교예 2	2	0.2	6.9	3.06	2.69	0.88
비교예 3	0	7	11.7	27.53	76.21	2.77

[0106]

상기에서 본 발명에 대하여 살펴보았으며, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.