



- (51) 국제특허분류: H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR201 5/012 128
- (22) 국제출원일: 2015년 11월 11일 (11.11.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2015-0032190 2015년 3월 9일 (09.03.2015) KR
- (71) 출원인: 전자부품연구원 (KOREA ELECTRONICS TECHNOLOGY INSTITUTE) [KR/KR]; 13509 경기도 성남시 분당구 새나리로 25, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 임태은 (YIM, Taeun); 01398 서울시 도봉구 도봉로 136길 28, 517동 1602호, Seoul (KR). 김%준 (KIM, Youngjun); 13525 경기도 성남시 분당구 동판교로 1⁵⁵, 706동 301호, Gyeonggi-do (KR). 조용남 (JO, Yongnam); 16909 경기도 용인시 기흥구 연원로 42번길 2, 113동 802호, Gyeonggi-do (KR). 최수정 (CHOI, Soojung); 08745 서울시 관악구 중앙1가길 3, 304호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 박종한 (PARK, Chonghan); 08389 서울시 구로구 디지털로 26길 5, 319호, Seoul (KR).

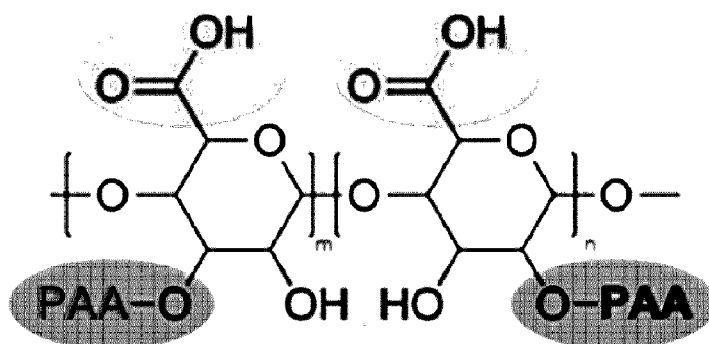
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MW, MX, MY, ML, 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 제 21 조(3))

(54) Title: BINDER FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY HAVING SAME

(54) 발명의 명칭 :리튬이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬이온 이차 전지



PAA-Alginate

(57) Abstract: The present invention provides a binder for a lithium ion secondary battery and a lithium ion secondary battery having the same, wherein, in order to prevent the lifetime reduction due to volume expansion and contraction caused by using a silic - one-based material at the time of charge or discharge, the binder has sufficient elasticity to counteract volume expansion of a silic - one-based material and has hardness and binding strength to counteract external stress. The binder for a lithium ion secondary bat - tery comprises a synthetic binder with enhanced hardness and elasticity obtained by chemically synthesizing a first binder containing a carboxyl group (-COOH) and a second binder containing alginate.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



본 발명은 충방전시 실리콘계 소재를 사용함에 따라 발생하는 부피 팽창 및 수축에 의한 수명 감소를 방지하기 위해 실리콘계 소재의 부피 팽창에 대응할 수 있는 풍부한 탄성, 외부 스트레스에 대응하기 위한 강성 및 결합력을 함께 갖는 리튬이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬이온 이차전지를 제공하며, 리튬이온 이차전지용 바인더는 카르복실기(-COOH)를 포함하는 제1 바인더 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 강성 및 탄성을 강화시킨 합성 바인더를 포함한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬 이온 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬 이온 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이온 이차전지는 에너지를 저장하는 에너지 저장 장치의 하나이다.
- [3] 리튬 이온 이차전지는 니켈 카드뮴 전지 등에 비해 높은 에너지 밀도를 가지면서 비메모리(no memory effect) 특성을 갖고, 친환경적이며, 수명 주기가 길고, 높은 전압을 출력할 수 있으며, 무엇보다도 소형화가 가능하기 때문에 최근 휴대폰, 태블릿 PC 및 캠코더와 같은 소형 휴대용 전자 제품에 널리 사용되고 있다.
- [4] 종래 리튬 이온 이차전지는 주요 구성 요소로서 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함한다.
- [5] 종래 리튬 이온 이차전지의 양극은 리튬산화물을 포함하며, 음극은 리튬 이온을 저장할 수 있는 흑연과 같은 탄소화 합물을 포함하며, 분리막은 양극과 음극이 직접 접촉되는 것을 방지하며, 전해액은 양극과 음극에서 리튬 이온이 이동할 수 있도록 하는 매개체로서 역할을 한다.
- [6] 최근에는 리튬 이온 이차전지의 음극 소재를 탄소계 소재로부터 실리콘계 소재로 변경하여 리튬 이온 이차전지의 가역 용량을 증가 및 에너지 밀도를 보다 높일 수 있는 기술이 연구되고 있다.
- [7] 그러나, 이와 같이 리튬 이온 이차전지의 음극 소재를 탄소계 소재로부터 실리콘계 소재로 변경할 경우, 실리콘계 음극을 갖는 리튬 이온 이차전지의 가역 용량 및 에너지 밀도를 증가시킬 수 있는 반면, 리튬 이온 이차전지가 충방전 될 때 실리콘계 소재의 부피가 약 400% 이상 팽창에 따라 실리콘계 소재의 바인더 및 활물질이 음극으로부터 탈리되어 리튬 이온 이차전지의 수명이 크게 감소되는 문제점을 갖는다.
- [8] 이와 같은 리튬 이온 이차전지의 음극에 실리콘계 소재를 채용함에 따라 발생하는 문제점을 해결하기 위하여 2007년 11월 20일 공개된 한국공개특허 제2007-01 10569호, "바인더로서 폴리우레탄을 물리적으로 혼합한 폴리아크릴산이 포함되어 있는 전극 합제 및 이를 기반으로 하는 리튬 이차전지"에는 폴리아크릴산(PAA)에 폴리우레탄을 물리적으로 혼합한 바인더가 개시되어 있다.
- [9] 리튬 이온 이차전지의 실리콘계 음극의 바인더로서 폴리아크릴산(PAA)을 갖는 바인더, 실리콘계 활물질, 도전재 및 용매를 이용하여 음극 합제를 제조할 경우,

용 매 내에서 실리콘계 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 침강 현상이 발생되고 침강 현상이 발생된 음극 합제를 음극에 도포할 경우 음극의 전극 밀도가 불균일해지는 문제점을 갖는다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 충방전시 실리콘계 소재를 사용함에 따라 발생하는 부피 팽창 및 수축에 의한 수명 감소를 방지하기 위해 실리콘계 소재의 부피 팽창에 대응할 수 있는 풍부한 탄성, 외부 스트레스에 대응하기 위한 강성 및 결합력을 함께 갖는 리튬이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬이온 이차 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

- [11] 일실시예로서, 리튬이온 이차전지용 바인더는 카르복실기(-COOH)를 포함하는 제1 바인더 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 강성 및 탄성을 강화시킨 합성 바인더를 포함한다.
- [12] 리튬이온 이차전지용 바인더의 상기 제1 바인더는 폴리아크릴산(poly (acrylic acid), PAA)을 포함한다.
- [13] 리튬이온 이차전지용 바인더는의 상기 합성 바인더는 작용기로서 카보닐기(C=O)를 포함한다.
- [14] 일실시예로서, 리튬이온 이차전지는 양극 전극에 양극 활물질과 도전제 및 양극 바인더를 포함하는 양극 합제가 도포된 양극, 상기 양극과 이격되며 음극 전극에 음극 활물질, 도전제 및 음극 바인더가 혼합된 음극 합제가 도포된 음극, 상기 양극 및 음극을 분리하는 분리막 및 상기 양극 및 음극 사이에서 이온 이동을 위한 전해액을 포함하며, 상기 음극 합제에 포함된 상기 음극 바인더는 카르복실기(-COOH)를 포함하는 제1 바인더 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 강성 및 탄성을 강화시킨 합성 바인더를 포함한다.
- [15] 리튬이온 이차전지의 상기 제1 바인더는 폴리아크릴산(poly (acrylic acid), PAA)을 포함한다.
- [16] 리튬이온 이차전지의 상기 합성 바인더는 작용기로서 카보닐기(C=O)를 포함한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 리튬이온 이차전지용 바인더 및 이를 갖는 리튬이온 이차 전지는 실리콘을 포함하는 음극 합제를 사용함에 따라 발생하는 충전 및 방전시 부피 팽창 및 수축에 대응하여 충분한 탄성, 강성 및 결합력을 가짐으로써 리튬이온 이차전지의 수명 감소를 방지하고, 폴리아크릴산(PAA)을 바인더로 사용할 때 발생하는 고형분의 침강 현상을 방지, 음극 합제를 전극에 균일하게 분포시켜 전극 밀도를 균일하게 형성, 우수한 결합력, 우수한 회복률, 우수한 강성을 갖도록 함으로써 리튬이온 이차 전지의 성능을 크게 향상시킨다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 합성 바인더를 이루는 제1 바인더, 제2 바인더 및 제1 및 제2 바인더를 합성한 합성 바인더를 도시한 화학식이다.
- [19] 도 2는 도 1에 도시된 합성 바인더의 FT-IR 분석에 의하여 합성 바인더의 작용기를 도시한 그래프이다.
- [20] 도 3은 도 1에 도시된 합성 바인더의 ^{13}C -NMR (핵자기공명) 분석을 도시한 그래프이다.
- [21] 도 4는 폴리아크릴산, 알지네이트 및 본 발명의 일 실시 예에 따른 합성 바인더의 인장 테스트 결과를 도시한 그래프이다.
- [22] 도 5는 폴리아크릴산 (PAA), 알지네이트 및 합성 바인더를 포함하는 음극 합제를 전극에 각각 형성한 후 회복률 및 강성을 도시한 그래프이다.
- [23] 도 6은 폴리아크릴산 (PAA), 알지네이트 및 합성 바인더의 박리 테스트를 수행한 그래프이다.
- [24] 도 7은 폴리아크릴산 (PAA), 알지네이트 및 합성 바인더의 침강 특성을 도시한 그래프이다.
- [25] 도 8은 도 1에 도시된 합성 바인더를 포함하는 음극 합제가 도포된 음극을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 개념적으로 도시한 단면도이다.
- [26] 도 9는 도 8의 리튬 이온 이차전지의 음극 전극을 폴리아크릴산 바인더, 알지네이트 바인더 및 합성 바인더를 적용한 후 바인더별로 전지평가를 수행한 결과 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [27] 하기의 설명에서는 본 발명의 실시 예를 이해하는데 필요한 부분만이 설명되며, 그 이외 부분의 설명은 본 발명의 요지를 흐트리지 않도록 생략될 것이라는 것을 유의하여야 한다.
- [28] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적 이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [29] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 합성 바인더를 이루는 제1 바인더, 제2 바인더 및 제1 및 제2 바인더를 합성한 합성 바인더를 도시한 화학식이다.
- [30] 도 1을 참조하면, 합성 바인더 (PAA- Alginate, 300)는 제1 바인더 (100) 및 제2 바인더 (200)를 화학적으로 합성하여 형성된다.
- [31] 합성 바인더 (300)를 형성하기 위한 제1 바인더 (100)는, 예를 들어,

카르복실기 (-COOH) 를 포함하는 물질일 수 있다.

[32] 본 발명의 일 실시 예에서, 제 1 바인더 (100) 로서 사용될 수 있는 물질은, 예를 들어, 폴리아크릴산 (poly (acrylic acid), PAA) 을 포함할 수 있다.

[33] 합성 바인더 (300) 를 이루는 제 1 바인더 (100) 인 폴리아크릴산 (PAA) 은 리튬 이온 이차 전지의 음극 소재에 인가되는 외부 스트레스를 극복할 수 있는 충분한 강성을 제공한다.

[34] 그러나, 제 1 바인더 (100) 인 폴리아크릴산 (PAA) 은 리튬 이온 이차 전지의 음극 소재에 인가되는 외부 스트레스를 극복할 수 있는 강도를 제공하는 장점을 갖는 반면, 제 1 바인더 (100) 를 리튬 이온 이차 전지의 음극 소재에 적용되는 단독 바인더 로 사용할 경우, 활물질 또는 도전제가 시간의 경과에 따라 분리되는 침강 문제 및 낮은 결합력에 의하여 부피 팽창 및 수축에 따른 탈리를 발생시킬 수 있다.

[35] 즉, 제 1 바인더 (100) 는 외부 스트레스에 대응하는 강성을 제공할 수 있는 장점을 갖는 반면 침강 문제, 탈리 문제 등이 발생할 수 있다.

[36] 합성 바인더 (300) 의 제 2 바인더 (200) 는, 예를 들어, 알지네이트 (alginate) 를 포함할 수 있다.

[37] 알지네이트는 해조류, 갈조류 등에서 추출한 물질을 주 재료로 하며, 탄성이 풍부한 특징을 갖는다.

[38] 알지네이트는 탄성이 풍부하기 때문에 리튬 이온 이차 전지의 음극을 실리콘 소재로 형성함으로써 발생하는 부피 팽창 및 수축에 능동적으로 대응할 수 있는 장점을 갖는 반면, 외부에서 인가되는 스트레스에 대응하기에 적합한 강성을 갖지 못하는 단점을 갖는다.

[39] 본 발명의 일 실시 예에서는 외부 스트레스에 대응하는 충분한 강성을 제공할 수 있는 장점을 갖는 반면 침강 문제 및 탈리 문제를 발생시킬 수 있는 단점을 갖는 제 1 바인더 (100) 인 폴리아크릴산 (pAA) 및 탄성이 풍부한 장점을 갖는 반면 외부 스트레스에 대응하기에 적합한 강성이 부족한 단점을 갖는 제 2 바인더 (200) 인 알지네이트 (alginate) 를 화학적으로 합성하여 합성 바인더 (300) 를 생성한다.

[40] 제 1 바인더 (100) 및 제 2 바인더 (200) 를 합성하여 형성된 합성 바인더 (300) 는 제 1 바인더 (100) 의 장점인 외부 스트레스에 대한 충분한 강성을 갖고, 제 2 바인더 (200) 의 장점인 풍부한 탄성을 모두 갖기 때문에 실리콘 소재의 음극을 포함하는 리튬 이온 이차 전지에서 충전 및 방전 시 부피 팽창 및 수축에 의한 탈리를 방지, 충분한 강성 및 결합력을 가지며, 시간의 경과에 따른 침강이 발생되지 않는 다양한 장점을 가지며, 이와 같은 장점은 리튬 이온 이차 전지의 수명 및 특성을 크게 향상시킬 수 있다.

[41] 본 발명의 일 실시 예에서 제 1 바인더 (100) 인 폴리아크릴산 (PAA) 및 제 2 바인더 (200) 인 알지네이트를 합성하여 형성된 합성 바인더 (300) 는 작용기로서 카보닐기 (C=O) 를 포함한다.

[42] 본 발명의 일 실시 예에서, 도 1에 도시된 합성 바인더 (300) 를 합성하기

위해서는, 예를 들어, 제 1 바인더 (100) 인 약 5[g] 의 폴리아크릴산 (PAA) 를 용매인 물에 용해시킨다.

[43] 이어서, 폴리아크릴산 (PAA) 이 용해된 용액 내에 약 5[g] 의 알지네이트(alginate) 를 제공한다.

[44] 폴리아크릴산 (PAA) 및 알지네이트가 제공된 용액에는 추가적으로 약 0.1 [히의 산 촉매가 추가적으로 투입되는데, 산 촉매는 용액 내의 폴리아크릴산 (PAA) 및 알지네이트간 탈수 반응을 유도하는 역할을 한다.

[45] 본 발명의 일 실시 예에서, 제 1 바인더 (100), 제 2 바인더 (200) 및 반응 유도제의 비율은 1:1:0.02 일 수 있다.

[46] 폴리아크릴산 (PAA), 알지네이트 및 산 촉매가 투입된 용액은 환류(reflux) 조건하에서 약 24 시간 동안 교반이 실시된다.

[47] 약 24 시간 교반이 실시된 후 남은 여액은 감압 증류장치를 통해 제거한다.

[48] 이어서, 제 1 및 제 2 바인더 (100,200) 를 합성하는 도중 생성될 수 있는 미량의 불순물이 합성 바인더 (300) 에 포함되지 않도록 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 및 디에틸 에테르(diethyl ether) 로 복수번 디캔테이션(decantation) 을 수행하여 불순물을 제거한다.

[49] 이후, 미반응 제 1 및 제 2 바인더 (100,200), 물 및 불순물이 제거된 후 남은 합성 바인더를 진공하에서 24 시간 건조시켜 폴리아크릴산 (PAA) 및 알지네이트(alginate) 를 화학적으로 합성한 합성 바인더 (300) 가 제조된다.

[50] 이하, 폴리아크릴산 (PAA) 및 알지네이트를 합성한 합성 바인더 (300) 의 작용 및 특성을 설명하기로 한다.

[51] 도 2는 도 1에 도시된 합성 바인더의 FT-IR 분석에 의하여 합성 바인더의 작용기를 도시한 그래프이다.

[52] 도 1 및 도 2를 참조하면, 제 1 바인더 (100) 인 폴리아크릴산 (PAA) 및 제 2 바인더(200) 인 알지네이트(alginate) 를 합성한 합성 바인더(300) 의 FT-IR 분석에 의하여 합성 바인더 (300) 의 화학적 구조분석을 수행한 결과, 합성 바인더 (300) 는 출발 물질인 제 1 바인더 (100) 에 포함된 폴리아크릴산 (PAA) 및 제 2 바인더 (200) 에 포함된 알지네이트 대비 약 1700 cm^{-1} 에서 새롭게 도입된 에스터(ester) 에 관계되는 특이한 흡광 피크(absorbance peak) 가 나타나는 것이 확인되었다.

[53] 합성 바인더 (300) 의 분석 그래프 중 약 1700 cm^{-1} 에서 관찰되는 흡광 피크는 제 1 바인더 (100) 및 제 2 바인더 (200) 에서 관찰되지 않는 흡광 피크로서, 이 흡광 피크는 합성 바인더 (300) 에 생성된 작용기인 카보닐기 (C=O) 를 나타낸다.

[54] 도 3은 도 1에 도시된 합성 바인더의 ^{13}C -NMR (핵자기공명) 분석을 도시한 그래프이다.

[55] 도 1 및 도 3을 참조하면, 합성 바인더 (300) 를 ^{13}C -NMR (핵자기공명) 분석을 수행한 바, 기존 폴리아크릴산 (PAA) 및 알지네이트에 각각 포함된 카르복실기 ($-\text{COOH}$) 가 쉬프트되고 이로 인해 제 1 바인더 (100) 및 제 2

바인더 (200) 를 중 합하여 합 성된 합 성 바인더 (300) 에 카 보닐기 (C=O) 가 성 공 적으 로 형 성된 것 을 확 인할 수 있 다.

[56] 도 4는 폴 리아크 릴산, 알 지 네 이트 및 본 발 명 의 일 실 시 예 에 따 른 합 성 바인더 의 인장 테스트 결과를 도 시 한 그 래 프 이 다 .

[57] 도 1 및 도 4를 참 조 하 면, 폴 리아크 릴산 (PAA), 알 지 네 이트 (alginate) 및 합 성 바인더 (PAA-Alginate,300) 를 각 각 동 일한 조 건에 서 인장 테스트를 수 행 한 결 과, 알 지 네 이트는 가 장 낮 은 인장 강도 를 갖 고 폴 리아크 릴산 (PAA) 은 가 장 높 은 인장 강도 를 갖 는 다. 반 면, 합 성 바인더 (300) 는 도 4에 도 시 된 바 와 같 이 폴 리아크 릴산 (PAA) 보 다는 낮 지 만 알 지 네 이트 보 다는 높 은 인장 강도 를 갖 고 있 는 다.

[58] 도 4에 의 하 면, 합 성 바인더 (300) 의 경 우 외 부 스트 레 스에 대 응 하 기에 적 합 한 강 성 을 갖 는 것 으 로 분 석 되 었 다.

[59] 도 5는 폴 리아크 릴산 (PAA), 알 지 네 이트 및 합 성 바인더 를 포 함 하 는 음 극 합 제 를 전 극에 각 각 형 성 한 후 회 복 륜 및 강 성 을 도 시 한 그 래 프 이 다 .

[60] 도 5를 참 조 하 면, 폴 리아크 릴산 (PAA), 알 지 네 이트 및 합 성 바인더 를 포 함 하 는 음 극 합 제 를 전 극에 각 각 제 조 한 후 microindentor 를 이 용 한 회 복 륜 및 강 성 평 가 를 진 행 한 결 과, 각 전 극 들 에 약 10mN 의 힘 을 인 가 하 여 전 극 들 이 눌 러 들 어 가 는 깊 이 인 강 성 을 측 정 한 다.

[61] 이 후, 약 10mN 의 힘 을 제 거 한 다 음 회 복 되 는 정 도 인 회 복 륜 을 측 정 하 여 바 인더 에 따 른 전 극 의 회 복 륜 및 강 성 을 분 석 하 였 다.

[62] 폴 리아크 릴산 (PAA) 을 포 함 하 는 바 인더 는 전 극 이 눌 러 들 어 가 는 깊 이 가 상 대 적 으 로 적 은 높 은 강 성 을 갖 지 만 회 복 륜 이 낮 은 반 면, 알 지 네 이트 는 상 대 적 으 로 강 성 이 낮 고 회 복 륜 이 우 수 한 특 성 을 갖 는 다.

[63] 폴 리아크 릴산 (PAA) 및 알 지 네 이트 를 합 성 한 합 성 바인더 (300) 는 폴 리아크 릴산 (PAA) 또 는 알 지 네 이트 만 을 포 함 하 는 바인더 대 비 높 은 회 복 륜 및 높 은 강 성 을 가 지 고 있 으 며, 합 성 바인더 (300) 의 회 복 륜 은 폴 리아크 릴산 (PAA) 및 알 지 네 이트 의 중 간 정 도 였 으 며, 이는 합 성 바인더 (300) 의 경 우 폴 리아크 릴산 (PAA) 대 비 탄 성 이 우 수 한 것 을 나 타 낸 다.

[64] 도 6은 폴 리아크 릴산 (PAA), 알 지 네 이트 및 합 성 바인더 의 박 리 테스트를 수 행 한 그 래 프 이 다 .

[65] 도 6의 그 래 프 에 의 하 면, 집 전 체 에 폴 리아크 릴산 바인더 를 이 용 하 여 전 극 을 형 성, 집 전 체 에 알 지 네 이트 바인더 를 이 용 하 여 전 극 을 형 성 및 집 전 체 에 합 성 바인더 를 이 용 하 여 전 극 을 형 성 한 후 각 전 극 에 접 착 테 이 프 를 붙 인 후 일 정 힘 으 로 당 켜 결 착 력 을 테스트 한 결 과 합 성 바인더 의 경 우 폴 리아크 릴산 (PAA) 의 낮 은 결 착 력 을 개 선 하 는 것 으 로 나 타 났 다.

[66] 도 7은 폴 리아크 릴산 (PAA), 알 지 네 이트 및 합 성 바인더 의 침 강 특 성 을 도 시 한 그 래 프 이 다 .

[67] 도 7을 참 조 하 면, 폴 리아크 릴산, 알 지 네 이트 및 합 성 바인더 에 활 물 질 및

도전제 를 혼합하여 슬러리를 형성한 후 1 주(week) 가 경과된 후 슬러리의 침강 여부를 확인하면, 폴리아크릴산을 포함하는 슬러리의 경우 약 20%의 침강 현상이 발생되었지만, 합성 바인더의 경우 약 2%의 침강 현상이 발생되었으며, 이로 인해 합성 바인더의 경우 분산 안정성이 폴리아크릴산 대비 한층 개선되는 것으로 나타났다.

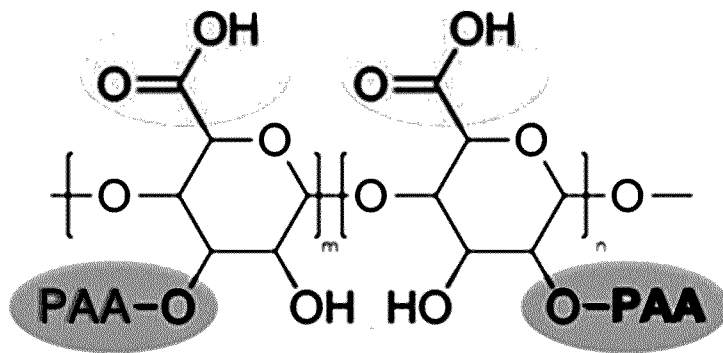
- [68] 도 8은 도 1에 도시된 합성 바인더를 포함하는 음극 합제가 도포된 음극을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 개념적으로 도시한 단면도이다.
- [69] 도 1 및 도 8을 참조하면, 리튬 이온 이차전지 (500)는 양극(510), 음극(520), 분리막(530) 및 전해액(540)을 포함한다.
- [70] 양극(510)은 양극 전극(511) 및 양극 합제(515)를 포함한다.
- [71] 양극 합제(515)는 리튬 산화물을 포함하는 양극 활물질, 양극 활물질의 도전성을 향상시키는 도전제 및 바인더를 포함하며, 양극 합제(515)는 양극 전극(511)의 표면에 도포 또는 형성된다.
- [72] 음극(520)은 음극 전극(521) 및 음극 합제(525)를 포함한다.
- [73] 음극 전극(521)은 양극 전극(511)과 이격되어 배치되며, 음극 합제(525)는 실리콘(silicon) 및 흑연(graphite)이 3:7의 비율로 혼합된 음극 활물질, 음극 활물질의 도전성을 향상시키는 도전제 및 도 1에 도시된 합성 바인더 (300)를 포함한다.
- [74] 본 발명의 일 실시 예에서, 음극 합제(525)에 포함되는 활물질, 합성 바인더 (300) 및 도전제는, 예를 들어, 8:1:1의 비율로 제조된다. 음극 합제(525)는 음극 전극(511)의 표면에 도포 및 형성된다.
- [75] 분리막(530)은 전해액이 통과하는 다공을 갖는 구조를 가지며, 분리막은, 예를 들어, PE(poly(ethylene))가 사용된다.
- [76] 전해액(540)은 EC:EMC가 1:2의 비율로 포함되며, 전해액(540)은 1몰(M)의 LiPF₆ 및 10%의 F-EC를 포함한다.
- [77] 본 발명의 일 실시 예에서, 음극 합제(525)에 포함된 합성 바인더는 도 1에 도시된 바와 같이 카르복실산을 포함하는 폴리아크릴산(PAA)을 포함하는 제1 바인더 (100) 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 형성되며, 합성 바인더 (300)는 작용기로서 카보닐기(C=O)를 포함한다.
- [78] 도 9는 도 8의 리튬 이온 이차전지의 음극 전극을 폴리아크릴산 바인더, 알지네이트 바인더 및 합성 바인더를 적용한 후 바인더별로 전지평가를 수행한 결과 그래프이다.
- [79] 도 1 및 도 9를 참조하면, 리튬 이온 이차전지의 구성은 도 8과 동일한 형태로 제조되며, 평가 전압 조건은 1.5[V] 내지 0.01[V]이며, 5 [C]의 전류 밀도로 충전 및 방전을 약 300회 수행하여 평가를 하였다.
- [80] 평가 결과 합성된 합성 바인더 (300)를 포함하는 리튬 이온 이차전지의 경우 유지 용량 측면에서 첫 번째 충전시 폴리아크릴산을 포함하는 바인더를 포함하는 리튬 이온 이차전지 보다 높았다.

- [81] 한편, 300 번 충전 및 방전을 반복하여 수행한 후, 합성 바인더 (300) 를 포함하는 리튬 이온 이차 전지의 경우에도 유지 용량 측면에서 폴리아크릴산을 포함하는 바인더를 포함하는 리튬 이온 이차 전지 및 알지네이트를 포함하는 바인더를 포함하는 리튬 이온 이차 전지보다 높았다.
- [82] 이상에서 상세하게 설명한 바에 의하면, 실리콘을 포함하는 음극 합제를 사용함에 따라 발생하는 충전 및 방전시 부피 팽창 및 수축에 대응하여 충분한 탄성, 강성 및 결합력을 가짐으로써 리튬 이온 이차 전지의 수명 감소를 방지하고, 폴리아크릴산 (PAA) 을 바인더로 사용할 때 발생하는 고형분의 침강 현상을 방지, 음극 합제를 전극에 균일하게 분포시켜 전극 밀도를 균일하게 형성, 우수한 결합력, 우수한 회복률, 우수한 강성을 갖도록 함으로써 리튬 이온 이차 전지의 성능을 크게 향상시킨다.
- [83] 한편, 본 도면에 개시된 실시예는 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명한 것이다.

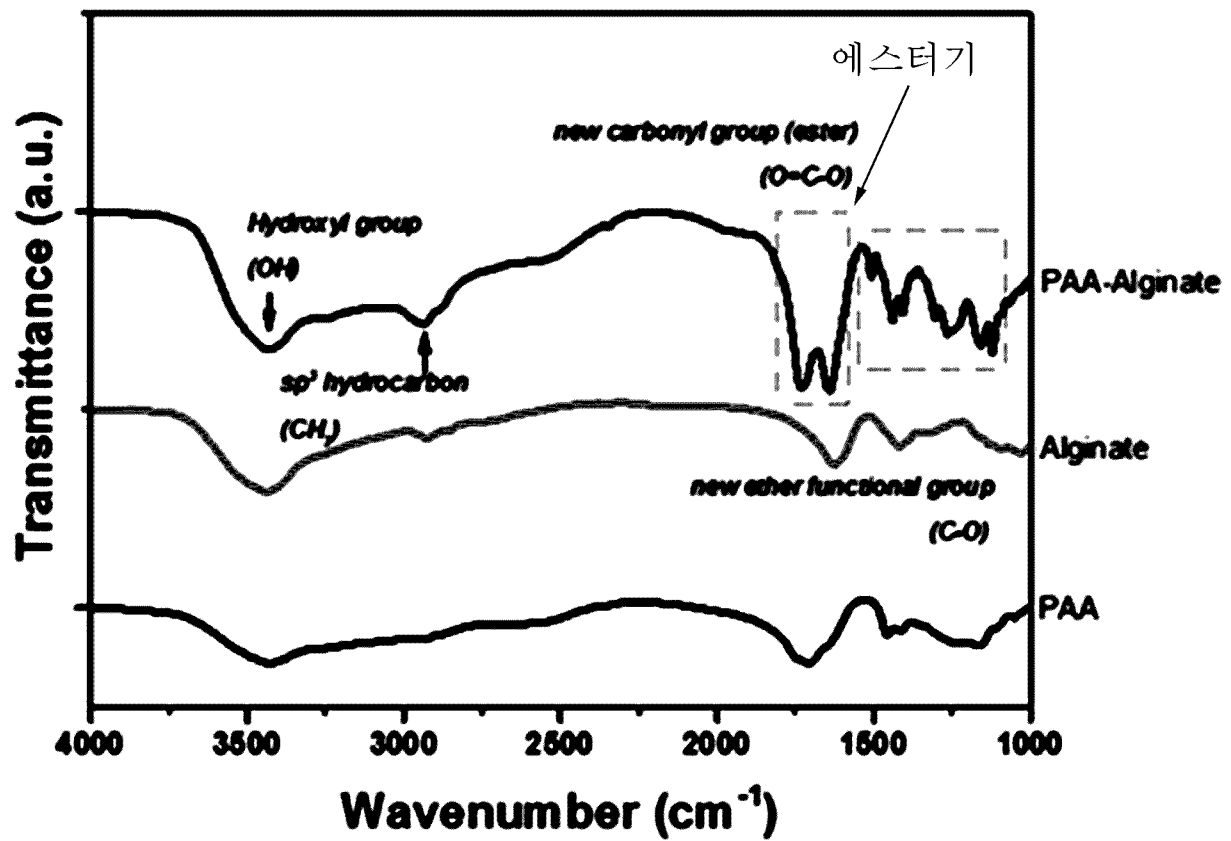
청구 범위

- [청구항 1] 카르복실기(-COOH)를 포함하는 제1 바인더 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 강성 및 탄성을 강화시킨 합성 바인더를 포함하는 리튬 이온 이차전지용 바인더.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1 바인더는 폴리아크릴산 (poly (acrylic acid), PAA)을 포함하는 리튬 이온 이차전지용 바인더.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 합성 바인더는 작용기로서 카보닐기(C=O)를 포함하는 리튬 이온 이차전지용 바인더.
- [청구항 4] 양극 전극에 양극 활물질과 도전제 및 양극 바인더를 포함하는 양극 합제가 도포된 양극;
상기 양극과 이격되며 음극 전극에 음극 활물질, 도전제 및 음극 바인더가 혼합된 음극 합제가 도포된 음극;
상기 양극 및 음극을 분리하는 분리막; 및
상기 양극 및 음극 사이에서 이온 이동을 위한 전해액을 포함하며,
상기 음극 합제에 포함된 상기 음극 바인더는 카르복실기(-COOH)를 포함하는 제1 바인더 및 알지네이트(alginate)를 포함하는 제2 바인더를 화학적으로 합성하여 강성 및 탄성을 강화시킨 합성 바인더를 포함하는 리튬 이온 이차전지.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 제1 바인더는 폴리아크릴산 (poly (acrylic acid), PAA)을 포함하는 리튬 이온 이차전지.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 합성 바인더는 작용기로서 카보닐기(C=O)를 포함하는 리튬 이온 이차전지.

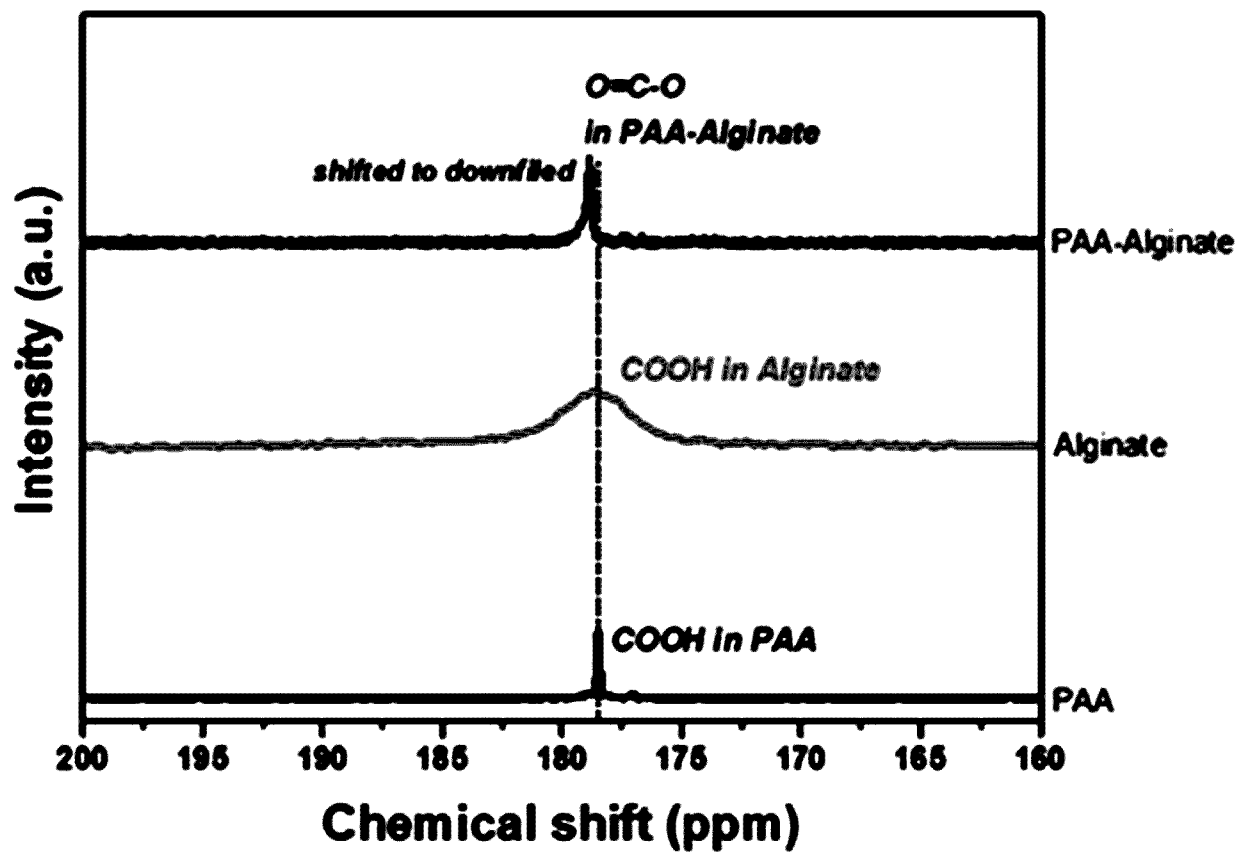
[도1]

**PAA-Alginate**

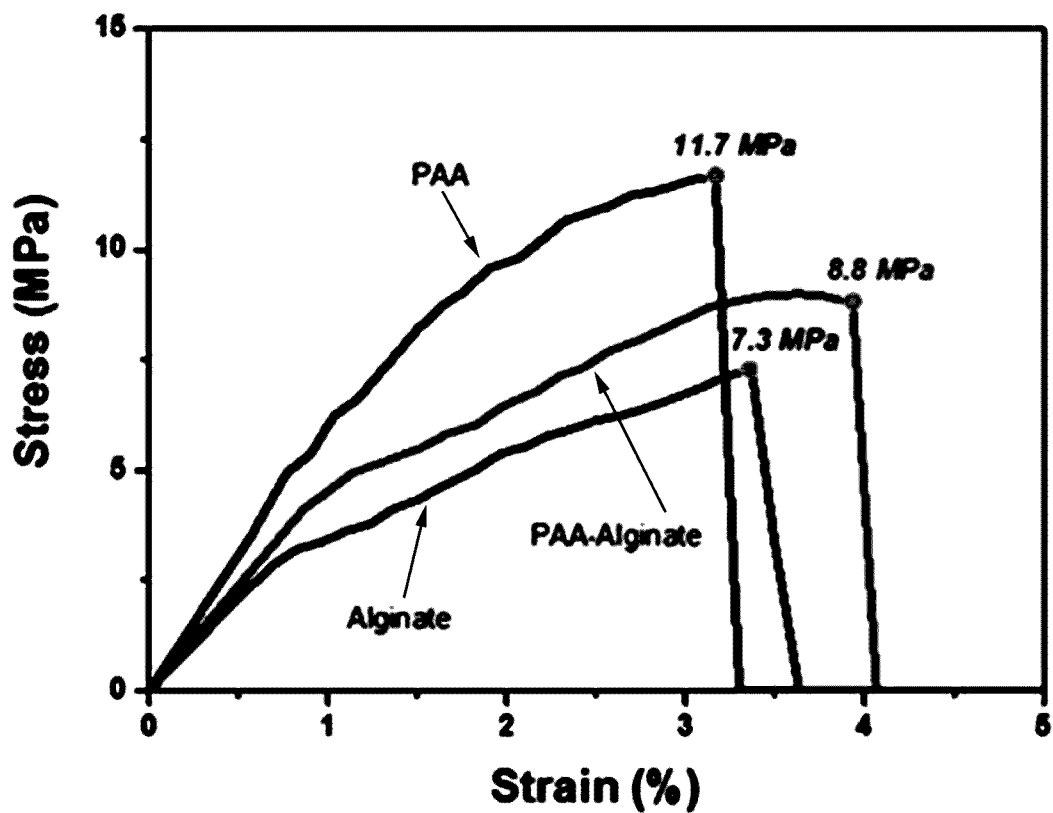
[도2]



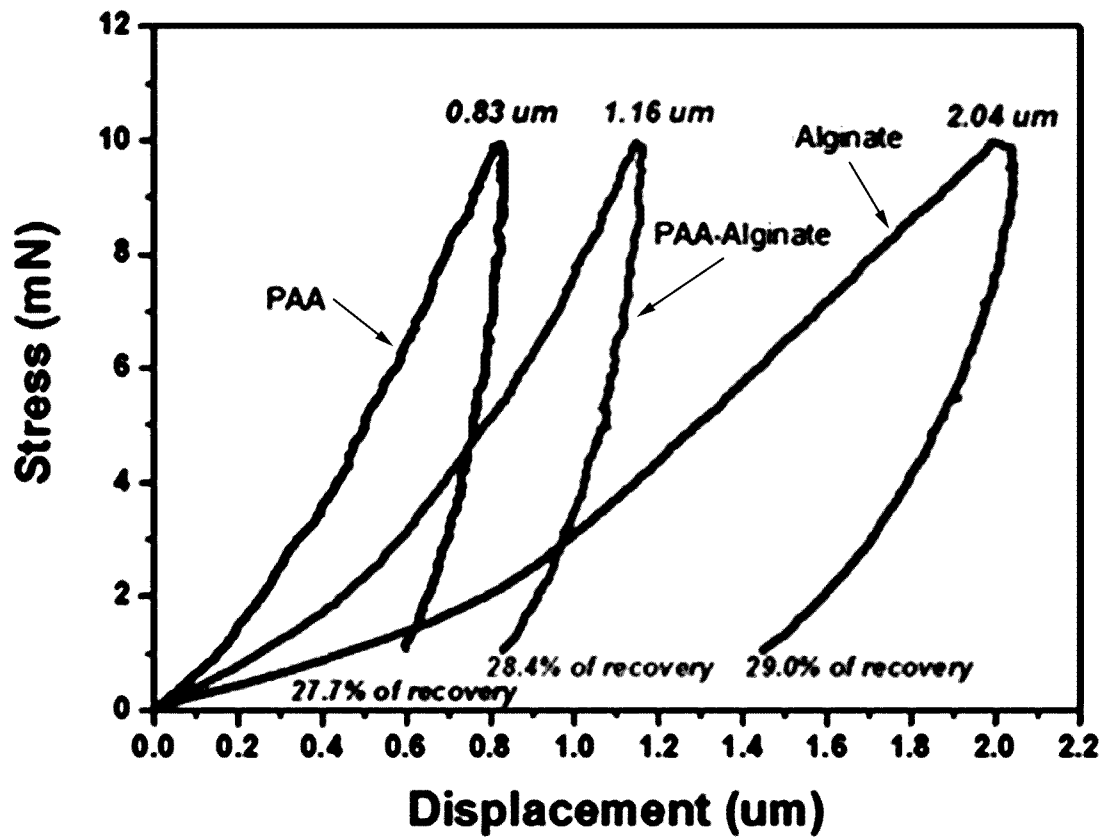
[도3]



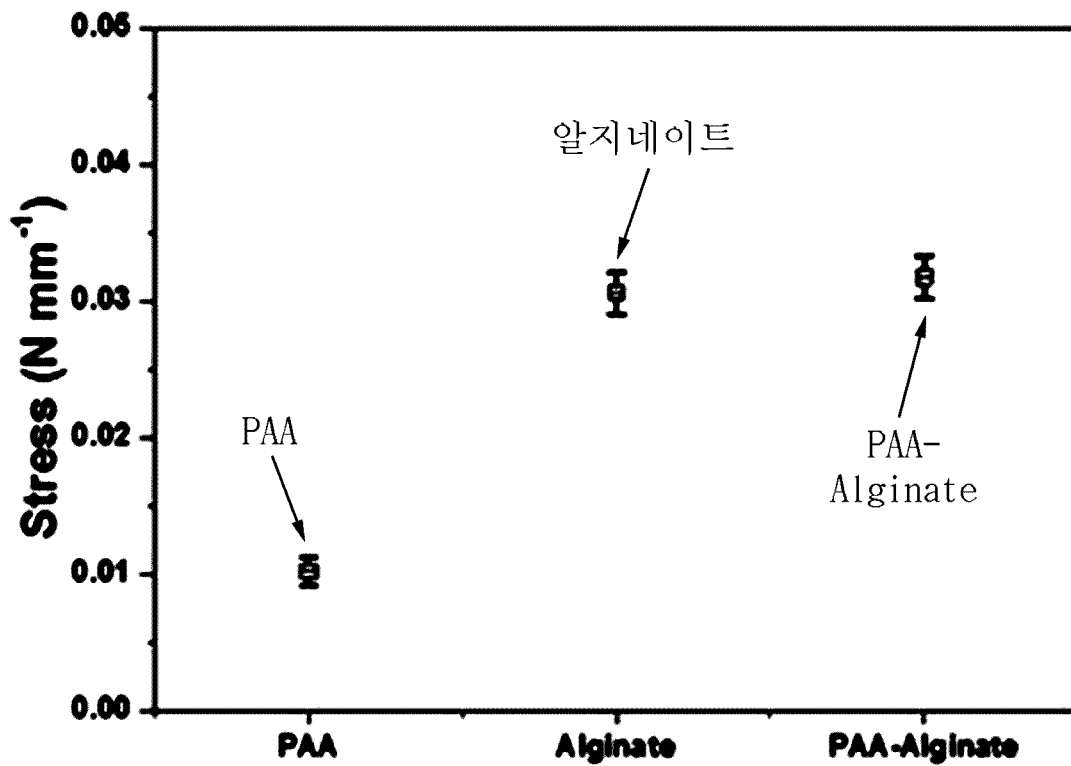
[도4]



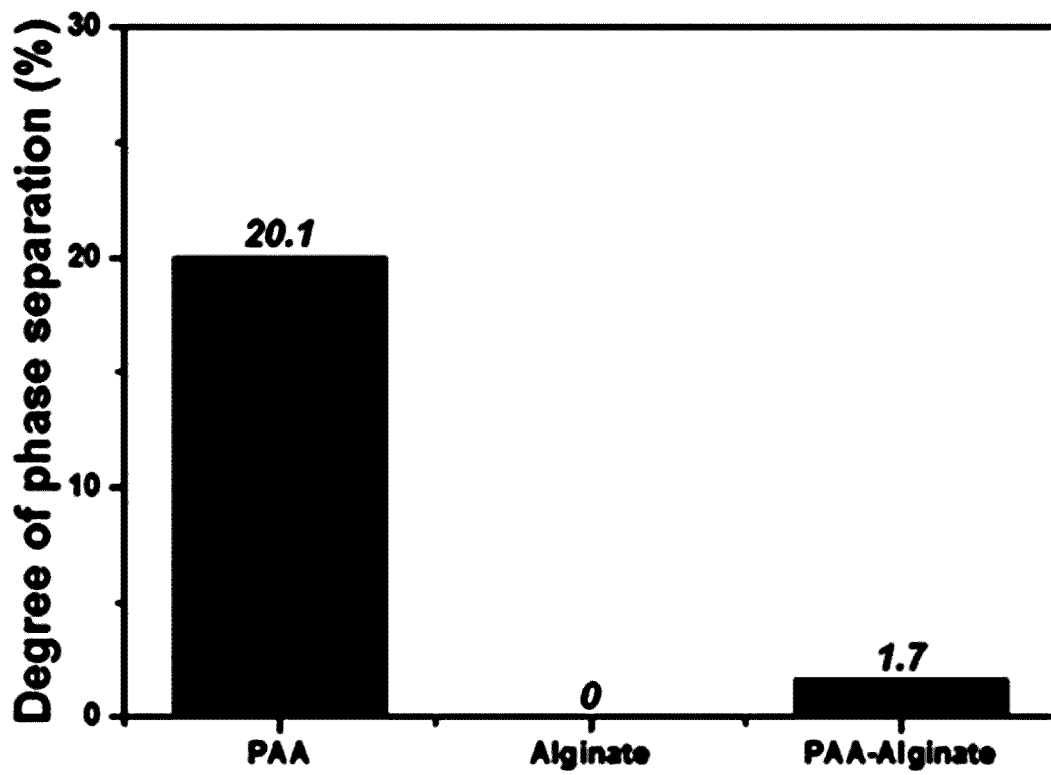
[도5]



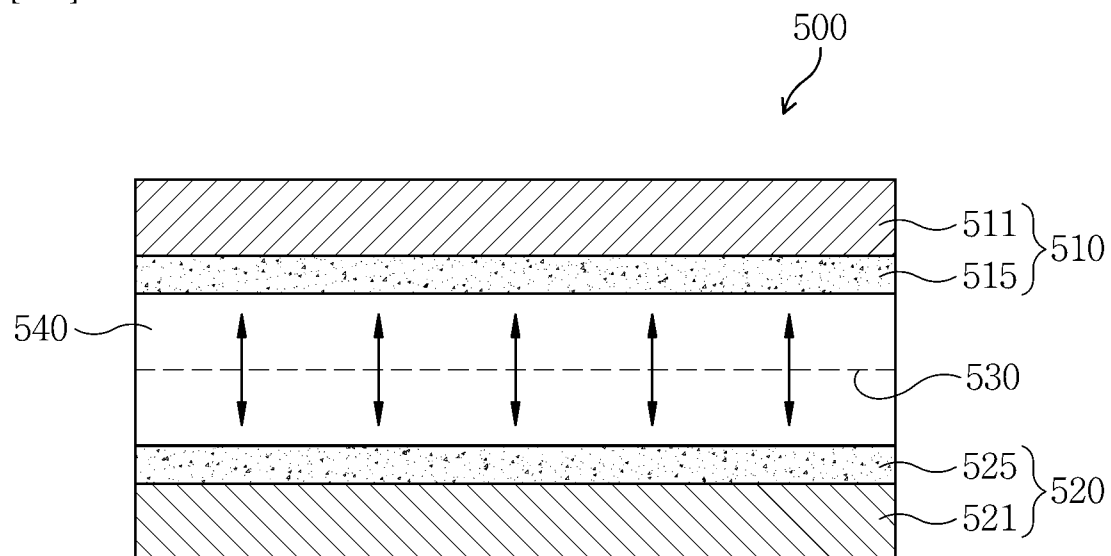
[도6]



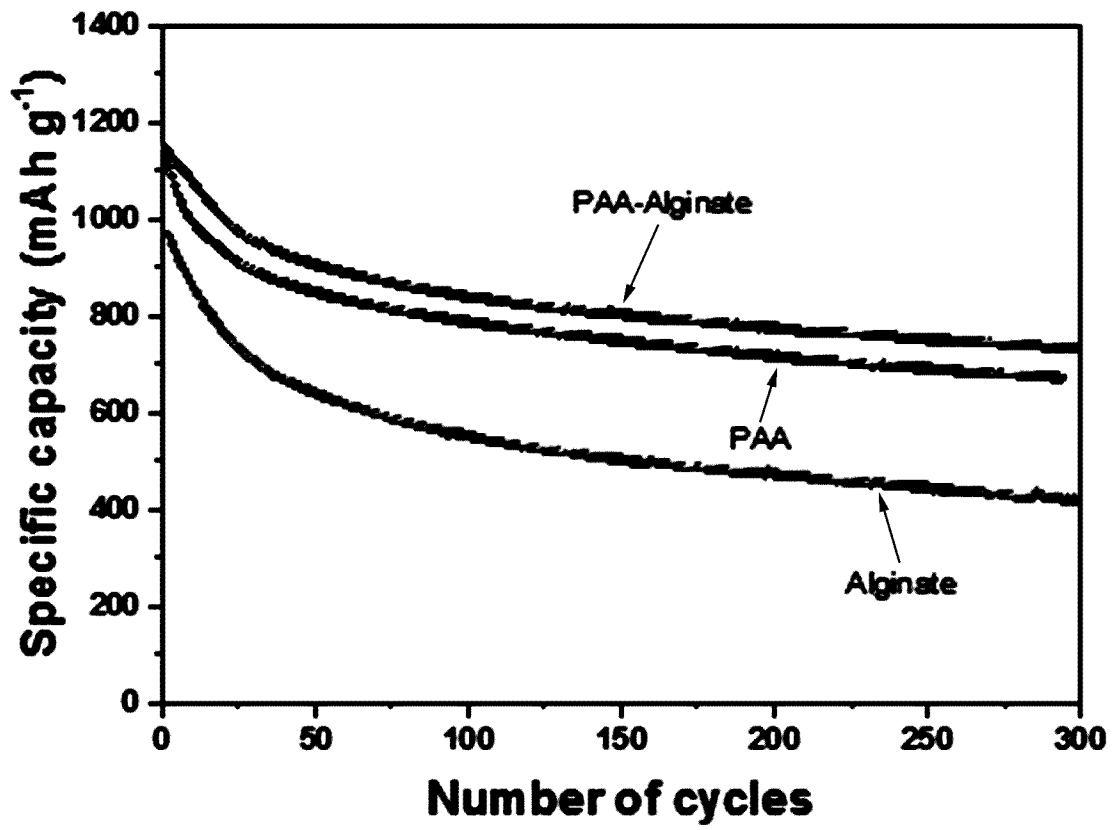
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/012128

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01) i, A 01M 10/0525(2010.01) ii

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 4/137; H01M 4/38; H01M 10/052; H01M 4/505; H01M 10/0525

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: alginate(alginate), polyacrylic acid(PAA), synthesized binder, lithium ion battery, cathode, silicon

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2014-0039244 A (NITTO DENKO CORPORATION) 01 April 2014	1-3
Y	See paragraphs [0012], [0018], [0022] and [0054]-[0057], [0195]-[0196].	4-6
Y	US 2012-0088155 A1 (YUSHIN, Gleb et al.) 12 April 2012	4-6
	See paragraph [0069].	
A	KOO, Bon Jae et al., "A highly Cross-linked Polymeric Binder for High-performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries", Angewandte Chemie International Edition, 2012, vol. 51, no. 35, pages 8762-8767	1-6
	See page 8762, left column, lines 28-34; page 8762, right column, line 42-page 8363, left column, line 11 and right column, lines 1-5; figure 1.	
A	KR 10-2013-0123831 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 November 2013	1-6
	See abstract; claims 1-16; and figure 1.	
A	KOVALENKO, Igor et al., "A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-capacity Li-ion Batteries", Science, 2011, vol. 334, no. 75, pages 75-79	1-6
	See abstract; and figures 1-4.	
A	KR 10-2014-0072583 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 June 2014	1-6
	See abstract; claims 1-13; and figure 5.	



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

"I" 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

22 FEBRUARY 2016 (22.02.2016)

Date of filing of the international search report;

23 FEBRUARY 2016 (23.02.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 159 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/012128

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KB 10-2014-0039244 A	01/04/2014	CN 103765657 A EP 2728659 A1 EP 2728659 A4 JP 2013-232388 A TW 201306354 A US 2014-0220438 A1 WO 2013-002415 A1	30/04/2014 07/05/2014 28/01/2015 14/11/2013 01/02/2013 07/08/2014 03/01/2013
US 2012-08155 A1	12/04/2012	us 08652688 B2 us 2014-193712 A1 WO 2011-140150 A1	18/02/2014 10/07/2014 10/11/2011
KR 10-2013-0123831 A	13/11/2013	KR 10-1378046 B1	19/03/2014
KR 10-2014-0072583 A	13/06/2014	KR 10-1428246 B1	01/08/2014

A. 발명이 속하는 기술분류 (국제특허분류(IPC))

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌 (국제 특허분류를 기재)

H01M 4/62 ; H01M 4/137 ; H01M 4/38 ; H01M 10/052 ; H01M 4/505 ; H01M 10/0525

조사된 기술 분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록 실용신안공보 및 한국 공개 실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록 실용신안공보 및 일본 공개 실용신안공보 : 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스 (데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드 : 알지네이트 (alginate) , 폴리아크릴산 (PM) , 합성 바인더 , 리튬이온 배터리 , 음극 , 실리콘

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2014-0039244 A (닛텐코 가부시기가이시) 2014. 04.01 단락 [0012] , [0018] , [0022] 및 [0054] ~[0057] , [0195] ~[0196] 참조 .	1-3
Y		4-6
Y	US 2012-0088155 AI (YUSHIN , GLEB 등) 2012.04.12 단락 [0069] 참조 .	4-6
A	구본재 등 , A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries' , Angewandte Chemie International Edition, 2012년, 제51권, 제35호, 제8762-8767 페이지 페이지 8762, 왼쪽 컬럼, 라인 28-34 ; 페이지 8762, 오른쪽 컬럼, 라인 42- 페이지 8363, 왼쪽 컬럼, 라인 11 및 오른쪽 컬럼, 라인 1-5 ; 도면 1 참조 .	1-6
A	KR 10-2013-0123831 A (한국과학기술원) 2013.11.13 요약 ; 청구항 1-16 ; 및 도면 1 참조 .	1-6
A	KOVALENKO , IGOR 등 , A major constituent of brown algae for use in high-capacity Li-ion batteries' , Science , 2011 , 제334권, 제75호, 제75-79페이지 요약 ; 및 도면 1-4 참조 .	1-6
A	KR 10-2014-0072583 A (한국과학기술원) 2014.06.13 요약 ; 청구항 1-13 ; 및 도면 5 참조 .	1-6



추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다 .

¾ 대응 특허에 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 선행문헌 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 대응특허 문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 02월 22일 (22.02.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 02월 23일 (23.02.2016)

SA/KR 1.청구권
의대한민국특허청(35208) 대전광역시 서구 청사로 189 ,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-2014-0039244 A	2014/04/01	CN 103765657 A	2014/04/30
		EP 2728659 AI	2014/05/07
		EP 2728659 A4	2015/01/28
		JP 2013-232388 A	2013/11/14
		TW 201306354 A	2013/02/01
		us 2014-0220438 AI	2014/08/07
		wo 2013-002415 AI	2013/01/03
US 2012-0088155 AI	2012/04/12	us 08652688 B2	2014/02/18
		us 2014-193712 AI	2014/07/10
		wo 2011-140150 AI	2011/11/10
KR 10-2013-0123831 A	2013/11/13	KR 10-1378046 BI	2014/03/19
KR 10-2014-0072583 A	2014/06/13	KR 10-1428246 BI	2014/08/01