(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0010159
(43) 공개일자 2015년01월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0084783
(22) 출원일자 2013년07월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
(72) 발명자
임영창
충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)
이제완
충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법**

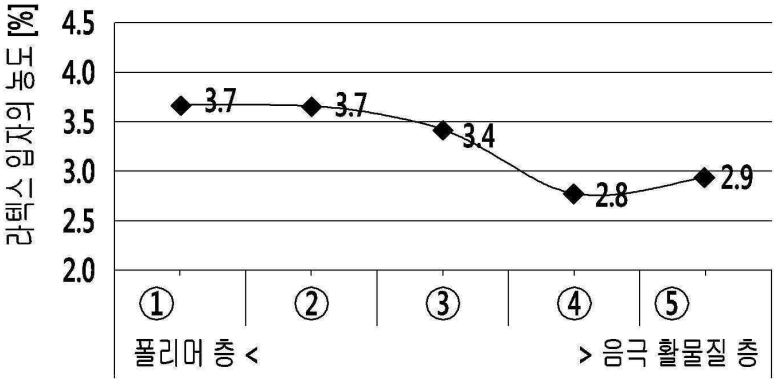
(57) 요 약

양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하고, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터, 및 전해질을 포함하고,

상기 음극은 집전체, 상기 집전체 위에 위치하고 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 라텍스 입자 및 수계 바인더를 포함하는 음극 활물질 층, 및 상기 음극 활물질 층 위에 위치하고 PVdF 라텍스 입자를 포함하는 폴리머 층을 포함하며,

상기 코팅층은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

대 표 도 - 도2



(72) 발명자

변인섭

충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)

김준섭

충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)

홍찬

충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)

김영환

충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)

박승희

충남 천안시 서북구 번영로 467, (성성동)

특허청구의 범위

청구항 1

양극;

음극;

상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하고, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터; 및

전해질을 포함하고,

상기 음극은 집전체, 상기 집전체 위에 위치하고 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 라텍스 입자 및 수계 바인더를 포함하는 음극 활물질 층, 및 상기 음극 활물질 층 위에 위치하고 PVdF 라텍스 입자를 포함하는 폴리머 층을 포함하며,

상기 코팅층은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함하고,

리튬 이차 전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자의 평균 입경은 100 내지 200 nm인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자의 중량평균분자량(Mw)은 500,000 내지 1,000,000 인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 높은 리튬 이차 전지.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 1.3 내지 3.0 배 높은 리튬 이차 전지.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내에서 상기 폴리머 층에 가까이 갈수록 높아지는 리튬 이차 전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자의 함량은 상기 폴리머 층 총량에 대하여 50 내지 80 중량%인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀 수지를 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 세라믹은 Al_2O_3, MgO, TiO_2, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ti(OH)_4$ 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 세라믹의 평균입경은 0.5 내지 0.7 ㎛인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 코팅층의 두께는 1 내지 5 ㎛ 인 것인 리튬 이차 전지.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 코팅층은 아라미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지 또는 이들의 조합을 포함하는 내열성 수지를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 16

PVdF 라텍스 입자를 물에 분산시켜 에멀젼 용액을 제조하는 단계;

상기 에멀젼 용액, 음극 활물질, 및 수계 바인더를 혼합하여 음극 활물질 층 조성물을 제조하는 단계;

집전체 위에 상기 음극 활물질 층 조성물을 도포 및 건조하여 음극을 제조하는 단계;

다공성 기재의 적어도 일면에 코팅층 조성물을 도포하여 세퍼레이터를 제조하는 단계; 및

양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터를 전해질에 함침하는 단계를 포함하고,

상기 코팅층 조성물은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 에멀젼 용액 내 PVdF 라텍스 고형분의 농도는 20 내지 40%인 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

청구항 19

제16항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자는 상기 수계 바인더 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부로 분산되는 리튬 이차 전지의 제조 방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성되는 것인 리튬 이차 전지의 제조 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자 장비의 소형화 및 경량화가 실현되고 휴대용 전자 기기의 사용이 일반화됨에 따라, 휴대용 전자 기기의 전원으로서 높은 에너지 밀도를 가지는 리튬 이차 전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)이 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 이동이 가능한 유기 전해질 또는 폴리머 전해질을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에서 인터칼레이션/디인터칼레이션 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[0004] 일반적으로, 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화로 인해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되면서 내부 저항의 증가에 의해 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것이 가장 큰 원인이다. 또한, 흡장 및 탈리되는 과정에서 음극에 흡장된 리튬 이온이 제대로 빠져나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는 고안전성을 가지는 동시에 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일구현예는 양극, 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 위치하고, 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층을 포함하는 세퍼레이터, 및 전해질을 포함하고,

[0007] 상기 음극은 집전체, 상기 집전체 위에 위치하고 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 라텍스 입자 및 수계 바인더를 포함하는 음극 활물질 층, 및 상기 음극 활물질 층 위에 위치하고 PVdF 라텍스 입자를 포함하는 폴리머 층을

포함하며,

[0008] 상기 코팅층은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0009] 상기 PVdF 라텍스 입자의 평균 입경은 100 내지 200 nm일 수 있다.

[0010] 상기 PVdF 라텍스 입자의 중량평균분자량(Mw)은 500,000 내지 1,000,000 일 수 있다.

[0011] 상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 높을 수 있다.

[0012] 상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 1.3 내지 3.0 배 높을 수 있다.

[0013] 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내에서 상기 폴리머 층에 가까이 갈수록 높아질 수 있다.

[0014] 상기 PVdF 라텍스 입자의 함량은 상기 폴리머 층 총량에 대하여 50 내지 80 중량%일 수 있다.

[0015] 상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성되는 것일 수 있다.

[0016] 상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀 수지를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 불소계 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 세라믹은 Al_2O_3, MgO, TiO_2, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ti(OH)_4$ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0020] 상기 세라믹의 평균입경은 0.5 내지 0.7 ㎛일 수 있다.

[0021] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 5 ㎛ 일 수 있다.

[0022] 상기 코팅층은 아라미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지 또는 이들의 조합을 포함하는 내열성 수지를 더 포함할 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 일 구현예는 PVdF 라텍스 입자를 물에 분산시켜 에멀젼 용액을 제조하는 단계, 상기 에멀젼 용액과 음극 활물질, 및 수계 바인더를 혼합하여 음극 활물질 층 조성물을 제조하는 단계, 집전체 위에 상기 음극 활물질 층 조성물을 도포 및 건조하여 음극을 제조하는 단계, 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅층 조성물을 도포하여 세퍼레이터를 제조하는 단계, 및 양극, 상기 음극 및 상기 세퍼레이터를 전해질에 함침하는 단계를 포함하고, 상기 코팅층 조성물은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 이차 전지의 제조 방법을 제공한다.

[0024] 상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0025] 상기 에멀젼 용액 내 PVdF 라텍스 고형분 농도의 농도는 20 내지 40%일 수 있다.

[0026] 상기 PVdF 라텍스 입자는 상기 수계 바인더 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부로 분산될 수 있다.

[0027] 상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성되는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 고안전성을 가지는 동시에 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.

도 2는 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 음극 활물질 층 및 폴리머 층의 PVdF 라텍스 입자의 농도 분

포를 보여주는 그래프이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 상온(25℃) 및 고온(60℃)에서의 리튬 이차 전지의 사이클에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 상온(25℃) 및 고온(60℃)에서의 리튬 이차 전지의 셀 팽창율을 보여주는 그래프이다.

도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 버클링 강도(buckling strength)를 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0031] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에 대하여 도 1을 참고하여 설명한다.

[0032] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 보여주는 개략도이다.

[0033] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(10), 상기 전극 조립체(10)를 담고 있는 전지 용기(20), 그리고 상기 전극 조립체(10)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭(13)을 포함할 수 있다. 상기 전지 용기(20)의 두 면은 서로 마주보는 면을 겹쳐 밀봉하게 된다. 또한 상기 전극 조립체(10)를 담고 있는 전지 용기(20) 내부로 전해질이 주입된다.

[0034] 상기 전극 조립체(10)는 양극, 상기 양극과 대향하는 음극, 그리고 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되어 있는 세퍼레이터로 구성된다.

[0035] 일 구현예에 따른 음극은 집전체, 상기 집전체 위에 위치하고 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 라텍스 입자 및 수계 바인더를 포함하는 음극 활물질 층, 및 상기 음극 활물질 층 위에 위치하고 PVdF 라텍스 입자를 포함하는 폴리머 층을 포함한다.

[0036] 상기 PVdF 라텍스 입자는 반결정성의 플루오로폴리머로서, 에멀젼 중합 공정에 의해 제조된다. 상기 에멀젼 중합 공정에 의해 제조된 반결정성의 PVdF 라텍스 입자는 서스펜션 중합 공정에 의해 제조되는 일반적인 PVdF보다 평균 입경이 작은 미립자 형태로 제공될 수 있다. 특히, 상기 PVdF 라텍스 입자가 포함된 음극의 경우, 부피 팽창 정도가 적어 충/방전에 따른 전지의 변형이 크지 않아 세퍼레이터와의 접착력을 향상시킬 수 있다. 구체적으로 상기 PVdF 라텍스 입자의 평균 입경은 100 내지 200 nm, 더 구체적으로는 150 내지 170 nm일 수 있다. PVdF 라텍스 입자의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우, 수 분산 특성 및 세퍼레이터의 코팅층과의 친화력이 우수한 음극 활물질 층 조성물을 제조할 수 있다. 이러한 특성으로 인하여, 도포 및 건조 단계를 거쳐 음극이 제조될 때 세퍼레이터와의 접착력이 향상되는 효과가 나타날 수 있다.

[0037] 상기 PVdF 라텍스 입자의 중량평균분자량(Mw)은 500,000 내지 1,000,000 일수 있고, 구체적으로는 500,000 내지 600,000일 수 있다.

[0038] 중량평균분자량(Mw)이 상기 범위 내인 경우, 에멀젼 중합 공정에 의한 미립자의 제조시, 미립자가 수 분산에 우수한 특성을 가질 수 있도록 적절한 평균 입경을 가질 수 있다.

[0039] 상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 높아질 수 있다. 구체적으로 상기 PVdF 라텍스 입자는 상기 음극 활물질 층에서 상기 폴리머 층으로 갈수록 연속적으로 함량이 증가하는 그라데이션(gradation) 형태, 즉 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내에서 상기 폴리머 층에 가까이 갈수록 높아지는 형태로 분포할 수 있다. 더 구체적으로 상기 폴리머 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도는 상기 음극 활물질 층 내의 상기 PVdF 라텍스 입자의 농도보다 1.3 내지 3.0 배, 구체적으로는 1.5 내지 2.0 배 높을 수 있다.

[0040] 상기 PVdF 라텍스 입자의 분포에 대하여 도 2를 참고하여 설명한다.

[0041] 도 2는 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 음극 활물질 층 및 폴리머 층의 PVdF 라텍스 입자의 농도 분포를 보여주는 그래프이다.

[0042] 도 2를 참고하면, 실시예 3에 따른 음극에 포함된 PVdF 라텍스 입자의 함량은 음극의 표면, 즉 음극 활물질 층

에서 폴리머 층으로 갈수록 더욱 높아지는 것을 확인할 수 있다. 이러한 분포가 나타나는 이유는 음극 활물질 슬러리 상태에서는 PVdF 라텍스 입자가 수계 바인더와 함께 물에 분산되어 있다가, 코팅 및 건조 중에 PVdF 라텍스 입자가 표면층으로 이동되면서 음극이 형성되기 때문이다. 이는 상기 PVdF 라텍스 입자와 상기 수계 바인더와 친화성이 다른 특성 때문에 나타나는 것으로, PVdF 라텍스 입자는 음극의 표면층에 고 농도로 존재하므로, 음극 표면과 대면하여 위치하는 세퍼레이터의 코팅층과의 접착력이 우수하다. 따라서, 전지의 변형에 따른 리튬 이차 전지의 수명 특성 저하를 막을 수 있다.

[0043] 상기 PVdF 라텍스 입자의 함량은 상기 폴리머 층 총량에 대하여 50 내지 80 중량%일 수 있고, 더 구체적으로는 65 내지 75 중량%일 수 있다.

[0044] PVdF 라텍스 입자의 함량이 상기 범위 내인 경우, 세퍼레이터의 코팅층에 대한 접착력이 확보되어 안정성이 우수한 리튬 이차 전지가 제공될 수 있다.

[0045] 상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성될 수 있다.

[0046] 상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0047] 상기 집전체는 구리 박을 사용할 수 있다.

[0048] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질, 및 선택적으로 도전재를 포함한다.

[0049] 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.

[0050] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 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.

[0051] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.

[0052] 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, SnO_2, 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 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2를 혼합하여 사용할 수도 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.

[0053] 상기 전이 금속 산화물로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

[0054] 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.

[0055] 다른 일 구현예에 따른 음극의 제조 방법은 PVdF 라텍스 입자를 물에 분산시켜 에멀젼 용액을 제조하는 단계, 상기 에멀젼 용액과 음극 활물질 및 수계 바인더를 혼합하여 음극 활물질 층 조성물을 제조하는 단계, 집전체 위에 상기 음극 활물질 층 조성물을 도포 및 건조하는 단계를 포함한다. 음극 활물질 층 조성물이 도포 및 건조 단계를 거치면서, PVdF 라텍스 입자가 음극 활물질 층 내에서 그라데이션 형태로 분포하게 되어, 층상 유사 구조를 형성하게 된다. PVdF 라텍스 입자가 표면층에 밀집하여 형성된 층상 유사 구조는 세퍼레이터와의 접착이 유리한 계면층을 형성할 수 있고 접착력이 우수한 안정성 높은 리튬 이차 전지를 제공할 수 있고, 상기 수계

바인더는 상대적으로 음극 기재 쪽에 밀집하여 형성되므로 기재와의 접착이 유리한 계면층을 형성할 수 있다.

[0056] 일반적인 PVdF가 포함된 음극의 경우, 상기 층상 유사 구조를 형성할 수 없어 세퍼레이터와의 접착력이 우수한 리튬 이차 전지의 구현이 어려울 수 있다.

[0057] 상기 수계 바인더는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔고무(SBR), 아크릴계 수지, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0058] 즉, 상기 수계 바인더는 수 분산성이 우수한 상기 PVdF 라텍스 입자와 함께 물에서 고르게 분산될 수 있어, 균일한 혼합물 형성이 가능하다.

[0059] 상기 에멀젼 용액 내 PVdF 라텍스 고형분의 농도는 20% 내지 40%일 수 있고, 구체적으로 25% 내지 30%일 수 있다. 에멀젼 용액의 농도가 상기 범위 내인 경우, 서스펜션의 형성 없이 PVdF 라텍스 입자가 고르게 분산될 수 있다.

[0060] 상기 PVdF 라텍스 입자는 상기 수계 바인더 100 중량부에 대하여 10 내지 30 중량부, 구체적으로 15 내지 20 중량부로 분산될 수 있다. 중량비가 상기 범위 내인 경우, 계면저항 특성을 저하하지 않으면서 극판 표면 및 세퍼레이터 간 접착력을 확보할 수 있다.

[0061] 상기 PVdF 라텍스 입자는 PVdF 호모 폴리머, PVdF 공중합체, PVdF 그라프트 공중합체, 또는 이들의 조합으로부터 형성될 수 있다.

[0062] 상기 양극은 집전체 및 상기 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.

[0063] 상기 집전체로는 Al(알루미늄)을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0064] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

[0065] $Li_aA_{1-b}B_bD_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$이다); $Li_aE_{1-b}B_bO_{2-c}D_c$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $LiE_{2-b}B_bO_{4-c}D_c$(상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cD_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha \leq 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_\alpha$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB_cO_{2-\alpha}F_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < \alpha < 2$이다); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dGeO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$이다.); $Li_aNiG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aCoG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMnG_bO_2$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); $Li_aMn_2G_bO_4$(상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$이다.); QO_2; QS_2; $LiQS_2$; V_2O_5; LiV_2O_5; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$($0 \leq f \leq 2$); 및 $LiFePO_4$.

[0066] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; B는 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; F는 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; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0067] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합

하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 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 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0068] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 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, 폴리아미드이미드, 폴리아크릴산 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0069] 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.

[0070] 상기 세퍼레이터는 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 형성되는 코팅층을 포함할 수 있다.

[0071] 상기 코팅층은 불소계 고분자, 세라믹 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 불소계 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0073] 상기 세라믹은 Al_2O_3, MgO, TiO_2, $Al(OH)_3$, $Mg(OH)_2$, $Ti(OH)_4$ 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0074] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀 수지를 사용할 수 있다. 상기 폴리올레핀 수지의 예로는, 폴리에틸렌계 수지, 폴리프로필렌계 수지 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0075] 상기 세라믹의 평균입경은 0.5 내지 0.7 ㎛ 일 수 있다. 상기 범위 내의 평균입경을 가지는 세라믹을 사용할 경우 상기 다공성 기재에 균일하게 코팅될 수 있다.

[0076] 상기 코팅층은 상기 세라믹 외에도, 아라미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 폴리이미드 수지 또는 이들의 조합을 포함하는 내열성 수지를 함께 사용할 수도 있다.

[0077] 상기 코팅층의 두께는 1 내지 5 ㎛ 일 수 있고, 구체적으로는 1 내지 3 ㎛ 일 수 있다. 상기 코팅층이 상기 범위 내의 두께를 가지는 경우 내열성이 우수하며, 열 수축을 억제하면서, 금속 이온의 용출을 억제할 수 있다.

[0078] 상기 코팅층의 공기 투과도는 150 sec/100 cc 내지 600 sec/100 cc 일 수 있다. 상기 코팅층의 공기 투과도가 상기 범위 내인 경우, 이온 이동이 보다 원활하게 일어나 전지 성능을 보다 향상시킬 수 있다.

[0079] 상기 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함한다.

[0080] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 및 비양성자성 용매에서 선택될 수 있다.

[0081] 상기 카보네이트계 용매로는 예컨대 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate, MEC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등이 사용될 수 있다.

[0082] 특히, 사슬형 카보네이트 화합물 및 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시

에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있어서 좋다. 이 경우 환형 카보네이트 화합물 및 사슬형 카보네이트 화합물은 약 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.

[0083] 또한 상기 에스테르계 용매로는 예컨대 n-메틸아세테이트, n-에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ-부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르 용매로는 예컨대 디부틸에테르, 테트라글라임, 디글라임, 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 있다.

[0084] 상기 비수성 유기 용매는 단독 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.

[0085] 상기 비수성 전해질은 에틸렌카보네이트, 피로카보네이트 등의 과충전 방지제와 같은 첨가제를 더 포함할 수도 있다.

[0086] 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.

[0087] 상기 리튬염의 구체적인 예로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiN(SO_3C_2F_5)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiClO_4$, $LiAlO_2$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, LiI, $LiB(C_2O_4)_2$(리튬 비스옥살레이토 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB), 또는 이들의 조합을 들 수 있다.

[0088] 상기 리튬염의 농도는 약 0.1M 내지 약 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.

[0089] 상기 양극, 상기 음극, 상기 전해질 및 상기 세퍼레이터를 사용하여 리튬 이차 전지를 제작하였다. 이때, 상기 세퍼레이터의 상기 코팅층이 상기 음극과 대면하도록 위치시켜 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0090] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.

[0091] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0092] **실시예 1**

[0093] (음극의 제조)

[0094] PVdF 라텍스 (Kynar latex, ARKEMA) 에멀젼 용액 2 중량%, 음극 활물질로 흑연 및 SiO_2의 혼합물 95.5 중량%, 바인더로서 스티렌-부타디엔 러버(BM-451B, ZEON) 1.5 중량% 및 증점제로 카르복시메틸셀룰로오스((BSH12, DAI-IGHIKOGYO SEIYAKU Co., LTD.) 및 (MAC350, NIPPON PAPER CHEMICALS Co., LTD.)의 1 : 1 혼합물) 1 중량%를 증류수에 첨가하여 음극 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 음극 활물질 조성물을 구리 호일에 도포 및 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0095] (세퍼레이터의 제조)

[0096] 평균 입경이 0.5㎛인 Al_2O_3 및 PVdF수지를 N,N-다이메틸포름아마이드 용매 중에서 혼합하여 코팅층 조성물을 제조하고, 상기 코팅층 조성물을 두께가 14 ㎛인 폴리에틸렌 기재의 양면에 도포하여, Al_2O_3 및 아라미드 수지가 포함된 코팅층을 단면이 각각 1.5 ㎛ 두께로 형성하여, 세퍼레이터를 제조하였다. 상기 코팅층을 포함한 세퍼레이터의 공기 투과도는 약 200 sec/100cc이었다.

[0097] (양극의 제조)

[0098] 양극 활물질로 $LiCoO_2$ 97.45 중량%, 도전재로 카본블랙 1.3 중량%, 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드 1.25 중량%를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 첨가하여 양극 활물질 조성물을 제조하였다. 상기 양극 활물질 조성물을 알루미늄(Al) 박막에 도포 및 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0099] (전해질의 제조)

[0100] 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 20:5:40:30의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 1.15M의 $LiPF_6$를 첨가하여, 전해질을 제조하였다.

[0101] (리튬 이차 전지 제작)

[0102] 상기 양극, 상기 음극, 상기 전해질 및 상기 세퍼레이터를 사용하여 리튬 이차 전지를 제작하였다. 이때, 상기 세퍼레이터의 상기 코팅층이 상기 음극과 대면하도록 위치시켜 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0103] **실시예 2**

[0104] PVdF 라텍스 입자를 3 중량% 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0105] **실시예 3**

[0106] PVdF 라텍스 입자를 4중량% 혼합한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0107] **비교예 1**

[0108] PVdF 라텍스 입자를 포함시키지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0109] **평가예 1: 음극 내 PVdF 라텍스 입자의 농도 분포 분석**

[0110] 열분석기(TGA, TA Instrument)를 이용하여, 온도에 따른 무게변화를 통해 PVdF 라텍스 입자의 농도 분포를 관찰하였다. 시료는 분당 20 ℃의 속도로 800℃까지 가열하였으며, 약 400℃~700℃ 구간에서 PVdF 라텍스 입자의 무게변화를 확인하였다. 상기 분석 결과를 도 2에 나타내었다.

[0111] 도 2는 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 음극 활물질 층 및 폴리머 층의 PVdF 라텍스 입자의 농도 분포를 보여주는 그래프이다.

[0112] 도 2를 참고하면, 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 음극에 포함된 PVdF 라텍스 입자의 함량은 음극의 표면, 즉 음극 활물질 층에서 폴리머 층으로 갈수록 더욱 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[0113] **평가예 2: 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성 평가**

[0114] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬 이차 전지를 하기 조건으로 충방전하여 상온(25℃) 또는 고온(45℃)에서의 사이클 수명 특성을 평가하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0115] 상기 수명 특성 평가는 상온(25℃) 또는 고온(45℃)에서 0.7C, 4.35 V 충전 전위 (0.025C 컷-오프) 및 0.5C, 3.0 V 방전 전위로 충방전을 수행한 후, 용량 유지율(%)을 도시하였다.

[0116] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 상온(25℃) 및 고온(45℃)에서 리튬 이차 전지의 사이클에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

[0117] 도 3을 참고하면, 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지의 용량 유지율이 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 용량 유지율보다 더 완만하게 감소함에 따라, 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성이 더욱 우수함을 알 수 있다.

[0118] **평가예 3: 리튬 이차 전지의 안정성 평가**

[0119] 셀 두께는 300g 하중의 수평상판과 두께 게이지(Gauge:mitutoyo)로 구성된 측정기를 이용하여 두께를 측정하였다. 팽창율은 초기두께를 기준으로 매 50 사이클에서의 두께 증가율을 %로 환산하여 계산하였다. 이때 초기두께는 SOC 60%로 하였으며, 매 50사이클마다 측정시에는 셀 충전상태 SOC를 100%로 하였다.

[0120] 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0121] 도 4는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 상온(25℃) 및 고온(45℃)에서의 리튬 이차 전지의 셀 팽창율을 보여주는 그래프이다.

[0122] 도 4를 참고하면, 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지의 두께 팽창율이 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 두께 팽

창율보다 더 낮게 유지됨에 따라, 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지의 안정성이 더욱 우수함을 알 수 있다.

[0123] **평가예 4: 리튬 이차 전지의 버클링 강도 평가**

[0124] 압축강도시험기를 이용하여 세퍼레이터 및 음극 극판의 접착 강도를 측정하였다. 세퍼레이터와 음극 극판을 이용하여 파우치 형태의 셀을 제작하였고, 전해액을 함침시킨 후 약 100도의 온도에서 80초간 압착시켜 세퍼레이터와 음극 극판을 접착하였다. 수평으로 놓인 파우치셀을 약 15 ㎜정도의 간격으로 유지시킨 후 수직방향으로 강도를 서서히 높이면서 파우치셀을 압축시켰다.

[0125] 버클링 강도란, 수평으로 놓인 폴리머셀에 하중을 주어 폴리머 셀이 절곡될 때의 힘을 나타낸 것이다. 강도가 클수록 음극과 세퍼레이터 간 접착력이 강함을 의미한다.

[0126] 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0127] 도 5는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 버클링 강도(buckling strength)를 보여주는 그래프이다.

[0128] 도 5를 참고하면, 실시예 1 내지 3에 따른 버클링 강도가 비교예 1에 따른 버클링 강도보다 높음을 알 수 있고, 이는 실시예 1 내지 3에 따른 리튬 이차 전지의 음극과 세퍼레이터 간 접착력이 강함을 의미한다.

[0129] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예들에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구 범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

부호의 설명

[0130] 100: 리튬 이차 전지

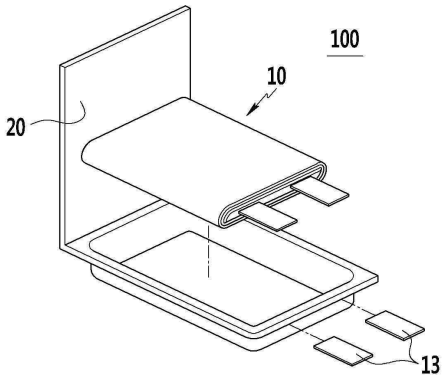
10: 전극 조립체

20: 전지 용기

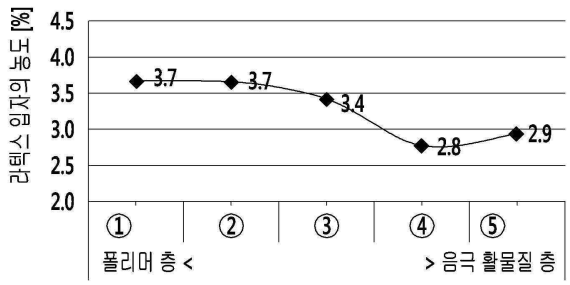
13: 전극탭

도면

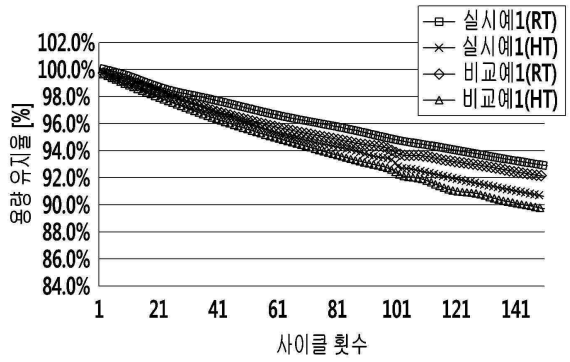
도면1



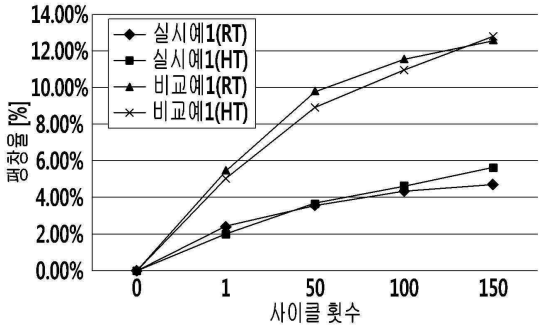
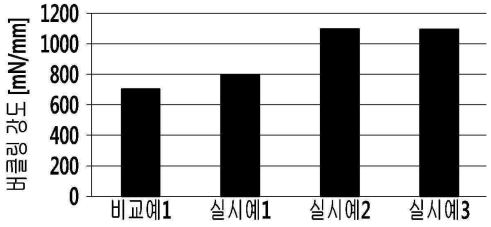
도면2



도면3



도면4



도면5