(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0072460
(43) 공개일자 2014년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0139964
(22) 출원일자 2012년12월05일
심사청구일자 2012년12월05일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93
(72) 발명자
오은석
울산광역시 남구 대학로 164, 101동 601호(무거동, 웰츠타워)
김소진
경상남도 창원시 진해구 진해대로 727, 113동 1004호(석동, 대우푸르지오)
이보람
울산광역시 남구 신선로84번길 11, 604호(야음동, 신선파크)
(74) 대리인
김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 15 항

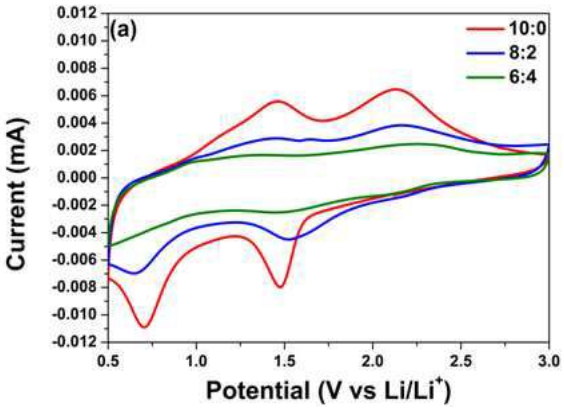
(54) 발명의 명칭 **사이클 특성이 우수한 이차전지용 바인더 및 그것을 이용한 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 사이클 특성이 우수한 이차전지용 바인더 및 그것을 이용한 이차전지를 제공한다.

본 발명의 이차전지용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함함으로써, 전지의 성능을 향상시켜 사이클 특성이 우수한 이차전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	R0000497
부처명	지식경제부
연구사업명	광역경제권 연계협력사업
연구과제명	급속 충전용 음극재 시스템 패키지 개발 및 상용화
기 여 율	1/2
주관기관	포스코ESM
연구기간	2011.07.01 ~ 2014.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2009-0093402
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기후변화대응 기초원천기술개발사업
연구과제명	그린에너지 저장용 고효율 리튬이차전지 핵심소재 개발
기 여 율	1/2
주관기관	강원대학교
연구기간	2009.09.30 ~ 2015.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 바인더에 불소 함유 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%를 포함하고, 상기 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1종 이상이며,

상기 로진 유도체는 수소 첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시킴으로써 얻어지는 개질 로진, 포르밀화된 로진, 및 중합화된 로진에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 바인더에는 점도 조절제 및 충진제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 물질이 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 바인더.

청구항 7

이차전지의 전극용 바인더; 및

전극 활물질;을 포함하고,

상기 이차전지의 전극용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 이차전지의 전극용 바인더에 불소 함유 고분자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%를 포함하고, 상기 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1종 이상이며,

상기 로진 유도체는 수소 첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시킴으로써 얻어지는 개질 로진, 포르밀화된 로진, 및 중합화된 로진에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 11

제 8 항에 있어서,

상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 12

제 7 항에 있어서,

상기 전극 활물질 중 음극 활물질은 금속 산화물 및 리튬 금속 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 이차전지의 전극용 합제.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 금속은 티타늄이며,

상기 산화물은 TiO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $LiTi_2O_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지의 전극용 합제.

청구항 14

제 13 항에 따른 이차전지의 전극용 합제가 전극 집전체에 도포되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 15

제 14 항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 사이클 특성이 우수한 이차전지용 바인더 및 그것을 이용한 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 포함된 이차전지의 전극용 바인더를 형성함으로써, 사이클 특성 및 전지 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지용 바인더 및 그것을 이용한 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[0003] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.

[0004] 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0005] 또한, 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

[0006] 종래 전형적인 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.

[0007] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이에 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져 나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.

[0008] 특히, 방전 용량을 높이기 위해, 이론적 방전 용량이 372 mAh/g인 천연 흑연에 방전 용량이 큰 실리콘, 주석, 실리콘-주석 합금 등과 같은 재료를 복합하여 사용하는 경우, 충전 및 방전이 진행됨에 따라 재료의 부피 팽창이 현저히 증가하게 되고, 이로 인해 전극재로부터 음극재의 이탈이 발생하여, 결과적으로, 반복적인 사이클이 진행되면서 전지의 용량이 급격히 저하되는 문제점이 야기되었다.

[0009] 따라서, 강한 접착력으로 전극 제조시 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이의 분리를 방지하고, 강한 물성으로 반복되는 충방전시 발생되는 전극 활물질의 부피 팽창을 제어하여 전극의 구조적 안정성 및 이로 인한 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 바인더 및 전극 재료에 대한 연구가 당업계에서 절실히 요구되고 있다.

[0010] 현재 양극 및 음극의 바인더로 널리 사용되고 있는 폴리 불화 비닐리덴(PVdF)은 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)과 같은 유기용제에 용해되는 고분자 수지이다. PVdF는 본래 접착제가 아니었으나, 흑연재료와의 혼화성이 좋고, 이것을 대략 흑연의 8 ~ 10% 정도 첨가하는 것에 의해 높은 접착력을 가진 극판을 제조하는 것이 가능하여 전극활물질의 바인더로서 많이 사용되고 있다.

[0011] 그러나, PVdF는 고분자 섬유가 꽉 차있는 것 같은 상태로 활물질을 덮기 때문에, 용량 및 효율 면에서 전극활물질이 본래 가지고 있는 전지 성능을 저하시킨다. 또한, PVdF는 유연성이 부족하여 천연 흑연이나 금속계 활물질처럼 비표면적이 크고, 충방전시 팽창 수축률이 높은 재료를 전극 활물질로 사용하는 경우, 결합이 파괴되고 사이클 특성이 저하되기 쉬운 경향이 있다. 더욱이, 카보네이트계 전해액을 흡수하여 팽창하는 경향이 있어서, 사이클이 진행될수록 출력 용량이 크게 저하되는 현상을 나타낸다.

[0012] 리튬 이차전지에 사용되는 또 다른 바인더로는, 수계 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR)과 같은 고무계 라텍스가 있다. 이러한 SBR은 환경 친화적이고 바인더 사용 함량을 줄여 이차전지의 용량 및 초기 충방전 효율의 향상이 인정되고 있지만, 이 경우에도 고무의 탄성에 의해 접착 지속력은 향상되지만 접착력 자체에는 큰 효과가 없기 때문에 금속계 활물질 등 충방전시 부피 팽창이 커 높은 접착력의 전극을 필요로 하는 고용량의 활물질에는 활용할 수 없는 등 그 사용에 제한이 따른다.

[0013] 따라서, 전지의 사이클 특성을 향상시켜 전지의 성능이 개선될 수 있는 우수한 바인더 개발에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 도출된 것으로, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 포함된 이차전지의 전극용 바인더를 형성함으로써, 전지의 사이클 특성에 기여할 수 있는 우수한 이차전지의 전극용 바인더 및 그것을 이용한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 이러한 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 바인더는,

[0016] 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함한다. 경우에 따라서, 상기 바인더에 불소 함유 고분자를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%를 포함하고, 상기 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%를 포함할 수 있다.

[0017] 하나의 바람직한 예로서, 상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상기 로진 유도체는 수소 첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시킴으로써 얻어지는 개질 로진, 포르밀화된 로진, 및 중합화된 로진에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0018] 또한, 상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0019] 경우에 따라서, 상기 바인더에는 점도 조절제 및 충진제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 물질이 더 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명의 두 번째 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 합제는 이차전지의 전극용 바인더; 및 전극 활물질을 포함하고, 상기 이차전지의 전극용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함할 수 있다. 경우에 따라서, 상기 이차전지의 전극용 바인더에 불소 함유 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0021] 이때, 상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%를 포함할 수 있으며, 상기 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%를 포함할 수 있다.

[0022] 하나의 바람직한 예로서, 상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1 이상일 수 있으며, 상기 로진 유도체는 수소 첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시킴으로써 얻어지는 개질 로진, 포르밀화된 로진, 및 중합화된 로진에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0023] 또한, 상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0024] 상기 전극 활물질 중 음극 활물질은 금속 산화물 및 리튬 금속 복합 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0025] 상기 금속은 티타늄일 수 있으며, 상기 산화물은 TiO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $LiTi_2O_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0026] 상기 이차전지의 전극용 합제가 전극 집전체에 도포되어 구성되는 이차전지용 전극을 제공할 수 있다.

[0027] 본 발명은 상기 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함함으로써, 전극 활물질과 집전체 간에 우수한 결합력을 유지할 수 있으며, 전하 이동 저항이 감소하여 Li^+ 이온의 삽입 및 탈리가 향상된다. 따라서, 본 발명에 따라 제조되는 이차전지의 전극용 바인더는 우수한 사이클 특성을 가지며, 이에 전지의 성능이 향상될 수 있는 효과가 있다.

[0029] 또한, 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물을 사용한 음극 활물질과, 본 발명에 따라 제조된 바인더의 조합으로 Li^+ 이온의 이동이 활발해져 전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1a는 실험예 1에 따른 바인더 필름의 Cyclic Voltammogram 그래프이다;

도 1b는 실험예 1에 따른 전극의 Cyclic Voltammogram 그래프이다;

도 2는 실험예 2에 따른 전극의 Nyquist plot이다;

도 3a는 본 발명의 실험예 2에 따른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다;

도 3b는 본 발명의 실험예 2에 따른 또다른 C-rate에 의한 용량특성도 평가 결과이다;

도 4a는 본 발명에 따른 티타늄 2p(에너지 준위)의 XPS 스펙트라이다;

도 4b는 본 발명에 따른 산소 1s(에너지 준위)의 XPS 스펙트라이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0032] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지의 전극용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함하는 것으로 구성되어 있으며, 불소 함유 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 바인더를 이차전지의 전극에 적용할 경우, 충방전시 부피 변화를 겪는 전극 활물질의 상호간 및 전극 활물질과 집전체 간에 우수한 결합력을 유지할 수 있다.

[0034] 또한, 일반적으로 사용되는 바인더는 전기절연성 고분자의 형태로 포함되어 있으므로, 리튬이온 및 전자 등의 이동을 저해하여 전지의 성능을 떨어트림에 반하여, 본 발명의 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 사용함으로써, 전하 이동 저항이 감소되어, Li^+ 이온의 삽입 및 탈리가 향상되므로, 전지의 성능이 향상될 수 있는 잇점이 있다.

[0035] 이러한 구성에서, 상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%가 포함되어 있으며, 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%가 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[0036] 구체적으로, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 5 중량% 미만일 경우, 바꿔 말해 불소 함유 고분자가 95 중량%를 초과하는 경우, 많은 양의 전기 절연성 불소 함유 고분자가 리튬 이온 및 전자의 이동을 저해하여 전지의 성능을 저하시킬 수 있다. 반면에, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 50 중량%를 초과할 경우, 전극 활물질과 집전체 사이의 접착력이 크게 저하되는 문제점을 초래할 수 있으므로, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 20 ~ 40 중량%로 포함되고, 불소 함유 고분자는 60 ~ 80 중량%로 포함될 수 있다.

[0037] 상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 상기 로진 유도체는 수소첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시켜 얻어진 변형 로진, 포리밀화 로진 및 중합된 로진에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 송진 로진을 사용할 수 있다.

[0038] 또한, 상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0039] 본 발명에 있어서, 상기 바인더에는 점도 조절제 및 충진제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 물질이 더 포함되어 있는 것이 바람직하다. 상기 점도 조절제 및 충진제에 대해서는 이후에서 더욱 상세히 설명한다.

[0040] 바인더 제조시 사용되는 용매로는 NMP(N-메틸 필롤리돈), DMF(디메틸 포름아미드), 아세톤, 디메틸 아세트아미

드 등의 유기 용매 또는 물 등이 있으며, 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 전극 활물질, 바인더, 도전재를 용해 및 분산시킬 수 있는 정도이면 충분하다.

[0041] 본 발명은 또한, 상기 이차전지의 전극용 바인더 및 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 전극 활물질을 포함하고, 상기 이차전지의 전극용 바인더는 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분을 포함하는 이차전지의 전극용 합제를 제공한다. 이때, 상기 이차전지의 전극용 바인더에 불소 함유 고분자를 더 포함할 수 있다.

[0042] 상기 이차전지의 전극용 바인더는 전극 합제의 중량을 기준으로, 예를 들어, 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 범위에서 포함될 수 있다.

[0043] 이러한 구성에서, 상기 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분은 바인더 전체 중량을 기준으로 5 내지 50 중량%가 포함되어 있으며, 불소 함유 고분자는 바인더 전체 중량을 기준으로 50 내지 95 중량%가 포함되는 것이 바람직하다. 구체적으로, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 5 중량% 미만일 경우, 앞서 설명한 바와 같이, 리튬 이온 및 전자의 이동을 저해하여 전지의 성능을 저하시킬 수 있다. 반면에, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 50 중량%를 초과할 경우, 전극 활물질과 집전체 사이의 접착력이 크게 저하될 수 있으므로, 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 로진 및 로진 유도체에서 선택되는 어느 하나의 성분이 20 ~ 40 중량%로 포함되고, 불소 함유 고분자는 60 ~ 80 중량%로 포함되어 제조될 수 있다.

[0044] 상기 로진은 송진 로진, 목재 로진 및 톨유(tall oil) 로진에서 선택되는 1 이상이 사용될 수 있으며, 상기 로진 유도체는 수소첨가 로진, 로진을 말레산 무수물과 반응시켜 얻어진 변형 로진, 포리밀화 로진 및 중합된 로진에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 송진 로진을 사용할 수 있다.

[0045] 또한, 상기 불소 함유 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌의 코폴리머(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌의 코폴리머(PVdF-TEE) 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0046] 상기 이차전지의 전극용 합제는 도전재를 추가로 포함하는 것이 바람직하며, 즉, 상기에서 설명한 전극용 바인더에 의해 전극 활물질과 도전재가 집전체에 결합되어 있는 이차전지용 전극을 제공할 수 있다.

[0047] 이러한 전극은 물, NMP 등 소정의 용매에 바인더와 전극 활물질 및 도전재를 부가하여 슬러리를 제조하고, 이를 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 제조할 수 있다. 상기 전극 활물질 및 도전재에 대해서는 이후에서 더욱 상세히 설명한다.

[0048] 상기 이차전지용 전극은 양극일 수도 있고, 음극일 수도 있다. 양극은 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재, 바인더, 등의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조되며, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전재, 바인더 등의 혼합물을 도포한 후, 건조하여 제조된다.

[0049] 상기 전극에서 전극 활물질은 전기 화학적 반응을 일으킬 수 있는 물질로서, 전극의 종류에 따라 양극 활물질과 음극 활물질이 존재한다.

[0050] 상기 음극 활물질은 높은 친수성과 극성을 나타내면서 전지의 작동 특성에 부정적인 영향을 미치지 않는 물질이라면, 그것의 종류가 특별히 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는, 이온의 흡장 방출이 가능한 금속 산화물 및 리튬 금속 복합 산화물 등일 수 있다. 이들은 단독으로 사용될 수도 있고, 둘 이상의 혼합물의 형태로 사용될 수도 있다.

[0051] 상기 금속의 바람직한 예로는, 티타늄, 준금속, 이들의 선택적인 혼합물 등을 들 수 있고, 더욱 바람직하게는 티타늄을 들 수 있지만, 이것만으로 한정되는 것은 아니다.

[0052] 상기 이온의 흡장 및 방출이 가능한 산화물의 바람직한 예로는 TiO_2, $Li_4Ti_5O_{12}$ 및 $LiTi_2O_4$를 들 수 있지만, 이것만으로 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물은 리튬 금속 기준전극에 대해 0V 이상 2V 미만으로 전위가 형성되는 물질로서, 리튬과 거의 같은 전위를 가지는 흑연에 비해서도 높은 전위를 가지고 있다. 따라서, 상기 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물은 상대적으로 높은 전위로 인하여, 저온에서 순간적으로 파워를 가할 때, 상기 티타늄 산화물 또는 리튬 티타늄 산화물 내부로 리튬 이온이 흡장 및 방출되는 반응을 일으켜 탄소계 음극 활물질에서 구현할 수 없는 순간 출력을 실현할 수도 있다. 또한, 상기 전위차로 인하여 리튬 이차전지의 경우 리튬 수지상(dendrite) 성장을 억제할 수도 있다.

[0054] 한편, 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 산화물로서, 2 이상의 전이금속을 포함하고, 예를 들어, 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물; 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 리튬 망간 산화물; 화학식 $LiNi_{1-y}M_yO_2$(여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zn 또는 Ga이고, 상기 원소 중 하나 이상의 원소를 포함, $0.01 \leq y \leq 0.7$)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; $Li_{1+z}Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$, $Li_{1+z}Ni_{0.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}O_2$ 등과 같이 $Li_{1+z}Ni_bMn_cCo_{1-(b+c+d)}M_dO_{(2-e)}Ae$(여기서, $-0.5 \leq z \leq 0.5$, $0.1 \leq b \leq 0.8$, $0.1 \leq c \leq 0.8$, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq e \leq 0.2$, $b+c+d<1$임, M = Al, Mg, Cr, Ti, Si 또는 Y 이고, A = F, P 또는 Cl임)으로 표현되는 리튬 니켈 코발트 망간 복합 산화물; 화학식 $Li_{1+x}M_{1-y}M'_yPO_{4-z}X_z$(여기서, M = 전이금속, 바람직하게는 Fe, Mn, Co 또는 Ni이고, M' = Al, Mg 또는 Ti이고, X = F, S 또는 N이며, $-0.5 \leq x \leq +0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.1$임)로 표현되는 올리빈계 리튬 금속 포스페이트 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0055] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 전극 합제 전체 중량을 기준으로 0.01 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 나노튜브나플러렌 등의 탄소 유도체, 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유, 불화카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0056] 상기 이차전지의 전극용 합제는 전극 집전체에 도포될 수 있으며, 상기 전극에서 집전체는 활물질의 전기화학적 반응에서 전자의 이동이 일어나는 부위로서, 전극의 종류에 따라 양극 집전체와 음극 집전체가 존재한다.

[0057] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0058] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 ㎛의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0059] 이들 집전체들은 바람직하게는 3 내지 200 ㎛의 두께를 가지며 표면에 미세한 요철을 포함하고 있어서, 전극 활물질과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0060] 전극 활물질, 도전재, 바인더 등의 혼합물(전극합제)에는 점도 조절제 및 충진제로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질이 더 포함될 수도 있다.

[0061] 상기 점도 조절제는 전극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극합제 전체 중량을 기준으로 30 중량%까지 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로우즈, 폴리아크릴산 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0062] 상기 충진제는 전극의 팽창을 억제하는 보조성분으로서, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체;

유리섬유, 탄소섬유 등의 성유상 물질이 사용된다.

[0063] 본 발명은, 또한 상기 이차전지용 전극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0064] 상기 리튬 이차전지는 일반적으로 전극 외에도 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질을 더 포함하는 것으로 구성되어 있다.

[0065] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 ㎛이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 ㎛이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학성 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0066] 상기 리튬 함유 비수계 전해액은 비수 전해액과 리튬염으로 이루어져 있다.

[0067] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0068] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0069] 경우에 따라서는 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수도 있다.

[0070] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0071] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N, LiI, Li_5NI_2, Li_3N-LiI-LiOH, $LiSiO_4$, $LiSiO_4$-LiI-LiOH, Li_2SiS_3, Li_4SiO_4, Li_3PO_4-Li_2S-SiS_3 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0072] 또한, 비수계 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene Sultone), FEC(Fluoro-Ethlene Carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 이차전지는 특히 우수한 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 전원으로 바람직하게 사용될 수 있다.

[0074] {실시예}

[0075] [실시예 1]

[0076] 용매 NMP에 제 1 바인더로서 PVdF의 중량비가 10 wt%가 되도록 첨가하고, 약 60℃ 온도에서 2시간 동안 교반을 유지하면서 PVdF 고분자가 용매에 완전히 용해되도록 하였다. 제 2 바인더 성분으로 동일한 NMP 용매에 소량의 송진 로진을 첨가하여 완전히 용해 시킨 후, 상기 두 용액을 PVdF : 송진 로진 = 6 : 4의 중량비가 되도록 혼합하여 이차전지의 전극용 바인더를 제조하였다.

[0077] [실시예 2]

[0078] 실시예 1에 있어서, 바인더의 조성을 PVdF : 송진 로진 = 8 : 2의 중량비가 되도록 하여 이차전지의 전극용 바인더를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 바인더를 제조하였다.

[0079] [비교예 1]

[0080] 실시예 1에 있어서, 송진 로진을 첨가하지 않고 이차전지의 전극용 바인더를 제조한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 이용하여 바인더를 제조하였다.

[0081] [실험예 1]

[0082] 1-1. 바인더 필름 제조

[0083] 상기 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1에서 각각 제조한 바인더를 알루미늄 호일 상에 닥터 블레이드를 이용하여 500 ㎛ 두께로 코팅한 후, 130℃에서 2시간 동안 건조하였으며, 이후 알루미늄 호일을 제거하여 바인더 필름을 제조하였다.

[0084] 1-2. 슬러리 및 음극 제조

[0085] 상기 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1에서 각각 제조한 바인더를 이용하고, 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 산화물로 $Li_4Ti_5O_{12}$을 투입하여 음극 활물질을 제조하였다. 음극 활물질 : 바인더 : 도전재 = 90 : 5 : 5의 중량비가 되도록 하여 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 도포하여 음극을 준비하였다.

[0086] 1-3. Cyclic Voltammogram(CV) 분석

[0087] 1-1에서 제조된 바인더 필름과, 1-2에서 제조된 음극의 Cyclic Voltammogram 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 1a 내지 도 1b에 각각 나타내었다.

[0088] 참고로, 도 1a 및 도 1b의 그래프에서 상층에 위치한 3개의 그래프 선은 산화 반응에서의 CV를 나타내며, 하층에 위치한 3개의 그래프 선은 환원반응에서의 CV를 나타낸다. 참고로, 이하의 모든 그래프 내에서, 실시예 1은 녹색 선, 실시예 2는 파란색 선, 비교예 1은 빨간색 선으로 나타낸다.

[0089] 도 1a을 참조하면, 비교예 1에 따라 제조된 바인더 필름의 CV에서는 current peak가 강하게 나타나는 반면, 송진 로진을 첨가한 실시예 1 및 실시예 2의 current peak는 약해짐을 알 수 있다. current peak가 약하다는 것은 반응성이 떨어진다는 것으로, 바인더 필름이 전기화학적으로 안정하다는 것을 의미한다.

[0090] 또한, 도 1b를 참조하면, 비교예 1의 current peak가 실시예 1 및 실시예 2에 비해 작음이 관찰되는 바, 이는 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 바인더를 사용한 전지의 성능이 향상됨을 알 수 있다.

[0091] [실험예 2]

[0092] 상기 실시예 1 내지 실시예 2, 및 비교예 1에서 제조한 각각의 바인더를 이용하여 하기와 같이 리튬 이차전지를 제조하고, 그것의 전지 특성을 측정하였다.

[0093] 2-1. 슬러리 및 전극 제조

[0094] 리튬 이온의 흡장 및 방출이 가능한 산화물로 $Li_4Ti_5O_{12}$을 투입하여 음극 활물질을 제조하였다. 음극 활물질 : 바인더 : 도전재 = 90 : 5 : 5의 중량비가 되도록 하여 슬러리를 제조한 후, 구리 호일에 도포하여 음극을 준비하였다.

[0095] 2-2. 리튬 이차전지의 제조

[0096] 상기 음극과 리튬 양극, 폴리에틸렌 세퍼레이터, 전해액을 사용하여 아르곤 충진 글로브 박스에서 코인형 반쪽 전지(CR2016)를 조립하였다. 상기 전해액은 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트가 1

: 1 : 1의 부피비로 혼합된 용액에 1몰 농도로 녹인 $LiPF_6$ (파낙스이텍 사)를 사용하였다.

[0097] 상기방법으로 제조된 리튬 이차전지를 0.1C로 0.005 V에서 갈바노스택틱하게 방전한 후, 1V에서 충전하여 2회 동안 충방전을 실시한 후, 1C의 전류밀도로 58회 충방전을 실시하였다. 그리고 각각의 C rate에 의한 용량특성을 평가하였으며, 도 3a에 나타내었다.

[0098] 도 3a에서 본 발명에 따라 제조된 바인더를 이용한 실시예 1은 1C의 전류밀도에서 60 싸이클 동안 165 mAh/g의 방전용량과 싸이클 안정성을 보였으며, 실시예 2는 163 mAh/g의 방전용량을 나타내었다. 그러나, 비교예 1에 따라 제조된 바인더를 사용한 전극은 157 mAH/g의 방전용량을 나타내었으며, 실시예 1 및 실시예 2에 비해 낮은 방전용량임을 알 수 있다.

[0099] 또한, 0.1C, 0.2C, 0.5C, 1C, 2C, 5C 및 10C rate의 전류밀도에서 55 싸이클 특성을 평가하였으며, 그 결과를 도 3b에 나타내었다. 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1은 0.1C 내지 1C의 전류밀도까지는 다소 비슷한 방전용량과 사이클 안정성을 보이나, 2C 내지 10C의 전류밀도에서 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 1에 비해 현저히 우수한 방전용량임을 확인할 수 있다.

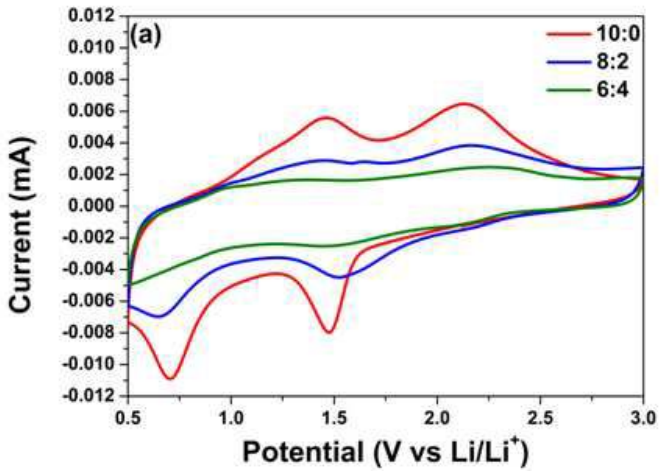
[0100] 상기와 같이, 실시예 1 및 실시예 2에 따라 제조된 바인더를 사용하여 전극을 제조시, 우수한 용량을 나타내는 이유는 리튬 이온의 이동이 자유롭기 때문이다. 구체적으로, 도 2를 참조하면, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 바인더를 사용하여 전극을 제조시, 전해액 함침이 원활하여 전극 내에서 리튬 이온의 이동이 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이에 의해, Li^+ 이온의 삽입 및 탈리가 향상되어 전하 이동 저항이 감소하고, 용량이 증대된다.

[0101] 또한, 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 에너지 준위 $2p_{3/2}$ peak가 점점 이동하는 이유는 LTO 전극의 상전이에 의해 Ti^{3+}에서 Ti^{4+}로 산화되기 때문이다. Ti^{3+}에서 Ti^{4+}로 이동할수록 전자를 많이 내놓는 동시에 Li 이온도 빠르게 이동하여 전지의 성능이 향상된다.

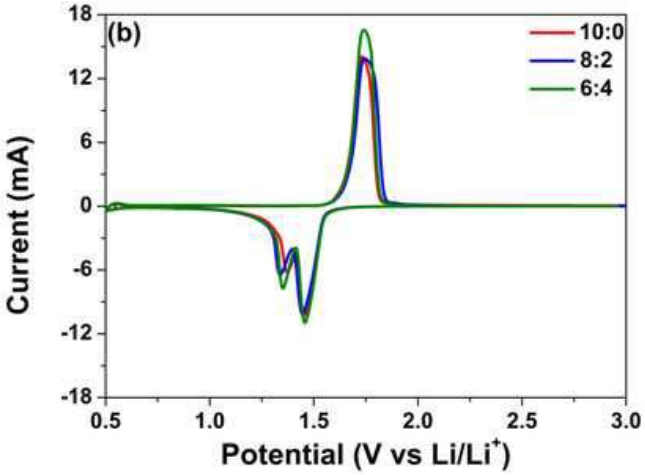
[0102] 앞에서 설명되고, 도면에 도시된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의해서만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

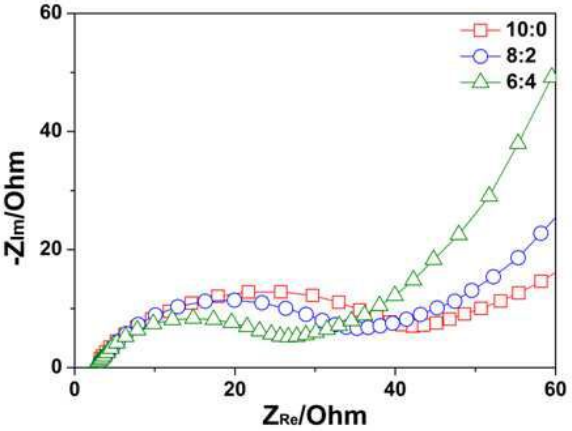
도면1a



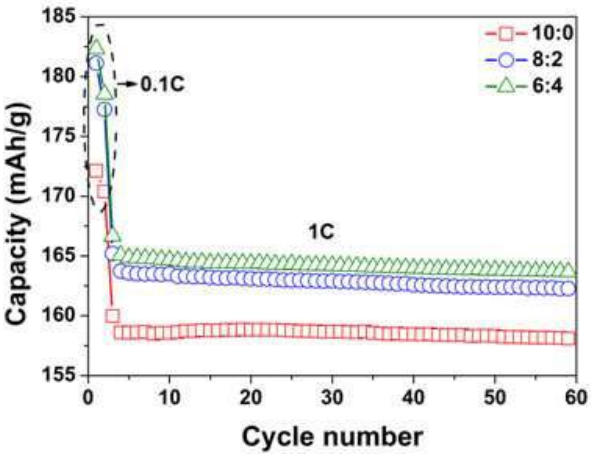
도면1b



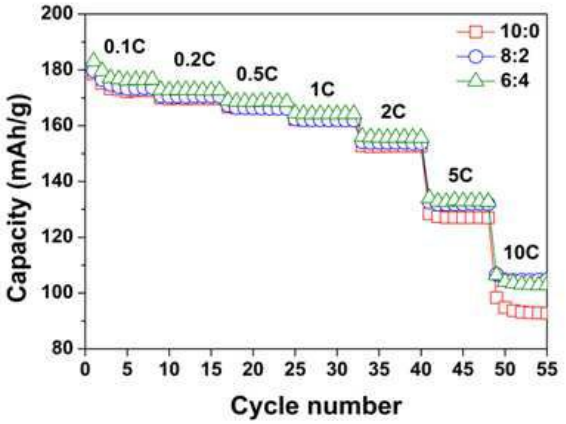
도면2



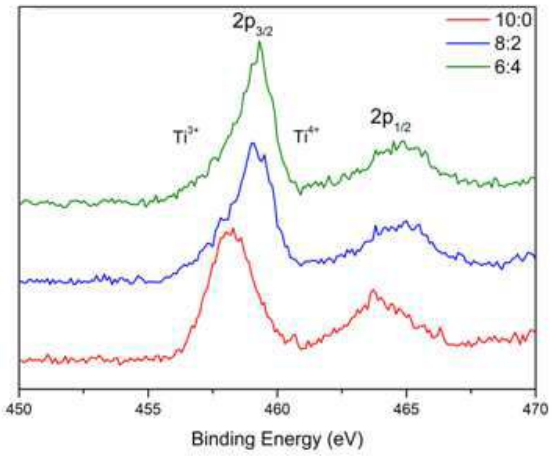
도면3a



도면3b



도면4a



도면4b

