



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0140980  
 (43) 공개일자 2014년12월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/62* (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)  
*H01M 10/052* (2010.01)

(21) 출원번호 10-2013-0062101

(22) 출원일자 2013년05월30일

심사청구일자 2014년07월31일

(71) 출원인

**주식회사 엘지화학**

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

**구창완**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

**안병훈**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

**배준성**

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

(74) 대리인

**특허법인태평양**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

**(57) 요약**

본 발명은 a) 전극 활물질, b) 도전재, c) 바인더 및 d) 증점제를 포함하는 전극 활물질 슬러리에 있어서, 상기 증점제는 중량평균분자량이 500,000 이상 2,000,000 미만인 제1 셀룰로오스계 화합물 및 중량평균분자량이 100,000 이상 500,000 미만인 제2 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 전극 활물질 슬러리와, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 전극 및 이차전지에 관한 것이다.

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

a) 전극 활물질, b) 도전재, c) 바인더 및 d) 증점제를 포함하는 전극 활물질 슬러리에 있어서,

상기 증점제는 중량평균분자량이 500,000 이상 2,000,000 미만인 제1 셀룰로오스계 화합물 및 중량평균분자량이 100,000 이상 500,000 미만인 제2 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 전극 활물질은 전극 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 약 80 내지 97 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 3**

청구항 1에 있어서,

상기 도전재는 상기 전극 활물질 분말 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 4**

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는 스티렌-부타디엔계 고무인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 5**

청구항 4에 있어서,

상기 바인더는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)로 이루어진 군에서 선택되는 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

상기 바인더는 전극 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1.0 내지 2.0 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

상기 제1 셀룰로오스계 화합물은 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 벤질셀룰로오스, 트리틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 아미노에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스에테르 및 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨염(CMCNa)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 단일 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,

상기 제2 셀룰로오스계 화합물은 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 벤질셀룰로오스, 트리틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 아미노에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스에테르 및 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨염(CMCNa)으로 이루어진 군

으로부터 선택되는 단일물 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

상기 제1 셀룰로오스계 화합물 : 제2 셀룰로오스 화합물의 혼합비는 중량비로 2.0 내지 85 % : 98 내지 25%인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 10**

청구항 1에 있어서,

상기 전극 활물질 슬러리 중에서 바인더 : 증점제의 함량 비율은 중량비로 1 내지 3 : 1인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 11**

청구항 1에 있어서,

상기 증점제 중에서 제1 셀룰로오스계 화합물의 치환도는 1.1 내지 1.3이고, 상기 제2 셀룰로오스계 화합물의 치환도는 1.1 내지 1.3인 것을 특징으로 하는 전극 활물질 슬러리.

**청구항 12**

금속 집전체; 및

상기 금속 집전체 상에 형성된 청구항 1기재의 전극 활물질 슬러리층을 포함하는 리튬 이차전지용 전극.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서,

상기 전극 활물질 슬러리는 양극 활물질 슬러리 또는 음극 활물질 슬러리인 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 14**

청구항 12에 기재된 전극을 포함하는 이차전지.

**청구항 15**

청구항 14에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬이온 이차전지, 리튬폴리머 이차전지 또는 리튬이온폴리머 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 증점제로서 중량 평균 분자량이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 리튬 이차전지용 전극과 이를 구비함으로써 용량 및 율 (rate) 특성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 연구가 다양하게 행해지고 있다.

[0003] 전지는 형태 면에서 각형 이차전지와 파우치형 이차전지를 들 수 있고, 재료 면에서 높은 에너지 밀도, 방전 전압, 출력 안정성을 갖는 리튬이온 전지 또는 리튬이온 폴리머 전지와 같은 리튬 이차전지를 들 수 있다.

[0004] 상기 리튬 이차전지는 양극 및 음극과, 이들 사이에 개재된 분리막으로 이루어져 있다. 양극 및 음극은 전극 활

물질 입자와 바인더를 용매에 분산시킨 전극 활물질 슬러리를 집전체에 직접 코팅 및 건조하여 형성하는 방법, 또는 전극 활물질 슬러리를 별도의 지지체 상부에 코팅 및 건조시킨 다음, 이 지지체로부터 박리한 필름을 집전체 상에 라미네이션하는 방법에 의해 형성된다.

[0005] 한편, 상기 코팅 공정을 용이하게 수행하기 위해서, 전극 활물질 슬러리의 점도 조절을 필수적이며, 점도, 고형분 농도, 코팅층 두께, 코팅 속도 용매 증발 속도 및 용매 증발량은 모두 유기적으로 서로 영향을 준다.

[0006] 이에, 최근 점도 및 분산성이 향상된 전극활물질 슬러리와, 이를 이용한 리튬 이차전지용 전극 및 리튬 이차전지를 제조하기 위한 연구가 대두되고 있다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 증점제로서 중량 평균 분자량이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 전극 활물질 슬러리를 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명에서는 상기 전극 활물질 슬러리를 포함함으로써, 전기화학적 특성이 향상된 리튬 이차전지용 전극과 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명에서는 증점제로서 중량 평균 분자량이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 전극 활물질 슬러리를 제공한다.

[0010] 구체적으로, 본 발명에서는

[0011] a) 전극 활물질, b) 도전재 c) 바인더, d) 증점제를 포함하는 전극 활물질 슬러리에 있어서,

[0012] 상기 d) 증점제는 분자량이 500,000 이상 2,000,000 미만인 제1 셀룰로오스계 화합물과, 분자량이 100,000 이상 500,000 미만인 제2 셀룰로오스계 화합물을 포함한다.

[0013] 상기 증점제 중에서 제1 셀룰로오스계 화합물 : 제2 셀룰로오스 화합물의 혼합비는 중량비로 2.0 내지 85% : 98 내지 25%인 것이 바람직하다.

[0014] 또한, 본 발명에서는 집전체; 및

[0015] 상기 금속 집전체 상에 형성된 상기 전극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 전극을 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명에서는 상기 리튬 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

#### 발명의 효과

[0017] 본 발명에서는 증점제로서 중량 평균 분자량(Mw)이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함함으로써, 고형분화 및 도포 안정화, 분산성 향상 효과 등이 개선된 전극 활물질 슬러리를 제조하고, 이를 이용해 용량 및 율특성이 향상된 리튬 이차전지 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 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.

[0019]

[0020] **전극 활물질 슬러리 제조**

[0021] 현재, 리튬 이차전지에 있어서 출력 성능을 좌우하는 것은 전지의 저항 특성이다. 이 저항 특성은 양극 또는 음극의 활물질 내의 물질들의 분산 상태에 크게 영향을 받는다. 예컨대, 활물질 층 내에 존재하는 활물질, 도전제 및 바인더가 고른 분산 상태를 갖지 못하고 뭉쳐 있는 경우에는 전극 과열 등의 위험성이 있고, 전극 내에 전류가 흐를 수 있는 채널이 국부적으로 형성되지 못하여 전지 내부의 저항이 증가하거나, 전류 집중 현상이 발생하여 전지의 성능 및 안정성을 저해하는 원인이 될 수 있다. 더욱이, 전극 제조 시에 전극의 과열 현상을 유발할 수 있다.

[0022] 이에, 리튬 이차전지용 전극 제조 시에 위하여, 전극 활물질 슬러리의 분산성 및 점도 조절을 필수적이다.

[0023] 바인더는 음극 활물질 입자들끼리의 결합은 물론, 음극 활물질 입자와 집전체 사이의 결합을 유지시키는 기능을 수행하는 것으로, 우수한 접착력을 부여해 전극의 과열 현상을 방지할 수 있다. 이러한 바인더로는 대표적인 예로는 물을 분산매로 사용하는 스티렌-부타디엔계 고무(styrene butadiene rubber: SBR) 수계바인더가 알려져 있다.

[0024] 또한 양극 및 음극 활물질용 슬러리 제조시 증점제로서 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 함께 사용함으로써, 용액 상부 및 하부의 점도를 안정화시킬 뿐만 아니라, 분산성을 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.

[0025] 그러나, 상기 증점제를 사용하는 경우 결과적으로 전극 활물질과 도전제 등과의 비중차이로 인해 균일한 분산성을 얻기 어렵고, 전극 활물질 슬러리 내에서의 증점제 함량 증가에 따른 점도의 상승으로 용매(물) 사용량이 증가하여 슬러리 내에서의 침강되는 고형분 분량이 감소할 뿐만 아니라, 증점제 사용량의 증가로 슬러리 내의 전극 활물질의 함량이 감소하기 때문에 결국 전극 용량의 감소 및 전지 특성이 저하된다.

[0026]

[0027] 이에 따라, 본 발명에서는 증점제로서 평균 분자량(Mw)이 상이한 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함함으로써, 균일한 분산성과 점도가 향상된 전극 활물질 슬러리를 제공할 수 있다.

[0028] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0029] a) 전극 활물질, b) 도전제, c) 바인더, 및 d) 증점제를 포함하는 전극 활물질 슬러리에 있어서,

[0030] 상기 d) 증점제로 500,000 이상 2,000,000 미만인 제1 셀룰로오스계 화합물 및 분자량이 100,000 이상 500,000 미만인 제2 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 전극 활물질 슬러리를 제공한다.

[0031] 상기 본 발명의 전극 활물질 슬러리에 있어서, (a) 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있으며, 구체적으로는 음극 활물질일 수 있다. 상기 전극 활물질은 전극 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 약 80 내지 97 중량%로 포함될 수 있다.

[0032] 이때, 상기 양극 활물질은 망간계 스피넬 활물질, 리튬 금속 산화물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 나아가, 상기 리튬 금속 산화물은 리튬-망간계 산화물, 리튬-니켈-망간계 산화물, 리튬-망간-코발트계 산화물 및 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군에서 선택될 수 있으며, 보다 구체적으로는  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiMnO_2$ ,  $LiMn_2O_4$ ,  $Li_{1+x}(Ni_aMn_bCo_{1-a-b-x})O_2$  ( $-0.1 \leq x \leq 0.1, 0 \leq a \leq 1, x+a+b=1$ ) 또는  $Li_{1+x}(Mn_{2-x-y}Co_y)O_4$  ( $-0.1 \leq x \leq 0.1, 0 \leq y \leq 2$ ),  $LiNi_{1-y}Co_yO_2$ ,  $LiCo_{1-y}Mn_yO_2$ ,  $LiNi_{1-y}Mn_yO_2$  (여기에서,  $0 \leq y < 1$ ),  $LiMn_{2-z}Ni_zO_4$ ,  $LiMn_{2-z}Co_zO_4$  (여기에서,  $0 < z < 2$ ) 일 수 있다.

[0033] 상기 음극 활물질은 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있으며, 바람직하게는 결정질 탄소로 천연흑연과 인조흑연과 같은 흑연질(graphite) 탄소일 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명의 전극 활물질 슬러리에 있어서, 상기 (b) 도전제는 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 나노튜브, 풀러렌, 탄소 섬유, 금속 섬유, 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 사용될 수 있다. 상기 도전제는 통상적으로 활물질 분말 100 중량부를 기준으로 0.05 내지 3 중량부로 포함된다.

[0035]

[0036]

또한, 본 발명의 전극 활물질 슬러리에 있어서, 상기 (c) 바인더는 전극 활물질 슬러리 내에서 활물질 입자들을 결합시켜 성형체를 유지하기 위한 성분으로서, 구체적으로 수계 바인더인 스티렌-부타디엔계 고무를 포함할 수 있으며, 이로 한정되지 않고 예를 들면, 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 비수계 바인더나, 또는 아크릴로니트릴-부타디엔고무 또는 스티렌-부타디엔 고무와 아크릴 고무로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 수계 바인더를 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 수계 바인더는 비수계 바인더에 비하여 결합 효과가 크고, 동일체적당 활물질의 비율을 높일 수 있어 고용량화가 가능한 수계 바인더를 혼용하는 것이 보다 바람직하다.

[0037]

이때, 상기 바인더는 활물질 슬러리의 전체 중량을 기준으로 1.0 내지 2.0 중량%로 포함될 수 있으며, 만약 상기 SBR 바인더의 함량이 1.0 중량% 미만인 경우 전극활물질 탈락의 문제점이 있고, 2.0 중량%를 초과하는 경우 전지 성능 약화가 발생할 수 있다.

[0038]

[0039]

또한, 본 발명의 전극 활물질 슬러리에 있어서, 상기 (d) 증점제인 중량 평균 분자량(Mw)이 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물은 고흡분 증가 효과 및 상안정성을 향상시키기 위해 포함되는 수용성 고분자 성분으로서, 증점성이 높고, 우수한 도포성을 부여하여 접착력도 우수하기 때문에, 집전체로부터의 활물질의 탈락을 방지하고, 우수한 전지의 성능 특성을 달성할 수 있다.

[0040]

이때, 상기 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물 중 분자량이 500,000 이상 2,000,000 미만인 1 셀룰로오스계 화합물은 예로 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 들 수 있으며, 이로 한정되지 않고, 예를 들면 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 벤질셀룰로오스, 트리틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 아미노에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스에테르 및 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨염(CMCNa)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있다.

[0041]

또한, 분자량이 100,000 이상 500,000 미만인 제2 셀룰로오스계 화합물은 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)을 들 수 있으며, 이로 한정되지 않고, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 벤질셀룰로오스, 트리틸셀룰로오스, 시아노에틸셀룰로오스, 카르복시에틸셀룰로오스, 아미노에틸셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 셀룰로오스에테르 및 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨염(CMCNa)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수도 있다.

[0042]

즉, 상기 제1 및 제2 셀룰로오스계 화합물은 모두 CMC 이거나, 또는 서로 동일한 셀룰로오스계 화합물을 이용할 수도 있고, 서로 다른 셀룰로오스계 화합물을 이용할 수도 있다.

[0043]

이때, 증점제 중에서 제1 셀룰로오스계 화합물 : 제2 셀룰로오스계 화합물의 혼합비는 중량비로 2.0 내지 85% : 98 내지 25%일 수 있다.

[0044]

또한, 전극 활물질 슬러리 중에서 바인더 : 증점제인 평균 분자량(Mw)이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물의 총 함량 비율은 중량비로 1 내지 3 : 1 일 수 있다.

[0045]

만약, 상기 바인더 : 셀룰로오스 화합물의 총 함량 비율이 1:1 미만인 경우 전극의 결합력 및 전극 활물질 슬러리의 상안정성을 향상시킬 수 없으며, 3:1을 초과하는 경우, 전극 활물질, 도전에 및 바인더가 고른 분산 상태를 갖지 못하고 뭉칠 수 있다. 이 경우에는 전극 내에 전류가 흐를 수 있는 채널이 국부적으로 형성되지 못하여 전지 내부의 저항이 증가하거나, 전류 집중 현상이 발생하여 전지의 성능 및 안정성을 저해할 수 있다.

[0046]

, 상기 제1 셀룰로오스계 화합물과 제2 셀룰로오스 화합물의 치환도 (degree of substitution, DS)는 각각 1.1 내지 1.3일 수 있다. 만약, 상기 제1 및 제2 셀룰로오스 화합물의 치환도가 1.3을 초과하는 경우, 활물질 및 도전재 등의 무기 입자들의 분산성이 떨어지고 응집력이 약하여 전지의 성능이 약해질 수 있다.

[0047]

이때, 상기 치환도란 셀룰로오스 반복 단위 당 셀룰로오스에 치환된 치환 그룹의 평균 개수로서, 셀룰로오스계 화합물은 치환도에 따라 물에 대한 용해도가 달라질 수 있다. 일반적으로 셀룰로오스계 화합물이 높은 치환도를 가지면 물에 대한 용해도가 증가하고, 낮은 치환도를 가지면 물에 대한 용해도는 떨어지게 된다. 예컨대, 치환도가 높을수록 이온화되는 부분이 많으므로 (용해도 증가), 네트워크 형성이 용이해지고, 따라서 음극 활물

질 및 도전제 등의 무기 입자들을 고르게 분산시켜 금속 집전체 전면에 고르게 코팅되도록 한다. 셀룰로오스계 화합물의 물에 대한 용해도는 결과적으로 전극 활물질 슬러리의 분산 특성에 영향을 줄 수 있는데, 물에 용해도가 좋을수록 전극 활물질 슬러리의 분산성이 향상될 수 있다. 또한 전극 활물질 슬러리의 분산성이 향상되면 같은 점도 하에서 고형분 비율을 증대시킬 수 있다. 또한, 전극 활물질 슬러리의 분산성이 향상되면 같은 점도 하에서 고형분 비율을 증대시킬 수 있다. 이렇게 제조된 전극 활물질 슬러리를 이용하여 전극을 제작하는 경우, 전극 내부에 원활한 전류 흐름도가 형성될 수 있게 된다.

[0048]

[0049] 이와 같이, 본 발명의 전극 활물질 슬러리는 증점제로서 중량 평균 분자량(Mw)이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물, 예컨대 중량 평균 분자량이 높은 제1 셀룰로오스계 화합물을 포함함으로써 음극 슬러리의 응집을 방지할 수 있고, 또한 중량 평균 분자량이 낮은 제2 셀룰로오스계 화합물을 포함함으로써 도전제와 활물질 간의 고른 고점도 믹싱 효과를 가져와 전극 활물질 슬러리의 균일한 분산성 및 점도를 얻을 수 있으므로, 전극의 용량 및 전지 특성을 개선할 수 있다.

[0050]

[0051] **전극 제조**

[0052] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0053] 금속 집전체; 및 상기 금속 집전체 상에 형성된 본 발명의 전극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 전극을 제공한다.

[0054] 상기 전극은 양극 또는 음극 모두를 포함할 수 있으며, 구체적으로 음극일 수 있다.

[0055] 본 발명의 전극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 전극 활물질 슬러리를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질 슬러리는 전극을 형성하기 위해 용매를 필요로 하며, 사용될 수 있는 용매로는 NMP(N-메틸 피롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세타미드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 다만, 음극을 형성하는 경우 용매로서 물을 사용한다. 용매의 사용량은 전극 활물질 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 전극 활물질, 바인더, 도전제를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[0057] 상기 금속 재료의 집전체는 전도성이 높은 금속으로, 상기 전극 활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[0058]

[0059] **이차전지 제조**

[0060] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 상기 전극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0061] 본 발명의 리튬 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬이온 이차전지, 리튬폴리머 이차전지 또는 리튬이온폴리머 이차전지 등, 통상적인 리튬 이차전지들을 모두 포함할 수 있다.

[0062] 상기 리튬 이차전지는 금속 집전체에 대해 활물질 분말의 밀착성 및 활물질 분말끼리의 결합성이 우수한 전극을 포함하므로, 충방전시 활물질 분말의 체적 변화에 의해 활물질 분말의 탈락을 방지할 수 있어, 충방전 사이클에 수반한 용량 열화를 방지할 수 있다. 또한 전극 중에 부도체인 바인더의 양을 감소시킬 수 있으므로, 전극의 임피던스가 감소되어 전지의 고율 전류 특성이 향상된다.

[0063] 본 발명의 리튬 이차전지는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 세퍼레이터를 넣고 비수 전해액을 투입하여 제조할 수 있다.

[0064] 또한, 상기 세퍼레이터는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 2종 이상이 적층된 것일 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정

되는 것은 아니다.

[0065] 본 발명에서 사용되는 비수 전해액에 포함될 수 있는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0066] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[0067] 본 발명의 리튬 이차전지는 각종 전자제품의 전원으로 사용될 수 있다. 예를 들어 휴대용 전화기, 핸드폰, 게임기, 휴대용 텔레비전, 노트북 컴퓨터, 계산기 등에 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068]

[0069] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0070]

[0071] **실시예**

[0072] **<음극 활물질 슬러리의 제조>**

[0073] (실시예 1)

[0074] 음극 활물질로 구형화 흑연과 인편상 흑연을 중량비로 9:1로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 이어서, 제조된 음극 활물질, 도전재 (입경이 30 nm인 구형 및 인편상 흑연), 바인더(SBR) 및 증점제로서 중량 평균 분자량이 900,000인 제1 카르복시메틸 셀룰로오스와 중량 평균 분자량이 140,000인 제2 카르복시메틸 셀룰로오스 (75:25중량비)를 97:1:1:1의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 물(H<sub>2</sub>O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리의 점도는 2850cps 이었다.

[0075]

[0076] (실시예 2)

[0077] 음극 활물질로 구형화 흑연과 인편상 흑연을 중량비로 9:1로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 이어서, 제조된 음극 활물질, 도전재 (입경이 30 nm인 구형 및 인편상 흑연), 바인더(SBR) 및 증점제로서 중량 평균 분자량이 1,260,000인 제1 카르복시메틸 셀룰로오스와 중량 평균 분자량이 140,000인 제2 카르복시메틸 셀룰로오스 (75:25 중량비)를 97:1:1:1의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 물(H<sub>2</sub>O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리의 점도는 2620cps이었다.

[0078]

[0079] (실시예 3)

[0080] 음극 활물질로 구형화 흑연과 인편상 흑연을 중량비로 9:1로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 이어서, 제조된 음극 활물질, 도전재 (입경이 30 nm인 구형 및 인편상 흑연), 바인더(SBR) 및 증점제로서 중량 평균 분자량이 1,800,000인 제1 카르복시메틸 셀룰로오스와 중량 평균 분자량이 140,000인 제2 카르복시메틸 셀룰로오스 (75:25 중량비)를 97:1:1:1의 중량비로 혼합하고, 이들을 용매인 물(H<sub>2</sub>O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리의 점도는 3300cps 이었다.

[0081]

[0082] (비교예 1)

[0083] 음극 활물질로 구형화 흑연과 인편상 흑연을 중량비로 9:1로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 이어서, 제조된 음극 활물질, 도전제로 입경이 30 nm의 구형 및 인편상 흑연, 바인더인 SBR 및 증점제로서 중량 평균 분자량(Mw)이 1,800,000인 카르복시메틸 셀룰로오스를 중량비로 97:1:1:1의 비율로 혼합하고 이들을 용매인 물(H<sub>2</sub>O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리의 점도는 3500cps 이었다.

[0084]

[0085] (비교예 2)

[0086] 음극 활물질로 구형화 흑연과 인편상 흑연을 중량비로 9:1로 혼합하여 음극 활물질을 제조하였다. 이어서, 제조된 음극 활물질, 도전제로 입경이 30 nm의 구형 및 인편상 흑연, 바인더로 SBR 및 중량 평균 분자량(Mw)이 140,000인 카르복시메틸 셀룰로오스를 중량비로 97:1:1:1의 비율로 혼합하고 이들을 용매인 물(H<sub>2</sub>O)과 함께 혼합하여 균일한 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리의 점도는 1650cps 이었다.

[0087]

[0088] <리튬 이차전지의 제조>

[0089] (실시예 4)

[0090] 상기 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 $\mu$ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0091] 양극 활물질로서 LiCoO<sub>2</sub> 96 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 $\mu$ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0092] 상기 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시킨 후, 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 30:70의 부피비로 혼합한 용매에 1M LiPF<sub>6</sub>가 용해된 전해질을 주입하여 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0093]

[0094] (실시예 5)

[0095] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리 대신 실시예 2에서 제조된 음극 활물질 슬러리를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0096]

[0097] (실시예 6)

[0098] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리 대신 실시예 3에서 제조된 음극 활물질 슬러리를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0099]

[0100] (비교예 3)

[0101] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리 대신 비교예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0102]

[0103] (비교예 4)

[0104] 실시예 1에서 제조된 음극 활물질 슬러리 대신 비교예 2에서 제조된 음극 활물질 슬러리를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형의 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0105]

[0106] 실험예

[0107] 실험예 1: 음극 활물질 슬러리의 침강 측정

[0108] 200ml의 유리병에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 및 2에서 제조된 각각의 음극 활물질 슬러리 150ml를 넣은 후, 전체 슬러리 부피를 기준으로 10% 고형분이 침강되는 시간을 측정하여, 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	침강 시간 (hr)
실시예 1	21
실시예 2	22
실시예 3	24
비교예 1	18
비교예 2	2

[0110]

[0111] 실험예 2: 리튬 이차전지의 용량 및 효율 특성 실험

[0112] 실시예 4 내지 6 및 비교예 3 및 4에서 제조된 전지들을 5 mV까지 정전류(0.5 C)로 충전한 다음 5 mV에서 전류가 0.005C에 도달할 때까지 정전하 후 종료하였다. 전지의 방전은 1.0 V까지 정전류(0.5C)로 방전하였다. 첫번째 충/방전 후 정전 용량 (dQ/dV)을 측정하고 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	1 <sup>st</sup> 충/방전 결과		dQ/dV (환원 피크 미분 양)
	용량(mAh/g)	효율 (%)	
실시예 4	365	94.8	-38
실시예 5	360	93.5	-36
실시예 6	364	94.3	-36
비교예 3	357	92.1	-60
비교예 4	359	91.0	-50

[0114] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 중량 평균 분자량(Mw)이 다른 2종 이상의 셀룰로오스계 화합물을 포함하는 실시예 4 내지 6의 전지의 경우, 카르복시메틸 셀룰로오스를 단독 사용한 비교예 3 및 4의 전지보다 리튬 이차전지의 용량 및 효율이 우수함을 알 수 있었다.

[0115]

[0116] 실험예 3: 리튬 이차전지의 용량 및 효율 특성 실험

[0117] 상기에서 제조된 실시예 4 내지 6 및 비교예 2에서 제조된 전지들을 25℃에서 1.0C의 정전압(CV) 0.05V, 정전류(CC) 1/20V가 될 때까지 충전을 실시하였다. 이후 10분간 방치한 다음, 1C의 정전류로 1.5V가 될때까지 방전하여 1 사이클째의 방전 용량을 측정하였다. 또한, 1.0C로 충전하고, 1.0C로 방전함으로써 충방전 조건을 달리하여 방전 용량을 측정하였고, 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	5.0C 충전 CC 시간(시) <sup>A</sup>	방전		
		0.2C	1.0C <sup>B</sup>	효율(%)
실시예 4	1.38	368	352	95.6
실시예 5	1.22	366	346	94.5
실시예 6	1.37	365	345	94.5
비교예 3	0.60	356	314	88.2
비교예 4	0.70	357	323	89.3

[0119] 표 3을 살펴보면, 실시예 4 내지 6의 전지의 경우 1.0C의 정전류(CC)에 대한 시간은 1시간 이상이었고, 비교예 3 및 4는 1시간 이하였다. 또한, 0.2C인 경우 초기 방전 특성에는 현저한 차이가 없었으나, 1.0C인 경우 실시

예 4 내지 6의 전지가 현저히 우수하였고, 방전 효율 또한 실시예 4 내지 6의 전지의 경우 대부분 90% 이상으로 비교예 3 및 4에 비해 현저히 우수함을 확인 할 수 있다.