

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0118278
(43) 공개일자 2019년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08F 8/30 (2006.01)
C08F 8/42 (2006.01) C08L 33/20 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)
C08F 8/30 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0041433

(22) 출원일자 2018년04월10일

심사청구일자 2018년04월10일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김성수

대전광역시 유성구 지족북로 60, 209-3103 (지족동, 한화꿈에그린 2블럭)

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57 한빛아파트 101-401
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

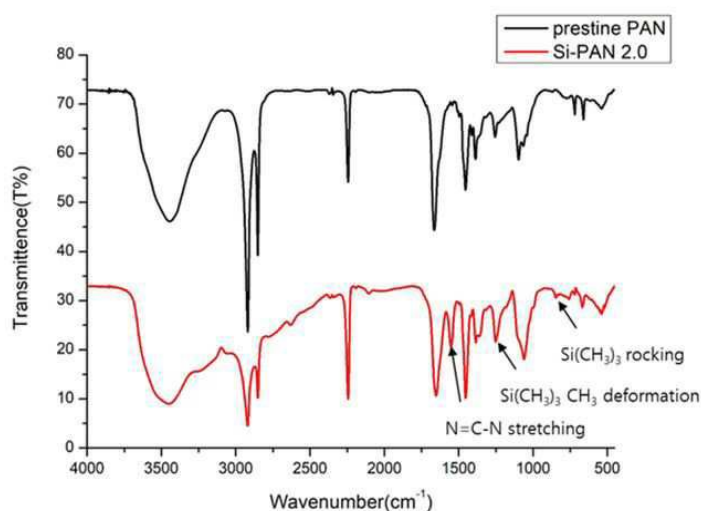
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함하는 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 8/42 (2013.01)
C08L 33/20 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)

(72) 발명자

연지수

대전광역시 대덕구 동춘당로 178, 110-906 (법동, 보람아파트)

누르잔 우미로프

대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교 산학연별관 307호

문성준

대전광역시 동구 계족로469번길 20-7 햇님빌라 401호

박교리

대전광역시 중구 평촌로 111 태평아파트 108동 506호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	20164010201070
부처명	산업통상자원부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성사업
연구과제명	미래시장 선점을 위한 LIB 음극 기술리더 양성 고급트랙
기 여 율	1/1
주관기관	충남대학교
연구기간	2016.06.01 ~ 2017.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

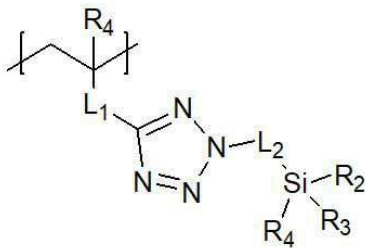
아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함하는 이차전지 음극용 바인더.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 이차전지 음극용 바인더는 고리화 첨가 반응을 통하여 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 이차전지 음극용 바인더.

[화학식 1]



상기 화학식 1에 있어서,

상기 L_1 및 L_2 는 연결기로 각각 독립적으로 직접결합, C_1 - C_{20} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기 또는 C_3 - C_{20} 헤테로아릴기이고,

상기 R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 알킬기 또는 C_1 - C_{20} 알콕시기이며,

상기 R_4 는 수소 또는 C_1 - C_{20} 알킬기이다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 아크릴로니트릴계 중합체는 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼원공중합체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 이차전지 음극용 바인더.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 아지도실란계 화합물은 아지도트리메틸실란, 아지도트리에틸실란, 아지도트리프로필실란, 아지도트리부틸실란, 아지도메틸트리메틸실란, 아지도에틸트리메틸실란, 아지도메틸트리에톡시실란, 3-아지도프로필트리에톡시실란, 아지도프로필트리에톡시실란 및 아지도메틸페닐트리메톡시실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 이차전지 음극용 바인더.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 아지도실란계 화합물은 아크릴로니트릴계 중합체 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부 포함하는 것인 이차전지 음극용 바인더.

청구항 6

전류 집전체; 및

상기 전류 집전체에 형성되는 음극 활물질층을 포함하며,

상기 음극 활물질층은 음극 활물질; 및 제1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 이차전지 음극용 바인더;를 포함하는 것인 이차전지용 음극.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 이차전지용 음극은 열처리된 것인 이차전지용 음극.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 열처리하는 100 내지 400℃의 온도로 수행한 것인 이차전지용 음극.

청구항 9

제 5항에 있어서,

상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질인 이차전지용 음극.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 실리콘계 음극 활물질은 실리콘 입자, 실리콘산화물, 실리콘카본복합체 및 실리콘-금속 합금에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 이차전지용 음극.

청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함하는 이차전지용 음극.

청구항 12

제6항 내지 제11항에서 선택되는 어느 한 항의 음극; 양극; 및 전해액;을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 구체적으로, 우수한 기계적 강도 및 접착성으로 음극의 부피 팽창을 최소화시키고, 우수한 용량 유지율을 나타내는 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지 중 하나인 리튬 이차 전지는 리튬 금속을 이용한 이차전지뿐만 아니라 리튬 이온 이차 전지를 포함하는 것으로, 높은 전압 및 에너지 밀도를 갖고 있어 전자기기의 구동용 전원으로서 주목을 받고 있다. 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 격리막 등으로 이루어져 있으며, 전해질 내의 리튬 이온은 충전(charge) 시 음극으로, 방전(discharge) 시 양극으로 이동하여 각 극에서 잉여의 전자를 방출하거나 흡수하면서 화학 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시킨다.

[0003] 종래 리튬 이온 이차 전지의 양극 소재는 리튬산화물을 포함하며, 음극 소재는 리튬이온을 저장할 수 있는 흑연 등과 같은 탄소계 소재를 포함하며, 분리막은 양극과 음극이 직접 접촉되는 것을 방지하며, 전해액은 양극과 음

극에서 리튬 이온이 이동할 수 있도록 하는 매개체로서 역할을 한다.

- [0004] 최근에는 리튬 이온 이차 전지의 음극 소재를 탄소계 소재로부터 실리콘계 소재로 변경하여 리튬 이온 이차 전지의 가역 용량을 증가시키는 기술이 연구되고 있다.
- [0005] 이와 같이 리튬 이온 이차 전지의 음극 소재를 탄소계 소재로부터 실리콘계 소재로 변경할 경우, 실리콘계 음극을 갖는 리튬 이온 이차 전지의 가역 용량을 크게 증가시킬 수 있다. 그러나 리튬 이온 이차 전지의 충방전 시 실리콘계 소재의 부피 팽창 및 수축에 따른 전극 열화 및 바인더가 음극으로부터 박리되어 전지 수명이 크게 감소되는 문제점을 갖는다.
- [0006] 더욱이 실리콘계 소재인 음극 활물질로 음극을 제조하기 위해서는 실리콘 입자 사이 및 금속으로 이루어진 음극 집전체와의 접착력을 확보하기 위해 바인더를 사용하게 된다. 그러나 바인더를 과량으로 사용하게 되면 음극 활물질 입자를 덮어 전지의 방전 특성이 저하되고, 소량으로 사용하게 되면 집전체와의 접착력이 저하되는 문제점이 있다.
- [0007] 이를 해결하기 위하여 리튬 이온 이차 전지의 실리콘계 음극의 바인더로서 폴리아크릴산을 갖는 바인더를 이용하여 음극 소재를 제조할 경우, 용매 내에서 고형분의 침강 현상이 발생되고 침강 현상이 발생된 음극 소재를 집전체에 도포하여 제조된 음극의 전극 밀도가 불균일해지는 문제점을 갖는다.
- [0008] 또한, 리튬이온 이차전지의 실리콘계 음극의 바인더로서 폴리아미드이미드를포함하는 바인더를 포함하는 음극 소재를 사용할 경우, 폴리아미드이미드를 포함하는 음극 소재의 소결온도가 폴리아크릴산을 포함하는 음극 소재에 비하여 매우 높아 제조 공정 특성이 크게 저하되는 문제점을 갖는다.

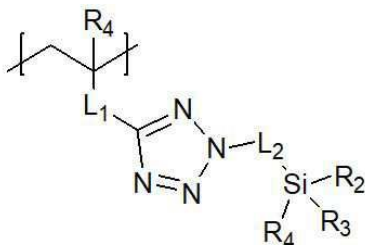
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 본 발명의 목적은 유무기 양친화성을 가져 우수한 기계적 강도와 접착력을 갖는 이차전지 음극용 바인더를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 열처리를 통하여 물리적으로 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있는 이차전지용 바인더를 포함하는 이차전지용 음극을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 실리콘계 음극 소재의 부피 팽창 억제 및 용량 유지율이 향상된 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기 목적을 달성하기 위하여 연구한 결과, 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함한다.
- [0013] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 이차전지 음극용 바인더는 고리화 첨가 반응을 통하여 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] [화학식 1]



- [0015]
- [0016] 상기 화학식 1에 있어서,
- [0017] 상기 L_1 및 L_2 는 연결기로 각각 독립적으로 직접결합, C_1 - C_{20} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기 또는 C_3 - C_{20} 헤테로아릴기이고,
- [0018] 상기 R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 알킬기 또는 C_1 - C_{20} 알콕시기이며,

- [0019] 상기 R₄는 수소 또는 C₁-C₂₀알킬기이다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 아크릴로니트릴계 중합체는 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼원공중합체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 아지도실란계 화합물은 아지도트리메틸실란, 아지도트리메틸실란, 아지도트리프로필실란, 아지도트리부틸실란, 아지도메틸트리메틸실란, 아지도에틸트리메틸실란, 아지도메틸트리에톡시실란, 3-아지도프로필트리에톡시실란, 아지도프로필트리에톡시실란 및 아지도메틸페닐트리메톡시실란에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 아지도실란계 화합물은 아크릴로니트릴계 중합체 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 전류 집전체; 및 상기 전류 집전체에 형성되는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질; 및 상술한 이차전지 음극용 바인더;를 포함하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 이차전지용 음극은 열처리된 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 열처리는 100 내지 400℃의 온도로 수행한 것일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 음극 활물질은 실리콘계 음극 활물질일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 실리콘계 음극 활물질은 실리콘 입자, 실리콘산화물, 실리콘카본복합체 및 실리콘-금속 합금에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상술한 이차전지용 음극; 양극; 및 전해액;을 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 유무기 양친화성으로 향상된 접착력 및 기계적 강도를 가져 바인더가 음극으로부터 박리되는 것을 방지하여 전지 수명을 더욱 향상시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0031] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 바인더를 포함하는 이차전지용 음극은 열처리를 통하여 더욱 향상된 방전 용량 및 용량 유지율을 갖는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다는 장점이 있다.
- [0032] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 부피 팽창을 억제하여 전극 열화를 방지할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지 음극용 바인더의 FT-IR측정 결과이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 방전 용량, 쿨롬 효율 및 용량 유지율을 측정한 결과이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극을 260℃로 열처리한 것을 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 용량, 쿨롬 효율 및 용량 유지율을 측정한 결과이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극을 300℃로 열처리한 것을 포함하는 리튬 이차 전지의 방전 용량, 쿨롬 효율 및 용량 유지율을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 실시예를 통해 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 대하여 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 참조일 뿐 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현 될 수 있다.
- [0035] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본원에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 실시예를 효과적

으로 기술하기 위함이고, 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0036] 본 발명에 기재된 용어 “알킬”, “알콕시” 및 그외 “알킬” 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한, 본 발명에 따른 알킬, 알콕시 및 그외 알킬 부분을 포함하는 치환체는 탄소수 8 이상의 장쇄 치환체로 분쇄 형태인 것이 보다 우선되나 이의 직쇄 형태 및 탄소수 7 이하의 단쇄 치환체의 모든 형태 역시 본 발명의 일 양태임은 물론이다.

[0037] 또한, 본 발명에 기재된 용어 “아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함하며, 본 발명에 기재된 용어 “헤테로아릴”은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는 3 내지 8개의 고리원자를 포함하는 일환상 또는 다환상 방향족 탄화수소 라디칼일 수 있고, 각 고리에 적절하게는 3 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 이때, 본 발명에 기재된 용어 “융합” 및 “축합”은 동일하게 해석될 수 있다.

[0038] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 접착력 및 기계적 강도가 우수하면서, 음극 소재의 부피 팽창을 억제하고, 방전 용량 및 용량 유지율을 향상시킨 이차전지 음극용 바인더, 이를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

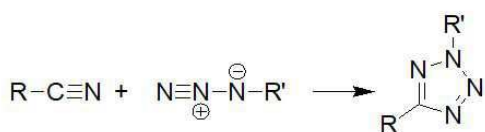
[0039] 본 발명을 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0040] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함한다.

[0041] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 실리콘계 음극 활물질과의 접착성 및 밀착성이 우수하고, 강성, 굽힘 강도 등의 기계적 특성이 우수하다. 상기 이차전지 음극용 바인더를 포함하는 음극을 제조 시, 실리콘계 음극 소재의 부피 팽창을 억제해주어 리튬 이차 전지의 방전 용량, 쿨롬 효율 및 용량 유지율을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0042] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란(azido silane)계 화합물의 고리화 첨가 반응(cycloaddition reaction)시켜 제조된 중합체를 포함한다. 이 때, 상기 고리화 첨가 반응은 하기 식 1과 같이 아크릴로니트릴계 중합체의 니트릴기($-C\equiv N$)와 아지도실란계 화합물의 아지드기($-N^--N^+\equiv N$)가 반응하여 테트라졸(tetrazole)기를 포함하는 중합체를 제조하는 것이다.

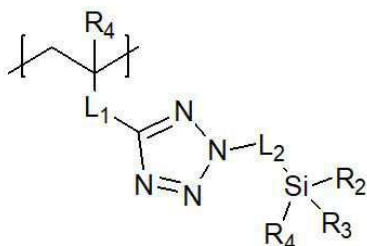
[0043] [식 1]



[0044]

[0045] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지 음극용 바인더는 고리화 첨가 반응을 통하여 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0046] [화학식 1]



[0047]

[0048] 상기 화학식 1에 있어서,

- [0049] 상기 L_1 및 L_2 는 연결기로 각각 독립적으로 직접결합, C_1 - C_{20} 알킬기, C_6 - C_{20} 아릴기 또는 C_3 - C_{20} 헤테로아릴기이고, 상기 R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 알킬기 또는 C_1 - C_{20} 알콕시기이며, 상기 R_4 는 수소 또는 C_1 - C_{20} 알킬기이다.
- [0050] 바람직하게는 접착성과 기계적 특성을 더욱 향상시키기 위하여 상기 화학식 1에 있어서, 상기 L_1 및 L_2 는 연결기로 각각 독립적으로 직접결합 또는 C_1 - C_{20} 알킬기이고, 상기 R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 C_1 - C_{20} 알킬기이며, 상기 R_4 는 수소이다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아크릴로니트릴계 중합체는 리튬 이차 전지 내에서 안정성이 우수하고, 아지도실란계 화합물과의 고리화 첨가 반응이 가능한 니트릴기를 포함하는 단독중합체 또는 공중합체이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴레이트 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-아크릴레이트 공중합체 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 삼원공중합체에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 아크릴로니트릴계 중합체의 중량평균분자량은 1,000 내지 1,000,000g/mol일 수 있고, 바람직하게는 150,000 내지 500,000g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 중량평균분자량을 가질 경우 음극 형성이 용이한 점도를 가질 수 있고, 용매에 대하여 용해성이 우수하고, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아지도실란계 화합물은 아크릴로니트릴계 중합체와의 고리화 첨가 반응이 가능한 아지드기를 포함하는 실란계 화합물이면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 구체적인 예를 들어, 아지도트리메틸실란, 아지도트리에틸실란, 아지도트리프로필실란, 아지도트리부틸실란, 아지도메틸트리메틸실란, 아지도에틸트리메틸실란, 아지도메틸트리에톡시실란, 3-아지도프로필트리에톡시실란, 아지도프로필트리에톡시실란 및 아지도메틸페닐트리에톡시실란 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 고리화 첨가 반응은 열에 의하여 수행될 수 있다. 구체적인 예를 들어, 반응 온도는 20 내지 200℃에서 수행할 수 있다. 바람직하게는 20 내지 150℃, 더 바람직하게는 20 내지 100℃에서 수행할 수 있다. 상기와 같은 반응 온도에서 수행될 경우 고리화 첨가반응을 더욱 촉진시켜 안정적으로 결합을 유도하여 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 아지도실란계 화합물은 아크릴로니트릴계 중합체 100중량부에 대하여, 0.1 내지 10중량부 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 아크릴로니트릴계 중합체 100중량부에 대하여, 0.1 내지 5중량부 포함하는 것일 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함하여 고리화 첨가 반응을 수행할 경우, 기계적 물성을 저감시키지 않으면서 실리콘계 음극 소재의 부피 팽창 억제 효과 및 용량 유지율을 현저히 향상시킬 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 기존 바인더의 실리콘계 음극 소재와의 낮은 접착성을 해결하고, 실리콘계 음극 소재와의 우수한 친화성으로 부피 팽창 현상을 방지하여 더욱 안정적인 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.
- [0057] 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 전류 집전체; 및 상기 전류 집전체에 형성되는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질; 및 상술한 이차전지 음극용 바인더;를 포함한다.
- [0058] 상기 음극 활물질층은 상기 이차전지 음극용 바인더 및 상기 이차전지 음극용 바인더 내에 존재하는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 상기 이차전지 음극용 바인더 내에 분산되어 존재할 수 있다.
- [0059] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지 음극용 바인더는 전해액에 용해 및 팽윤됨에 의해 접착력이 저감되고, 충방전 시 부피 변화로 음극 활물질층이 집전체에서 박리 및 이탈되는 것을 방지함으로써 전지의 성능을 향상시키기 위해 음극 활물질과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 이로 인하여 리튬 충방전 시 발생할 수 있는 음극 활물질의 부피 팽창을 억제하는 효과를 가져올 수 있다.
- [0060] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지 음극용 바인더는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함될 경우, 충방전 시 발생하는 부피 변화를 견딜 수 있고, 전극의 방전 용량, 쿨롬 효율 및 용량 유지율을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0061] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극 활물질은 이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 사용 가능하다. 리튬이차전지의 음극활물질은 리튬 인터칼레이션 가능한 물질이 바람직하다.

- [0062] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지 음극용 바인더의 효과를 극대화시키기 위하여 실리콘계 음극 활물질이라면 특별히 제한되는 것은 아니지만, 바람직하게는 상기 실리콘계 음극 활물질은 실리콘 입자(Si), 실리콘산화물(SiO_x ($0 < x < 2$)), 실리콘카본복합체 및 실리콘-금속 합금 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물일 수 있다. 상기 실리콘-금속 합금을 형성할 수 있는 금속으로는 Al, Sn, Ag, Fe, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Ni 및 Ti로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속 원소를 예시할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 총 중량에 대하여 50 내지 95중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 60 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 상기와 같은 함량으로 포함될 경우, 고용량의 음극을 제조할 수 있고, 집전체에 대하여 음극 활물질층의 접착력이 향상될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다.
- [0065] 상기 도전재는 바람직하게는 흑연계 도전재, 카본 블랙계 도전재, 금속 또는 금속 화합물계 도전재 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 상기 흑연계 도전재의 예로는 인조흑연, 천연 흑연 등이 있으며, 카본 블랙계 도전재의 예로는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(ketjen black), 덴카 블랙(denkablack), 써멀 블랙(thermal black), 채널 블랙(channel black) 등이 있으며, 금속계 또는 금속 화합물계 도전재의 예로는 주석, 산화주석, 인산주석(SnPO_4), 산화티타늄, 티탄산칼륨, LaSrCoO_3 , LaSrMnO_3 와 같은 페로브스카이트(perovskite) 물질 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0066] 본 발명의 일 양태에 따라 상기 도전재는 특별히 한정되지 않으며, 사용 목적에 따라 그 함량을 적절히 조절하여 사용할 수 있으나, 종게는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30중량%로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 내지 20중량% 포함될 수 있다. 상기 함량으로 도전재를 포함할 경우 전기 화학적 특성이 향상되고, 중량당 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [0067] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지용 음극은 더욱 우수한 용량 유지율을 구현하기 위하여 열처리된 것일 수 있다.
- [0068] 본 발명의 일 양태에 따른 상기 열처리는 100 내지 400℃의 온도로 수행한 것일 수 있다. 바람직하게는 200 내지 400℃의 온도로 수행한 것일 수 있다. 상기와 같은 온도로 열처리를 수행함으로써 고용량의 리튬 이차 전지를 제조할 수 있을 뿐만 아니라 음극 활물질의 부피 팽창을 더욱 억제함으로써 현저히 향상된 용량 유지율을 제공할 수 있다.
- [0069] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 위에 형성되며, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 실리콘, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 및 알루미늄-카드뮴 합금 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물 또는 둘 이상의 복합체를 사용할 수 있고, 음극 집전체의 형태로는 호일이나 메시 형태를 들 수 있다.
- [0070] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 이차전지용 음극은 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함하는 이차전지 음극용 바인더; 및 상기 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하는 단계, 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극 활물질층을 형성하는 단계를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0071] 보다 상세히 설명하면, 먼저 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함하는 이차전지 음극용 바인더; 및 음극 활물질을 용매 중에 분산시키거나 용해시켜 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조할 수 있다.
- [0072] 다음으로 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 집전체 위에 도포한 후 건조 및 압연하여 음극을 형성할 수 있다.
- [0073] 상기와 같은 제조공정에 의해 집전체 상에 아크릴로니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물을 고리화 첨가 반응시킨 중합체를 포함하는 이차전지 음극용 바인더 및 상기 바인더 내에 분포된 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층이 형성되게 된다. 상기와 같은 방법에 의해 제조된 음극은 리튬 이차 전지에 적용 시 음극 활물질층 내 바인더에 의해 음극 활물질의 부피변화가 억제되어 수명특성을 향상시킬 수 있다. 또한 전기 화학적으로 전해질

의 리튬 이온과의 반응이 억제되어 음극의 효율을 향상시킬 수 있다.

- [0074] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 도포 공정은 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드를 이용한 코팅법, 그라비아 코팅법, 딥코팅법, 실크 스크린법, 페인팅법, 및 슬롯다이(slot die)를 이용한 코팅법으로 이루어진 군에서 선택된 방법으로 실시될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0075] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 도포 및 건조 단계를 거쳐 상기 집전체 상에 1 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 15 μm 두께로 음극 활물질층을 형성할 수 있으나, 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [0076] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 건조 온도는 80 내지 150℃에서 10 내지 120분동안 수행할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 범위로 건조하면, 집전체의 물성에 영향을 끼치지 않으면서, 균일하게 음극 활물질층을 형성시켜 코팅불량을 방지할 수 있다.
- [0077] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 상술한 이차전지용 음극; 양극; 및 전해액;을 포함할 수 있다.
- [0078] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 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 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0079] 또한, 상기 이차전지용 음극에 대한 설명은 전술한 바와 같으므로 생략한다.
- [0080] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 양극은 양극활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제 등을 혼합 및 교반하여 합제를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 건조한 뒤, 프레스하여 제조할 수 있다.
- [0081] 상기 양극활물질은 이차전지의 양극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 사용 가능하다. 예를 들어, Ni, Co, Mn, Na, Mg, Ca, Ti, V, Cr, Cu, Zn, Ge, Sr, Ag, Ba, Zr, Nb, Mo, Al, Ga, B 및 이들의 조합에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 금속을 포함한 리튬금속산화물 입자를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0082] 상기 양극은 양극 활물질, 양극용 바인더 및 도전재, 필요한 경우 증점제를 용매에 분산시켜 양극 활물질층 형성용 조성물을 제조하고, 이 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 양극 집전체로는 흔히 알루미늄 또는 알루미늄 합금 등을 사용할 수 있고, 상기 양극 집전체의 형태로는 포일이나 메시 형태를 들 수 있다.
- [0083] 상기 양극용 바인더는 활물질의 페이스트화, 활물질의 상호 접착, 집전체와의 접착, 활물질 팽창 및 수축에 대한 완충효과 등의 역할을 하는 물질로서, 예를 들면 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체(PVdF/HFP)), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0084] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막이 개재되는데, 분리막을 전지에 적용하는 방법으로는 일반적인 방법인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 등이 가능하다.
- [0085] 상기 전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 리튬염은 리튬이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, Li^+X^- 로 표현할 수 있다.
- [0086] 상기 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으며, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 중 어느 하나 또는 둘 이상이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 상기 유기 용매로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 설포란, 감마-부티로락톤, 및 테트라하이드로푸란 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하

나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0088] 상기 비수 전해액은 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 분리막으로 이루어진 전극 구조체에 주입할 수 있다.
- [0089] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 분리막이 존재할 수도 있다. 이러한 분리막으로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 분리막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 분리막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 분리막 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0090] 이하 본 발명을 실시예를 참조하여 상세히 설명한다. 그러나 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0091] 또한 명세서에서 특별히 기재하지 않은 첨가물의 단위는 중량%일 수 있다.
- [0093] [물성측정방법]
- [0094] 1. 방전용량
- [0095] 실시예 및 비교예로 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 0.005C로 1 내지 30회 충방전을 실시하여 충전 용량, 방전 용량 및 초기 효율을 각각 측정하였다. 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.
- [0096] 2. 용량유지율
- [0097] 실시예 및 비교예로 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 0.005 내지 2V 사이에서 0.1C↔0.1C(1회 충방전)의 조건으로 실시하여 방전 용량 유지율을 평가하였다. 상기 방전 용량 유지율은 30사이클 충방전을 반복 실시한 후의 용량을 초기 용량에 대한 % 비율로 나타내었다.
- [0098] 3. 쿨롬효율
- [0099] 실시예 및 비교예로 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 얻어진 충전 용량과 방전 용량(mAh/g)으로부터, 충방전 사이클의 각 사이클에서, 쿨롬효율(%)=방전 용량/충전 용량을 구했다.
- [0101] [실시예 1]
- [0102] 폴리아크릴로니트릴 중합체(sigma-aldrich 사, 중량평균분자량 150,000g/mol)가 10중량%로 디메틸포름아마이드(삼천화학, 99.5%)에 용해된 용액을 70℃에서 2시간동안 교반하여 준비하였다. 상기 폴리아크릴로니트릴 용액 내의 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 아지도트리메틸실란(Sigma-aldrich 사, 95%) 50 중량부 첨가하여 60 ℃에서 24 시간동안 교반하여 고리화 첨가 반응을 수행하여 바인더를 제조하였다.
- [0103] 상기 바인더를 10중량%로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시킨 바인더 용액으로 제조하였다. 음극 활물질층 형성용 조성물은 총 중량에 대하여, 바인더 함량이 10중량%되도록 바인더 용액을 투입하고, 케첸블랙(Infochems EC-600JD) 5중량% 및 음극 활물질(Si-Ni-Cu alloy powder) 85중량%로 혼합하여 1시간동안 실온에서 교반시켰다.
- [0104] 교반이 완료되면, 얻어진 점도가 있는 용액을 닥터 블레이드(Doctorblade)를 이용하여 두께 20 μm의 구리 호일에 캐스팅(casting)시켜 음극을 제조하였다. 그리고 110℃의 컨벡션(convection) 오븐에서 1시간 건조하였고, 바인더 물질의 가교반응을 유도하기 위해 Ar 하에서 300 ℃, 1시간 열처리를 진행하였다.
- [0105] 상기 음극을 사용하고, 리튬하프셀로 테스트하여 리튬(두께 : 300 μm) 대극을 사용하였다.
- [0106] 상기 음극 및 리튬 대극을 두께 20 μm의 폴리프로필렌 재질의 분리막 Celgard 2500를 사용하여 압축한 다음, 전해액을 주입하여 2016 코인 하프셀 형의 전지를 제조하였다.
- [0107] 이때 전해액으로는 1M의 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF₆)가 용해된 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)를 체적비 EC : DMC = 30 : 70의 비율인 전해액을 주입하여 리튬이차전지를 제조하였다.
- [0108] [실시예 2]
- [0109] 상기 실시예 1에서 음극용 바인더 성분을 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 아지도트리메틸실란

1.0중량부 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[실시예 3]

상기 실시예 1에서 음극용 바인더 성분을 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 아지도트리메틸실란 2.0중량부 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[비교예 1]

상기 실시예 1에서 음극용 바인더 성분을 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 테트라메틸실란 0.5중량부 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[비교예 2]

상기 실시예 1에서 음극용 바인더 성분을 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 테트라메틸실란 1.0중량부 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[비교예 3]

상기 실시예 1에서 음극용 바인더 성분을 폴리아크릴로니트릴 중합체 100중량부에 대하여, 테트라메틸실란 2.0중량부 첨가한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[비교예 4]

상기 실시예 1에서 음극용 바인더를 폴리아크릴로니트릴 단독중합체로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[실험예 1] 이차전지 음극용 바인더의 구조분석

도 1에 도시된 바와 같이 상기 실시예 3과 비교예 4의 이차전지 음극용 바인더를 FT-IR(Perkin elmer, Spectrum two)을 측정하여 구조를 확인하였다. 비교예 4에서는 나타나지 않고, 실시예 3에서는 847 cm^{-1} 에서 나타나는 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 로킹, 1252 cm^{-1} 에서 나타나는 $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3$ 변형 및 1552 cm^{-1} 에서 나타나는 $\text{N}=\text{N}$ 스트레칭 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 이를 통하여 실시예 3의 이차전지 음극용 바인더가 고리화 첨가 반응을 통하여 폴리아크릴로니트릴 중합체에 Si기 및 트리아졸기가 형성된 것을 명확히 확인할 수 있다.

하기 표 1과 같이 상기 실시예 및 비교예로 제조된 이차전지 음극용 바인더의 원소분석을 통하여 성분을 분석하였다.

표 1

	질소(%)	탄소(%)	수소(%)	산소(%)
실시예 1	31.09	66.55	5.48	0.78
실시예 2	31.67	66.1	6.68	0.56
실시예 3	33.14	60.49	5.84	0.44
비교예 1	31.82	66.95	5.71	1
비교예 2	29.77	67.17	5.69	1.18
비교예 3	27.32	66.4	5.59	0.81
비교예 4	26.26	66.24	5.25	1.71

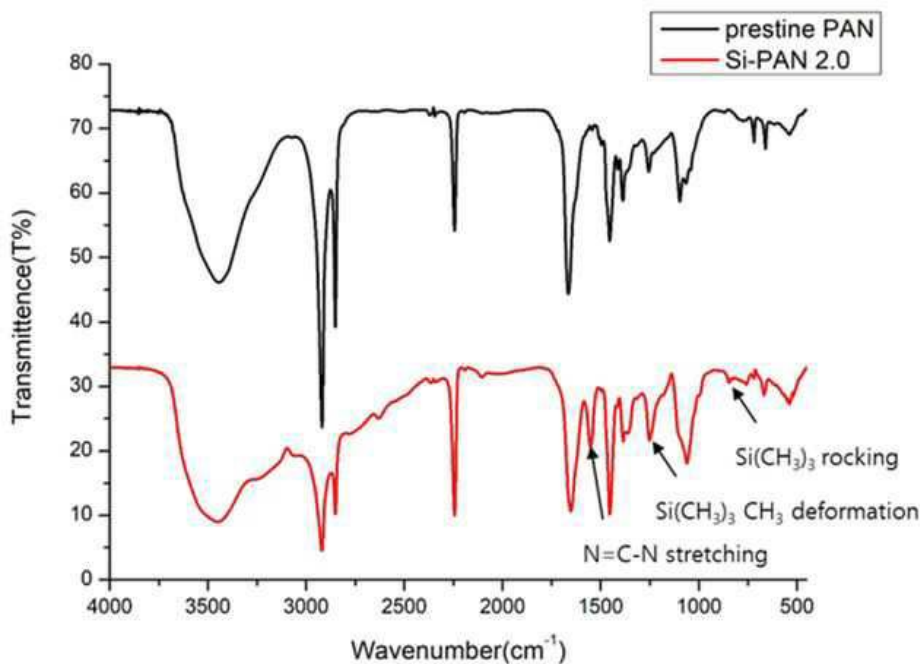
상기 표 1에 나타난 바와 같이 아지도실란계 화합물의 함량이 증대함에 따라 질소 비율이 증가하는 것을 통하여 고리화 첨가 반응 후 결합된 아지도실란계 화합물의 함량이 증가한 것으로 확인할 수 있다. 더욱이 비교예에 따른 이차전지 음극용 바인더와 성분을 비교하면, 비교예의 이차전지 음극용 바인더는 아지도기(azide)가 존재하지 않기 때문에 반응 후 세척과정에서 아크릴로 니트릴계 중합체와 결합하지 못하고 씻겨져 나가고, 질소함량이 증대되지 않는 것을 확인할 수 있었다.

이와 같이 본 발명의 실시예에 따른 이차전지 음극용 바인더는 아크릴로 니트릴계 중합체와 아지도실란계 화합물 간의 고리화 첨가 반응을 통하여 Si기와 트리아졸기가 형성된 중합체가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

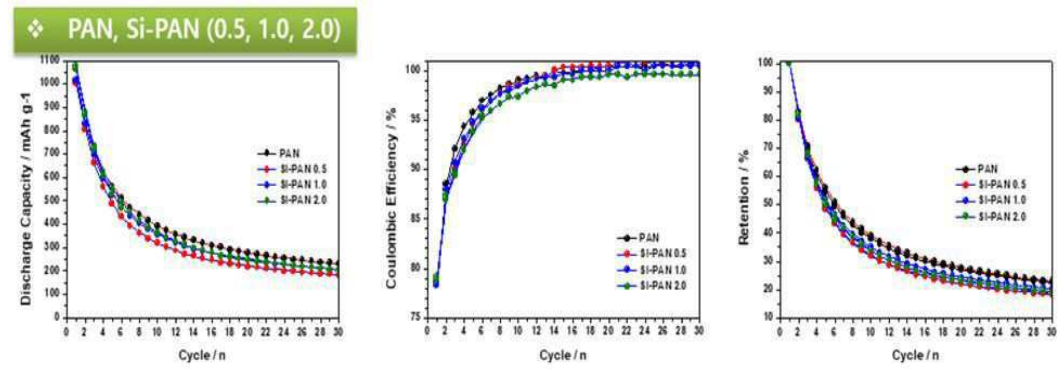
- [0128] [실험예 2] 리튬 이차 전지의 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율 평가
- [0129] 도 2에 도시된 바와 같이 실시예 1 내지 3과 비교예 4로 제조된 리튬 이차 전지의 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 측정하였다. 또한, 도 3에 도시된 바와 같이 상기 실시예 1 내지 3과 비교예 4의 이차전지 음극을 제조 할 때 음극 제조 후, 추가적으로 260℃ 및 300℃에서 1시간동안 열처리한 것을 포함하는 리튬 이차 전지의 리튬 이차 전지의 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 측정하였다.
- [0130] 이를 통하여 열처리하지 않은 이차전지 음극용 바인더는 Si기 및 테트라졸기를 더 포함하더라도 폴리아크릴로니트릴 단독 중합체(비교예 4)에 대비하여 전혀 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율의 감소가 발생되지 않음을 확인할 수 있었다. 더욱이 음극을 열처리함으로써 이차전지 음극용 바인더의 결합력을 더욱 향상시켜 도 3에 도시된 바와 같이 비교예 4에 대비하여 현저히 향상된 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.
- [0131] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 음극 소재 간의 접착력 및 기계적 강도가 현저히 향상됨에 따라 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 더욱 우수한 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 구현할 수 있는 것이다.
- [0132] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 부피 팽창율이 현저히 낮아 더욱 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 더욱 우수한 방전용량, 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 구현할 수 있는 것을 확인하였다.
- [0133] 이상에서 설명된 본 발명은 예시적인 것에 불과하며, 본 발명이 속한 기술분야의 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 잘 알 수 있을 것이다. 그러므로 본 발명은 상기의 상세한 설명에서 언급되는 형태로만 한정되는 것은 아님을 잘 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해져야 할 것이다.
- [0134] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

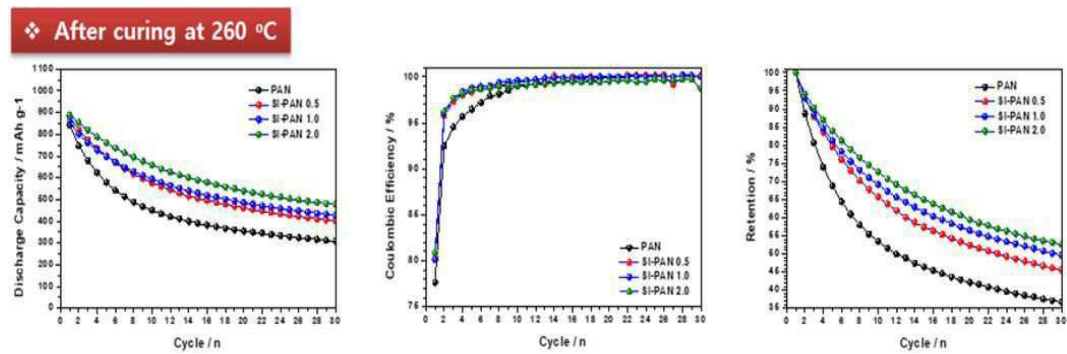
도면1



도면2



도면3



도면4

