



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년04월07일
(11) 등록번호 10-1723993
(24) 등록일자 2017년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0006080
(22) 출원일자 2013년01월18일
심사청구일자 2013년01월18일
(65) 공개번호 10-2014-0093877
(43) 공개일자 2014년07월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020070107008 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
(주)포스코켐텍
경상북도 포항시 남구 신항로 110 (청림동)
강원대학교산학협력단
강원도 춘천시 강원대학길 1 (효자동)
(72) 발명자
이경목
세종특별자치시 조치원읍 섭골길 59 104동 1102호
(신안리, 세종e편한세상아파트)
이현영
충남 천안시 동남구 용곡2길 43-11, 113동 1303호
(용곡동, 용곡한라비발디)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

심사관 : 최준영

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

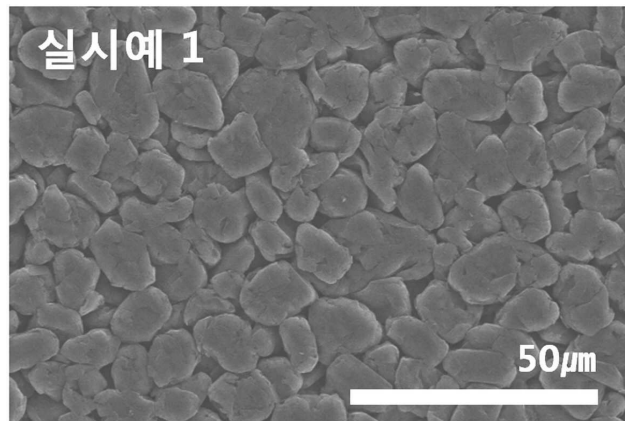
(57) 요약

집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하고,

상기 음극 활물질 층은 탄소계 음극 활물질 및 폴리아크릴산 바인더를 포함하며,

상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산의 중량비는 0.01 내지 0.4인 리튬 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

정지권

충북 청주시 흥덕구 모충로104번길 25, 202동 604호 (모충동, 삼호아파트)

이성만

강원 춘천시 공원2길 3-1, C동 103호 (퇴계동, 퇴계시티빌)

박윤수

강원도 춘천시 후만로 15, 507동 102호(후평동 주공아파트)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020070107008 A*

KR1020120027245 A*

KR1020110080366 A*

KR1020120106041 A*

KR1020120106041 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011201010016B

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지자원융합원천기술개발

연구과제명 kWh급 이차전지 음극소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 포스코켐텍

연구기간 2011-10-01~2013-09-30

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하며, 밀도가 1.7 내지 2.0 /cc인 음극이고, 상기 음극 활물질 층은 탄소계 음극 활물질; 및 상기 탄소계 음극 활물질에 코팅된 폴리아크릴산 바인더를 포함하고,

상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.4 이고,

상기 탄소계 음극 활물질은 평균입경이 3 내지 30 μm 인 구형의 천연흑연인,

리튬 이차 전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산 바인더의 중량 평균 분자량(M_w)은 1,000 내지 5,000,000인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산 바인더의 함량은

상기 음극 활물질 층의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소가 표면에 코팅된 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 비정질 탄소는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 증질유, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 수크로오스 또는 이들의 조합인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 비정질 탄소의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 9

삭제

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 층은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 바인더, 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 바인더 또는 이들의 조합 중 적어도 1종을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 바인더, 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 바인더 또는 이들의 조합 중 적어도 1종의 함량은 폴리아크릴산 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 음극 활물질 층은 도전재를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 도전재는 천연흑연, 인조흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은의 금속 분말, 또는 금속 섬유인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 도전재의 함량은, 상기 음극 활물질 층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극.

청구항 16

탄소계 음극 활물질, 수계 용매 및 폴리아크릴산 바인더를 혼합하여 음극 조성물을 준비하는 단계;

상기 음극 조성물을 집전체 상에 도포하는 단계;

상기 음극 조성물이 도포된 집전체를 압축하는 단계; 및

상기 압축된 집전체를 열처리하는 단계;를 포함하고,

상기 탄소계 음극 활물질은 평균입경이 3 내지 30 μm 인 구형의 천연흑연이며,

상기 음극 조성물이 도포된 집전체를 압축하는 단계;에서, 상기 압축은 1 내지 10 kgf/cm^2 의 압력으로 수행하고,

상기 압축된 집전체를 열처리하는 단계;에서, 상기 집전체; 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하며, 밀도가 1.7 내지 2.0 /cc인 음극이 수득되는 것인,

리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 17

제16항에서,

상기 수계 용매는 물, 알코올계, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

제16항에서,

상기 열처리는 100 내지 300 °C에서 수행하는 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 20

제16항에 있어서,

상기 폴리아크릴산 바인더의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 내지 5,000,000인 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 21

제16항에 있어서,

상기 폴리아크릴산 바인더의 함량은

상기 탄소계 음극 활물질 층의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

제16항에 있어서,

상기 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소가 표면에 코팅된 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 비정질 탄소의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부인 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

양극;

제1항 내지 제3항, 제6항 내지 제8항, 제10항, 제11항, 및 제13항 내지 제15항 중 어느 한 항의 음극; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 리튬 이차 전지용 음극, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타내는 전지이다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해액을 주입하여 사용된다.

[0004] 한편 전극 제조 시 활물질의 부착력을 위해 바인더가 사용되는데, 높은 부착력, 높은 전극 밀도 유지 및 전지의 수명 특성을 개선하기 위한 바인더 재료가 요구된다. 또한 전지의 고용량화 추세에 따라 전극의 고밀도화가 요구되며, 고밀도 상태에서 전해질 주액 특성 유지 및 전극의 열적 안전성이 개선되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 일 구현예는 고밀도 전극에서도 안전성 및 우수한 수명 특성을 나타내는 리튬 이차 전지용 음극을 제공하기 위한 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 일 구현예는 상기 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은, 탄소계 음극 활물질 및 폴리아크릴산 바인더를 포함하며,

[0009] 상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산의 중량비는 0.01 내지 0.4 인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

[0010] 상기 폴리아크릴산 바인더의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 내지 5,000,000일 수 있다.

[0011] 상기 폴리아크릴산 바인더의 함량은 상기 음극 활물질 층의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%일 수 있다.

[0012] 상기 탄소계 음극 활물질은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드카본 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0013] 상기 천연흑연은 구형일 수 있다.

[0014] 상기 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소가 표면에 코팅될 수 있다.

[0015] 상기 비정질 탄소는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 증질유, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 수크로오스 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 비정질 탄소의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부일 수 있다.

[0017] 상기 탄소계 음극 활물질은 평균입경이 3 내지 30 μm 일 수 있다.

[0018] 상기 음극 활물질 층은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 바인더, 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 바인더 또는 이들의 조합 중 적어도 1종을 더 포함할 수 있다.

[0019] 상기 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 바인더, 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 바인더 또는 이들의 조합 중 적어도 1종의 함량은 폴리아크릴산 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부일 수 있다.

[0020] 상기 리튬 이차 전지용 음극의 밀도가 1.6 내지 2.0 g/cc일 수 있다.

- [0021] 상기 음극 활물질 층은 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 도전재는 천연흑연, 인조흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은의 금속 분말, 또는 금속 섬유일 수 있다.
- [0023] 상기 도전재의 함량은, 상기 음극 활물질 층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 다른 일 구현예는, 탄소계 음극 활물질, 수계 용매 및 폴리아크릴산 바인더를 혼합하여 음극 조성물을 준비하는 단계, 상기 음극 조성물을 집전체 상에 도포하는 단계, 상기 음극 조성물이 도포된 집전체를 압축하는 단계 및 상기 압축된 집전체를 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.
- [0025] 상기 수계 용매는 물, 알코올계 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0026] 상기 압축은 1 내지 10 kgf/cm²의 압력으로 수행할 수 있다.
- [0027] 상기 열처리는 100 내지 300 °C에서 수행할 수 있다.
- [0028] 상기 폴리아크릴산 바인더의 중량 평균 분자량(Mw)은 1,000 내지 5,000,000일 수 있다.
- [0029] 상기 폴리아크릴산 바인더의 함량은 상기 탄소계 음극 활물질로 제조한 전극 물질의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%일 수 있다.
- [0030] 상기 탄소계 음극 활물질은 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드카본 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0031] 상기 천연흑연은 구형일 수 있다.
- [0032] 상기 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소가 표면에 코팅될 수 있다.
- [0033] 상기 비정질 탄소의 함량은 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부일 수 있다.
- [0034] 상기 탄소계 음극 활물질은 평균입경이 5 내지 30 μm일 수 있다.
- [0035] 상기 리튬 이차 전지용 음극의 밀도는 1.6 내지 2.0 g/cc일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극, 상기 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0037] 고밀도 전극에서도 활물질의 형상 및 전해질의 함침 경로를 유지할 수 있는 전극을 구현하고, 이를 포함하는 안정성 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다.
- 도 2는 상기 실시예 1에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 3은 실시예 3에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 4는 실시예 4에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 5는 비교예 1에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 6은 비교예 3에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 7은 비교예 4에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 8은 비교예 5에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 9는 비교예 6에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 10은 비교예 7에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 11은 실시예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지의 고율에서의 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 12는 비교예 1 내지 4 에 따른 리튬 이차 전지의 고율에서의 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 13은 실시예 1과 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 14는 실시예 2와 비교예 2에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 15는 실시예 3과 비교예 3에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 16은 실시예 4와 비교예 4에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.

도 17은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 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.
- [0040] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성되는 음극 활물질 층을 포함하고, 상기 음극 활물질 층은 탄소계 음극 활물질 및 폴리아크릴산 바인더를 포함하며, 상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산 바인더의 중량비는 0.01 내지 0.4 일 수 있다. 중량비가 상기 범위 내인 경우, 폴리아크릴산 바인더에 의한 결착 효과가 개선되고, 전기 전도성이 유지될 수 있다. 상기 탄소계 음극 활물질에 대한 상기 폴리아크릴산 바인더의 비율이 0.01 미만인 경우 음극활물질에 대한 결착 효과가 미흡하고, 0.4를 초과하는 경우 전극의 전기 전도성이 저하되는 문제가 있다.
- [0041] 상기 폴리아크릴산 바인더는 고분자 바인더로서, 중량 평균 분자량(Mw)이 1,000 내지 5,000,000 일 수 있고, 종계는 10,000 내지 3,000,000일 수 있다. 상기 폴리아크릴산의 중량 평균 분자량(Mw)이 상기 범위 내인 경우, 상기 폴리아크릴산 바인더를 포함하는 전극은 고밀도 특성을 나타내어, 전지의 체적 당 에너지 밀도가 향상될 수 있다.
- [0042] 상기 중량 평균 분자량은 일반적으로 광산란법에 의해 측정될 수 있다. 구체적으로 광산란법은 산란 각도에 따른 산란된 빛의 강도를 고분자의 농도, 온도 등의 함수로 측정하여 고분자의 분자량, 크기 및 모양과 열역학적 성질 등을 측정할 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 폴리아크릴산 바인더는 상기 음극 활물질 층의 총량에 대하여 1 내지 30 중량%, 더 좋게는 2 내지 10 중량%일 수 있다. 음극 활물질 층 내에서 폴리아크릴산 바인더가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 전극 내에서 활물질을 안정적으로 슬러리화하여, 균일하고 안정한 음극 활물질 슬러리를 제조할 수 있고, 이로 인하여, 바인더가 집전체 상에 신속하게 코팅되어, 리튬 이차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0044] 상기 탄소계 음극 활물질은 구체적으로 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본(soft carbon: 저온 소성 탄소), 하드카본 또는 이들의 조합일 수 있고, 더 구체적으로는 천연흑연, 인조흑연과 같은 결정성 탄소계 재료가 주로 사용될 수 있다.
- [0045] 특히, 흑연은 리튬 대비 방전 전압이 0.2 V로 낮아, 흑연을 음극 활물질로 사용한 전지는, 3.6 V의 높은 방전 전압을 나타내어, 리튬 이차 전지의 질량당 에너지 밀도면에서 우수한 특성을 제공할 수 있다. 또한, 뛰어난 가역성으로 인하여 리튬 이차 전지의 우수한 수명 특성을 보장할 수 있다. 천연흑연은 비가역 반응을 줄이고 전극의 공정성을 향상시키기 위해 구형화 과정 등의 후처리 가공을 통해 매끈한 형태의 표면 형상으로 바뀌어 사용되고 있다.
- [0046] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극은, 탄소계 음극활물질인 흑연과 폴리아크릴산 바인더를 동시에 포함할 수 있다. 이 경우, 음극은 질량당 에너지 밀도 뿐만 아니라, 체적당 에너지 밀도가 증가하게 되므로, 전극의 밀도가 1.7g/cc 이상으로 증가하더라도, 흑연 입자의 형상이 변형되지 않아 전극에 함유된 기공이 유지될 수 있고, 이로 인하여 전해액의 침투 속도 또한 유지될 수 있다. 또한 폴리아크릴산 바인더가 상기 음극활물질에 코팅되어 고온에서 상기 음극 활물질과 유기 전해액과의 반응성을 억제하여 리튬 이차 전지의 열적 안정성을 향상시킬 수 있다.

- [0047] 상기 탄소계 음극 활물질은 탄소계 재료 외에도, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 전이 금속 산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0048] 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 이들을 함께 사용할 수 있다.
- [0049] 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.
- [0050] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님), Si-C 복합체 또는 이들의 조합의 Si계 화합물; Sn, SnO₂, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Sn은 아님) 또는 이들의 조합의 Sn계 화합물 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0051] 상기 전이 금속 산화물로는 마나뎀 산화물, 리튬 마나뎀 산화물 등을 들 수 있다.
- [0052] 일 구현예에 따른 상기 음극의 탄소계 음극 활물질은 비정질 탄소가 표면에 코팅될 수 있다. 적절한 양의 비정질 탄소가 코팅하여 탄소계 음극 활물질의 표면을 감싸줌으로써, 전해질에 의한 파괴를 방지하고 비가역 반응을 감소시킬 수 있다. 구체적으로 상기 음극 활물질 100 중량부에 대하여 비정질 탄소를 0.1 내지 50 중량부, 더 구체적으로 1 내지 20 중량부를 포함하여 상기한 효과를 달성할 수 있다. 상기 탄소계 음극 활물질은 구형의 입자일 수 있고, 평균입경이 3 내지 30 μm, 종계는 5 내지 25 μm 일 수 있다. 평균입경이 상기 범위 내인 경우, 전극 제조시 안정된 음극 슬러리를 제조할 수 있고, 이로 인하여 고밀도 전극 제조가 가능하다. 또한, 고밀도 전극을 포함하는 리튬 이차 전지는 우수한 수명 특성 및 안전성을 나타낼 수 있다. 여기서, 평균 입경은 탄소계 음극 활물질이 비정질 탄소가 코팅되기 전과 후의 평균 입경을 모두 포함할 수 있다. 이 때, 코팅층의 두께는 약 0.1 내지 1.0 μm일 수 있다.
- [0053] 상기 비정질 탄소는 석유계 피치, 석탄계 피치, 메조페이스 피치, 저분자 중질유, 폴리비닐 알코올(PVA), 폴리비닐클로라이드(PVC), 수크로오스 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0054] 상기 음극 활물질 층은, 폴리아크릴산 바인더만을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 물을 용매 또는 분산매체로 하는 수계 바인더를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버(SBR), 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있고, 종계는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 스티렌-부타디엔 러버(SBR) 또는 이들의 조합 중 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [0055] 음극 활물질 층에 포함되는 수계 바인더의 함량은 폴리아크릴산 100 중량부에 대하여 0.1 내지 50 중량부, 종계는 1 내지 10 중량부일 수 있다. 수계 바인더의 함량이 상기 범위 내인 경우 바인더에 의한 결착 효과 및 전극 특성이 우수해 질 수 있다.
- [0056] 상기 리튬 이차 전지용 음극은 1.6 내지 2.0 g/cc의 전극 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0057] 상기 전극 밀도는 집전체 위에 도포된 전극의 무게를 부피로 나눈으로써 계산될 수 있다. 구체적으로 집전체 위에 도포된 전극의 단위 면적당 무게(g)를 단위 면적에 두께를 곱한 단위부피(cm³)로 나눈으로써 전극 밀도가 구해질 수 있다.
- [0058] 상기 음극 활물질 층은 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 특히, 상기 도전재가 상기 음극 활물질 층 100 중량부에 대하여 0.1 내지 30 중량부, 더 종계는 0.5 내지 10 중량부로 포함되는 경우, 전극의 전기 전

도성을 향상 시키는 효과가 있다.

- [0060] 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.
- [0061] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 탄소계 음극 활물질, 수계 용매 및 폴리아크릴산 바인더를 혼합하여 음극 조성물을 준비하는 단계, 상기 음극 조성물을 집전체 상에 도포하는 단계, 상기 음극 조성물이 도포된 집전체를 압축하는 단계 및 상기 압축된 집전체를 열처리하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0062] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법에서, 상기 음극 조성물을 준비하는 단계는 수계 용매에서 수행될 수 있다. 상기 폴리아크릴산 바인더는 수계 용매에서 사용이 가능한 수계 바인더로서, 리튬 이차 전지의 제조시 카보네이트계 유기 용매와 같은 극성이 큰 전해질에도 용해되지 않아 전극의 승온 또는 충방전 중에도 결합력이 유지될 수 있고, 이에 따라 전지의 안전성이 향상될 수 있다. 구체적으로, 물, 알코올계, 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0063] 상기 집전체를 압축하는 단계는, 예를 들어, 고압 프레스, 핫 프레스, 롤 프레스에 의해 수행될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0064] 상기 음극의 제조는, 1 내지 10 kgf/cm²의 압력으로 수행될 수 있다. 상기 압력 범위는 1.6 내지 2.0 g/cc의 밀도를 갖는 음극을 제조하는 적합한 범위일 수 있다. 더 구체적으로 상기 음극의 밀도는 1.7 내지 1.9 g/cc일 수 있다. 음극의 밀도가 상기 범위 내인 경우, 전극의 체적당 에너지 밀도가 높아져, 고에너지밀도의 전지 제조가 가능하다.
- [0065] 상기 프레스에 의해 압축된 집전체는 열처리하는 단계에 의해 건조될 수 있다. 상기 열처리는, 진공 상태에서 수행되고, 100 내지 400 °C, 구체적으로는 120 내지 280 °C에서 수행될 수 있고, 약 1시간 내지 24 시간, 구체적으로는 1시간 내지 20시간 동안 수행될 수 있다. 상기 온도 및 시간 범위에서 진공 건조를 거친 음극은 고밀도의 전극으로 제조될 수 있다.
- [0066] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 양극, 전술한 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 선택적으로, 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수 있다.
- [0067] 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0068] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도이다. 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), 세퍼레이터(113) 및 양극(114)을 차례로 적층한 다음 스퍼럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(120)에 수납하여 구성된다.
- [0069] 상기 음극은 전술한 바와 같다.
- [0070] 상기 양극(114)은 집전체 및 상기 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질 및 바인더를 포함한다.
- [0071] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리튬에이티드 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. $Li_aA_{1-b}R_bD_2$ (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); $LiE_{2-b}R_bO_{4-c}D_c$ (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, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다).

및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (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); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Ge}_e\text{O}_2$ (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.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (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 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 .

[0073] 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.

[0074] 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)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0075] 상기 바인더는 물을 용매 또는 분산매체로 하는 수계 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[0076] 상기 수계 바인더로는 일 구현예에 따른 바인더 조성물을 사용할 수도 있고, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이트 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0077] 상기 양극 활물질 층은 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수 있다.

[0078] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연흑연, 인조흑연, 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.

[0079] 상기 음극(112)과 양극(114)은 각각 활물질, 도전재 또는 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조한다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 상기 전해액은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함한다.

[0081] 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.

[0082] 상기 리튬염으로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 ,

LiAlCl_4 , $\text{Li}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 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.

- [0083] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0084] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0085] 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.
- [0086] 특히, 사슬형 카보네이트 화합물 및 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시에 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.
- [0087] 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라 히드로퓨란, 테트라 히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0088] 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.
- [0089] 상기 비수성 전해액은 에틸렌카보네이트, 피로카보네이트 등의 과충전 방지제와 같은 첨가제를 더 포함할 수도 있다.
- [0090] 상기 세퍼레이터(113)로는 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.
- [0091] 이하 본 발명의 구체적인 실시예들을 기재한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로서 본 발명이 제한되어서는 아니된다.
- [0092] 또한, 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략한다.

[0093] **실시예 1**

[0094] **(음극 활물질과 폴리아크릴산 바인더가 혼합된 전극의 제조)**

- [0095] 평균입경(D₅₀)이 10 μm 인 구형 천연흑연과 폴리아크릴산 바인더(K-702 Polymer, Lubrizol)를 95:5의 중량비로 혼합한 다음, 물에 분산시켜 슬러리 상태의 음극 활물질 층 형성용 조성물을 제조하였다.
- [0096] 상기 조성물을 Cu-호일(Cu-foil) 집전체에 도포하고 대기 중에서 건조하여 음극 전구체를 준비하였다.

[0097] 상기 음극 전구체를 롤 프레스(roll press)를 이용하여 2 kgf/cm^2 의 압력으로 압축한 후, 진공오븐에 넣고 180°C 에서 12시간 이상 건조하여 리튬 이차 전지용 음극을 제조하였다.

[0098] **(리튬 이차 전지 제작)**

[0099] 상기 음극을 작동전극으로 하고, 금속 리튬을 대극(counter electrode)으로 사용하여, 코인 타입의 반쪽 전지를 제작하였다. 이 때, 작용극과 대극 사이에 다공질 폴리프로필렌 필름으로 이루어진 세퍼레이터를 삽입하고, 전해액으로는 디에틸카보네이트(DEC)와 에틸렌카보네이트(EC)의 혼합 부피비가 1:1인 혼합 용액에 1M 농도의 LiPF_6 가 용해된 것을 사용하였다.

[0100] **실시예 2 내지 4**

[0101] 상기 실시예 1에서, 롤 프레스(roll press)의 압력 2 kgf/cm^2 대신에,

[0102] 3 kgf/cm^2 (실시예 2), 4 kgf/cm^2 (실시예 3) 및 6 kgf/cm^2 (실시예 4)의 압력으로 압축하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0103] **비교예 1**

[0104] 상기 실시예 1에서, 폴리아크릴산 바인더 대신에,

[0105] 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 및 스티렌-부타디엔 러버(SBR)의 혼합물을 사용하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0106] **비교예 2 내지 4**

[0107] 상기 비교예 1에서, 롤 프레스(roll press)의 압력 2 kgf/cm^2 대신에,

[0108] 3 kgf/cm^2 (비교예 2), 4 kgf/cm^2 (비교예 3) 및 6 kgf/cm^2 (비교예 4)의 압력으로 압축하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일하게 실시하였다.

[0109] **비교예 5**

[0110] 상기 실시예 1에서,

[0111] 폴리아크릴산 바인더 대신 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 바인더를 사용하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

[0112] **비교예 6 및 7**

[0113] 상기 비교예 5에서, 롤 프레스(roll press)의 압력 2 kgf/cm^2 대신에,

[0114] 4 kgf/cm^2 (비교예 6) 및 6 kgf/cm^2 (비교예 7)의 압력으로 압축하여 음극을 제조한 것을 제외하고는, 비교예 5와 동일하게 실시하였다.

[0115] **평가 1: 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진**

[0116] 도 2는 상기 실시예 1에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0117] 도 3은 실시예 3에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0118] 도 4는 실시예 4에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0119] 도 5는 비교예 1에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0120] 도 6은 비교예 3에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0121] 도 7은 비교예 4에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

[0122] 도 8은 비교예 5에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.

- [0123] 도 9는 비교예 6에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- [0124] 도 10은 비교예 7에 따른 전극의 표면 상태를 나타낸 SEM 사진이다.
- [0125] 도 2 내지 10을 참조하면, 바인더로 CMC/SBR을 사용한 비교예 1, 3 및 4에 따른 전극과, 바인더로 PVDF를 사용한 비교예 5 내지 7에 따른 전극에 비하여, 바인더로 폴리아크릴산을 사용한 실시예 1, 3 및 4에 따른 전극이, 프레스의 압력 증가에 따른 흑연입자의 눌림 현상이 적게 나타나, 고밀도에서도 전해질 주액이 용이한 전극 기공이 유지됨을 확인할 수 있었다.

[0126] **평가 2: 리튬 이차 전지의 고율 수명 특성 평가**

- [0127] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지의 고율 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 1 및 도 11과 도 12에 나타내었다.
- [0128] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지를 70 mA/g 전류에서 정전류 충전을 하고, 그 후 전지 전압 0.005 V에서 충전을 종료시킨 후, 70 mA/g 전류 및 0.2C에서 2 V까지 방전시켰을 때의 용량 대비, 1C, 2C 및 5C에서 2 V까지 방전시켰을 때의 용량 유지율을 측정하여, 그 결과를 하기 도 11과 도 12에 나타내었다. 또한, 0.2C에서 2 V까지 방전시켰을 때의 용량 대비, 5C에서 2 V까지 방전시켰을 때의 용량 유지율의 측정값을 하기 표 1에 나타내었다
- [0129] 도 11은 실시예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지의 고율에서의 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0130] 도 12는 비교예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지의 고율에서의 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0131] 도 11과 도 12를 참고하면, 비교예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지에 비하여, 실시예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지의 고율 특성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0132] **평가 3: 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성 평가**

- [0133] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지의 사이클 수명 특성을 평가하여, 그 결과를 하기 표 1 및 도 13 내지 16에 나타내었다.
- [0134] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지를 0.2 C에서 0.005 V까지 충전하고, 그 후 0.2 C에서 2 V까지 방전을 50 회 반복한 후, 잔존 용량(%)을 분석하여 그 결과를 도 13 내지 16에 나타내었다. 잔존 용량(%)은 초기 방전 용량 대비 40 회째 방전 용량에서의 백분율을 나타낸 것이다. 특히, 초기 방전 용량 대비, 40회째 방전 용량에서의 백분율을 표 1에 나타내었다.
- [0135] 도 13은 실시예 1과 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0136] 도 14는 실시예 2와 비교예 2에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0137] 도 15는 실시예 3과 비교예 3에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0138] 도 16은 실시예 4와 비교예 4에 따른 리튬 이차 전지의 사이클 횟수에 따른 용량 유지율을 보여주는 그래프이다.
- [0139] 도 13 내지 16을 참고하면, 비교예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지에 비하여, 실시예 1 내지 4에 따른 리튬 이차 전지가 사이클 반복에 따른 용량 유지율이 더 높게 유지됨을 알 수 있다.

표 1

	바인더	프레스 압력 (Kgf/cm ²)	전극 밀도 (g/cc)	고율 방전 특성 [5C/0.2C] (%)	수명 특성 (40회/초기) (%)
[0140]	폴리아크릴산	2	1.74	95.6	99.4

실시예 2	폴리아크릴산	3	1.75	90.7	99.1
실시예 3	폴리아크릴산	4	1.80	65.7	99.1
실시예 4	폴리아크릴산	6	1.92	49.0	98.7
비교예 1	CMC/SBR	2	1.72	84.4	96.2
비교예 2	CMC/SBR	3	1.85	48.6	89.0
비교예 3	CMC/SBR	4	1.9	39.1	85.0
비교예 4	CMC/SBR	6	1.98	29.6	41.0

평가 4: 음극의 열 분석

[0142] 상기 실시예 1과 비교예 1 및 5에 따라 각각 제조된 음극의 열분석 결과를 하기 표 2 및 도 17에 나타내었다.

[0143] 실시예 1과 비교예 1 및 5에 따라 각각 제작된 리튬 이차 전지용 음극을 3 회 충방전 진행한 후 리튬 충전상태 (0.005V)의 전극을 시차주사 열량계(DSC) 를 이용하여 분당 5℃의 승온 속도로 상온에서 200℃까지 분석하여 그 결과를 하기 표 2 및 도 17에 나타내었다.

[0144] 도 17은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 DSC 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0145] 도 17을 참고하면, 비교예 1과 비교예 5에 따른 리튬 이차 전지용 음극에 비하여, 실시예 1에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 경우, 25(상온) 내지 200 ℃의 온도 범위에 걸쳐 발열량이 현저히 적은 것을 알 수 있다.

[0146] 이로부터 폴리아크릴산 바인더를 이용하여 제조된 전극을 사용할 경우 고온에서 보다 안정한 리튬 이차전지를 구현할 수 있음을 알 수 있다.

표 2

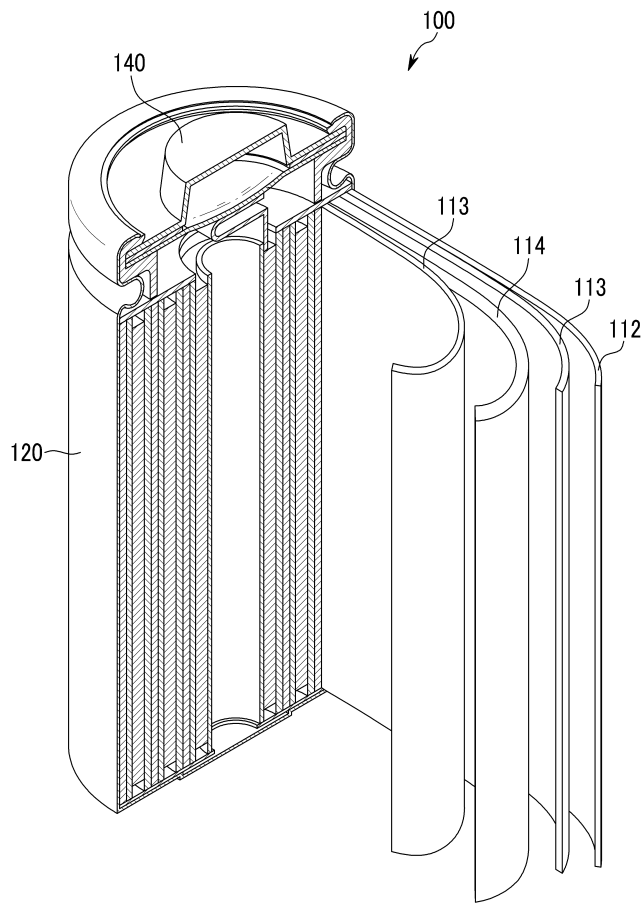
	바인더	DSC(상온 ~ 200 ℃) (J/g)
실시예 1	PAA	365
비교예 1	CMC/SBR	470
비교예 5	PVDF	635

부호의 설명

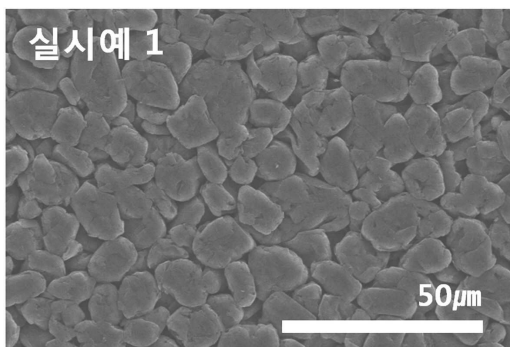
- [0148] 100: 리튬 이차 전지 112: 음극
 113: 세퍼레이터 114: 양극
 120: 전지 용기 140: 봉입 부재

도면

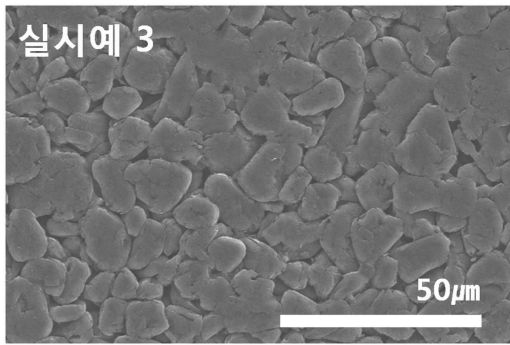
도면1



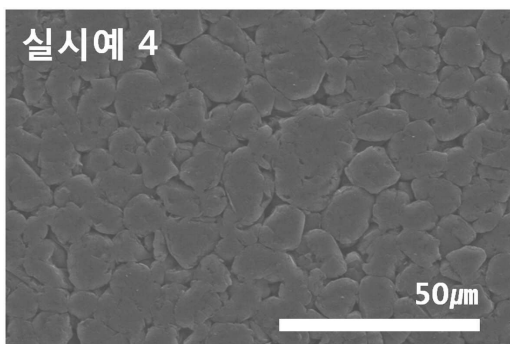
도면2



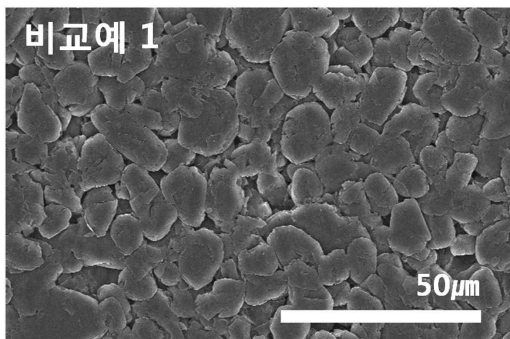
도면3



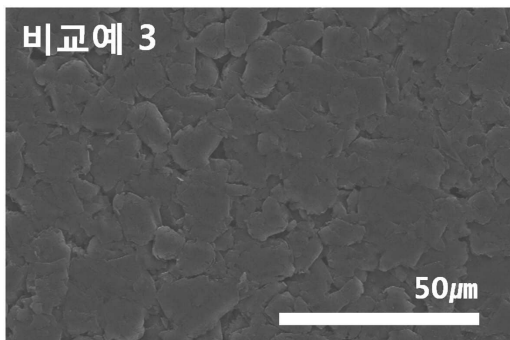
도면4



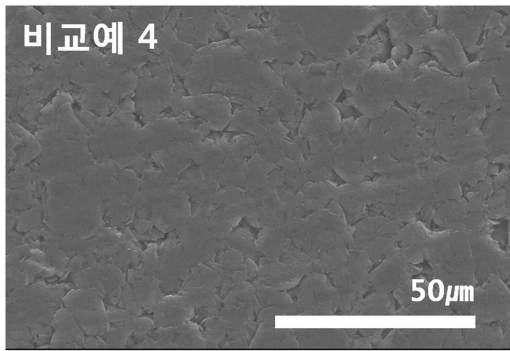
도면5



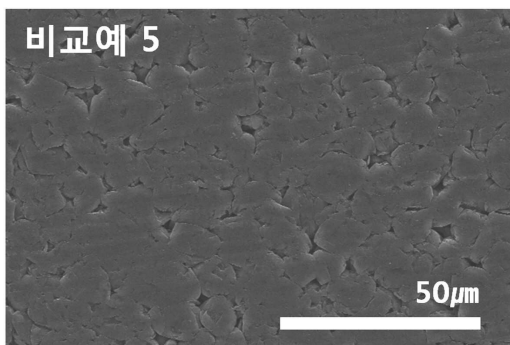
도면6



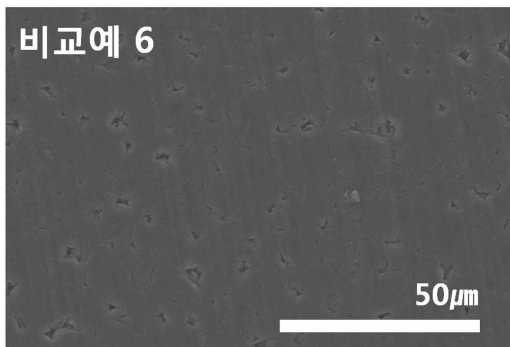
도면7



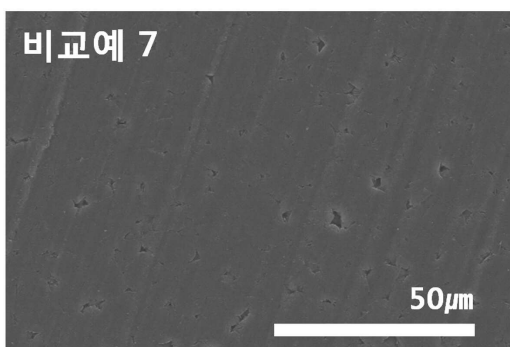
도면8



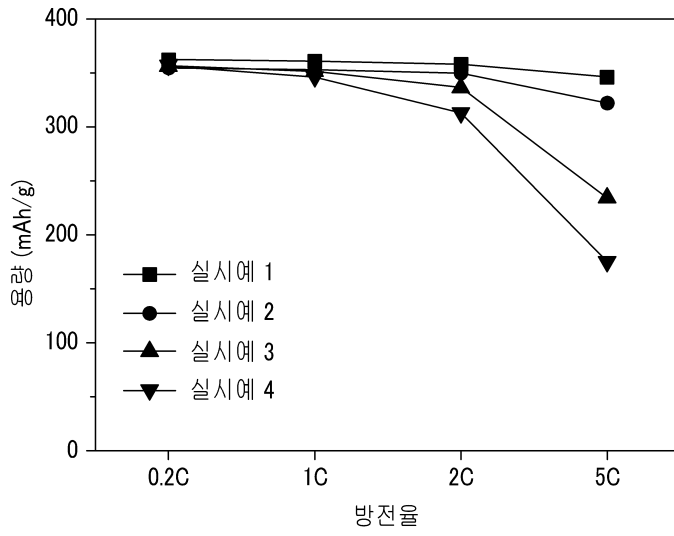
도면9



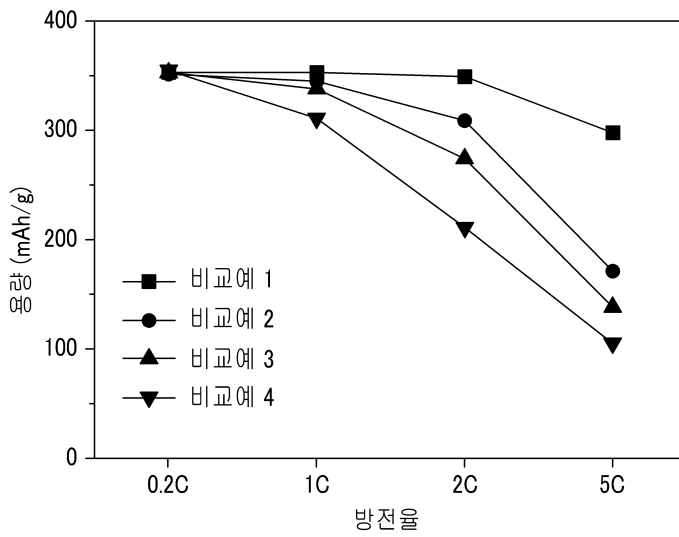
도면10



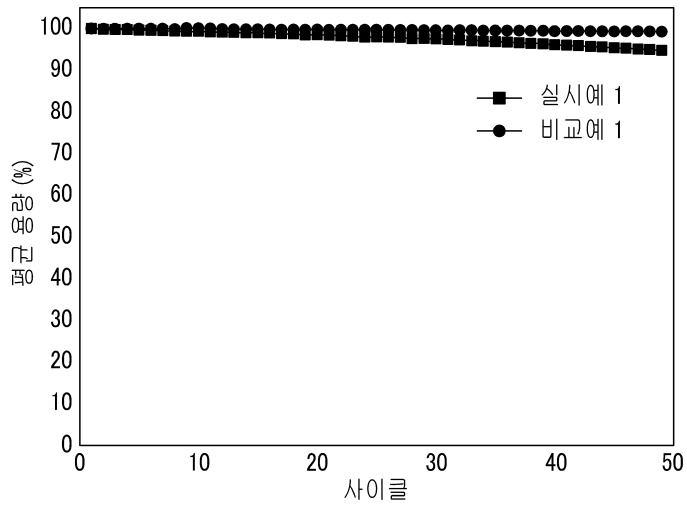
도면11



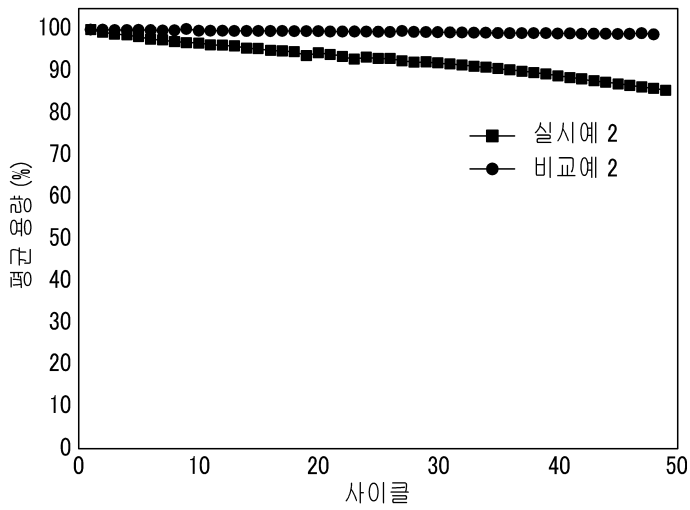
도면12



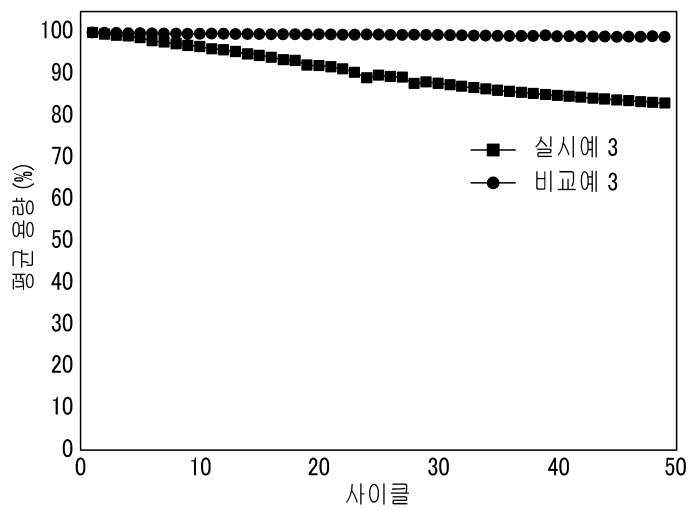
도면13



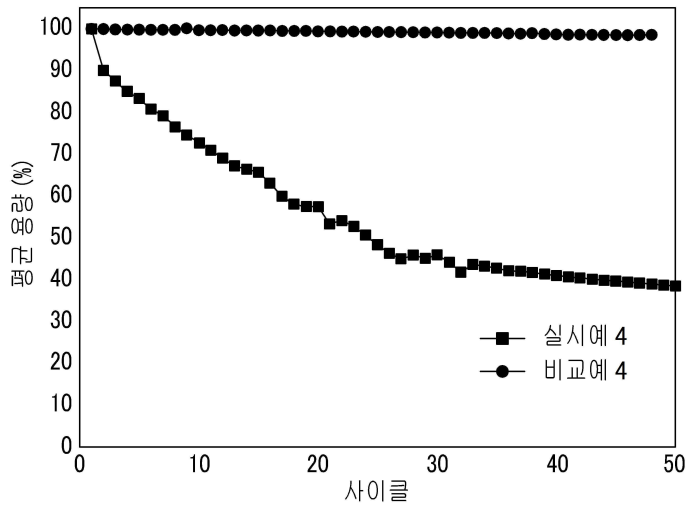
도면14



도면15



도면16



도면17

