(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0066942
(43) 공개일자 2020년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08L 1/02* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/621 (2013.01)
C08L 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0153709
(22) 출원일자 2018년12월03일
심사청구일자 2018년12월03일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김주명
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김승혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

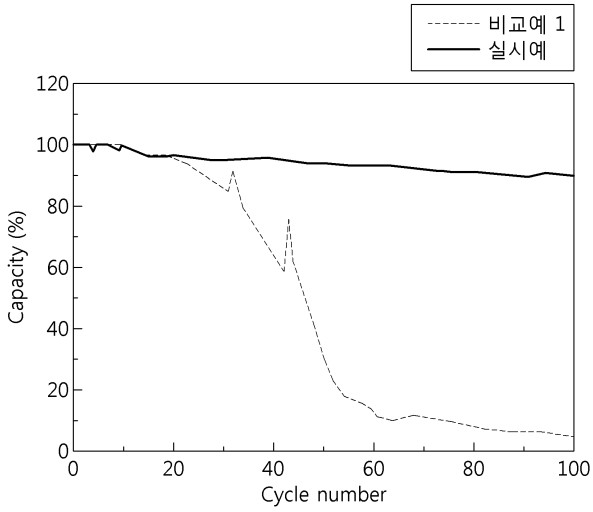
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **생체분자-셀룰로오스 수계 바인더를 포함하는 양극 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 생체분자-셀룰로오스 수계 바인더를 포함하는 양극 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로서, 더욱 자세하세는 생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체;를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것인, 리튬이차전지용 수계 바인더, 이를 포함하는 양극 슬러리 및 상기 양극 슬러리를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711073279
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발
연구과제명 결정질 실리콘 태양전지-프린터블 이차전지 기반 모노리틱 유연 전원 시스템 개발
기 여 율 1/2
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.03.20 ~ 2019.01.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711072995
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스템
기 여 율 1/2
주관기관 울산과학기술원
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체;를 포함하고,

상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 수계 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 생체분자는, DNA, RNA, ATP (아데노신 삼인산), ADP (아데노신 이인산) 및 AMP (아데노신 일인산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 수계 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 생체분자-셀룰로오스 복합체 중, 상기 생체분자 : 상기 셀룰로오스 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1.5인 것인,

리튬이차전지용 수계 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 생체분자-셀룰로오스 복합체는,

상기 생체분자 및 셀룰로오스가 단순 혼합되어 복합체가 형성된 것이거나, UV 주사를 통해 복합체가 형성된 것인,

리튬이차전지용 수계 바인더.

청구항 5

리튬이차전지용 양극 활물질;

도전재;

리튬이차전지용 수계 바인더; 및

증류수;를 포함하고,

상기 리튬이차전지용 수계 바인더는 생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 수계 바인더는,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 리튬이차전지용 수계 바인더인 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 양극 활물질과 수소결합을 형성하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 도전재와 수소결합을 형성하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극 활물질은,

과리튬 산화물(Overlithiated layered oxide, OLO), 리튬니켈망간계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬인산망간계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물 및 리튬티타늄계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 도전재는,

천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노 튜브, 도전성 폴리머, 텐카 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중,

상기 리튬이차전지용 양극 활물질 90 중량% 내지 99 중량%를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 12

제5항에 있어서,

상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중,

상기 바인더 2 중량% 내지 8 중량%를 포함하는 것인,

리튬이차전지용 양극 슬러리.

청구항 13

금속 집전체; 및

상기 금속 집전체에 도포되는 제5항의 리튬이차전지용 양극 슬러리;를 포함하는,

리튬이차전지용 양극.

청구항 14

제13항의 리튬이차전지용 양극;

리튬 음극;

분리막; 및

비수성 전해질;을 포함하는,

비수성 전해질 리튬이차전지.

청구항 15

제14항에 있어서,

200회의 충방전 사이클 후 상기 리튬이차전지의 용량이 초기 용량의 90% 이상인 것인,

비수성 전해질 리튬이차전지.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 비수성 전해질 리튬이차전지를 5 ㎜의 곡률반경까지 100회 굽힘 테스트한 후 전지의 전기저항 변화가 5% 미만인 것인,

비수성 전해질 리튬이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 생체분자-셀룰로오스 수계 바인더를 포함하는 양극 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차전지는 전기화학 반응을 이용해 충전과 방전을 연속적으로 반복하여 반영구적으로 사용할 수 있는 화학 전지로서 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지 및 리튬 이차전지 등으로 구분된다. 이 중에서, 리튬 이차전지는 다른 전지들에 비하여 높은 전압 및 에너지 밀도 특성이 우수하여 이차전지 시장을 주도하고 있으며, 전해질의 종류에 따라 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 이차전지, 및 고체 전해질을 사용하는 리튬 이온 고분자 이차전지 등으로 구분될 수 있다.

[0003] 일반적으로 이차전지는 전극(양/음극), 전해질 및 분리막으로 구성되며, 전지의 구성요소 중 실질적으로 에너지와 연관이 있는 전극(양/음극)은 활물질, 도전재, 바인더 그리고 금속 집전체로 이루어져 있다. 이중에서도 바인더는 전극 구성물질들을 상호 결착시켜 전극구조를 유지시키는 중요한 물질이다.

[0004] 기존 바인더로 널리 쓰이는 Poly(vinylidene fluoride) (PVdF) 바인더는 1) 활물질과의 약한 결착특성(by Van der Waals force)을 가지고. 2) 전지 충/방전 시 발생하는 활물질 부피 팽창/수축을 견디기 어려우며, 3) 휘발성, 인화성 및 폭발성을 가지는 NMP 유기용매를 반드시 사용해야만 하며, 4) 전해질에 의해 팽윤되어 전지성능 열화 유발되는 문제점을 가지고, 5) 전지 작동 시 내부 온도상승에 의한 열화(Thermal degradation)가 발생하는 문제점이 있다.

[0005] 따라서, 상술한 PVdF 바인더의 한계 극복 및 보다 우수한 성능을 구현하기 위해 신규 수계 바인더 물질 개발이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 1) 활물질 및 도전재와 함께 균일한 혼합 슬러리 형성을 위한 분산성을 가지고, 2) 우수한 결착력을 가지며. 3) 유기 액체 전해질에 대한 내 산화성 및 전기화학적 산화/환원 안정성을 가지고. 4) 높은 비용 효율 및 친환경 공법을 가지며, 5) 기계적 물성이 우수한 수계 바인더를 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 상기 수계 바인더를 포함하는 리튬이차전지용 양극 슬러리를 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 상기 양극 슬러리를 포함하는 리튬이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 상기 리튬이차전지용 양극을 포함하는 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 수계 바인더는, 생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체;를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것이다.

[0012] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자는, DNA, RNA, ATP (아데노신 삼인산), ADP (아데노신 이인산) 및 AMP (아데노신 일인산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자-셀룰로오스 복합체 중, 상기 생체분자 : 상기 셀룰로오스 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1.5인 것일 수 있다.

[0014] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자-셀룰로오스 복합체는, 상기 생체분자 및 셀룰로오스가 단순 혼합되어 복합체가 형성된 것이거나, UV 주사를 통해 복합체가 형성된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리는, 리튬이차전지용 양극 활물질; 도전재; 리튬이차전지용 수계 바인더; 및 증류수;를 포함하고, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더는 생체분자 및 셀룰로오스가 복합

화된 생체분자-셀룰로오스 복합체를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것이다.

[0016] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 수계 바인더인 것일 수 있다.

[0017] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 양극 활물질과 수소결합을 형성하는 것일 수 있다.

[0018] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 도전재와 수소결합을 형성하는 것일 수 있다.

[0019] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질은, 과리튬 산화물(Overlithiated layered oxide, OLO), 리튬니켈망간계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬인산망간계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물 및 리튬티타늄계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 측면에 따르면, 상기 도전재는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노 튜브, 도전성 폴리머, 덴카 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 90 중량% 내지 99 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중, 상기 바인더 2 중량% 내지 8 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극은, 금속 집전체; 및 상기 금속 집전체에 도포되는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리;를 포함한다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 전해질 리튬이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극; 리튬 음극; 분리막; 및 비수성 전해질;을 포함한다.

[0025] 일 측면에 따르면, 200회의 충방전 사이클 후 상기 리튬이차전지의 용량이 초기 용량의 90% 이상인 것일 수 있다.

[0026] 일 측면에 따르면, 상기 비수성 전해질 리튬이차전지를 5 ㎜의 곡률반경까지 100회 굽힘 테스트한 후 전지의 전기저항 변화가 5% 미만인 것일 수 있다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 수계 바인더는, 주사슬에 인산기를 포함하는 생체분자를 포함함으로써, 1) 활물질 및 도전재와 함께 균일한 혼합 슬러리 형성을 위한 분산성을 가지고, 2) 우수한 결착력을 가지며. 3) 유기 액체 전해질에 대한 내 산화성 및 전기화학적 산화/환원 안정성을 가지고. 4) 높은 비용 효율 및 친환경 공법을 가지는 수계 바인더를 구현할 수 있다.

[0028] 또한, 생체분자와 셀룰로오스의 복합화를 통해 기계적 물성이 크게 향상된 수계 바인더를 구현할 수 있다.

[0029] 또한, 상기 수계 바인더를 리튬이차전지에 적용함으로써, 전지의 활물질 과 전해질 계면 부반응이 억제되고, 충방전 특성이 우수하며, 기계적 특성이 우수한 리튬이차전지를 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예 1에서 제조된 코인형 리튬이차전지의 충방전 사이클 횟수에 따른 전지 용량 변화를 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 코인형 리튬이차전지의 굽힘 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0032] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0033] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0034] 이하, 본 발명의 생체분자-셀룰로오스 수계 바인더를 포함하는 양극 슬러리 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 수계 바인더는, 생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체;를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것이다.

[0036] 본 발명에 따른 리튬이차전지용 생체분자-셀룰로오스 수계 바인더는, 주사슬에 인산기를 포함하는 생체분자를 포함함으로써, 1) 활물질 및 도전재와 함께 균일한 혼합 슬러리 형성을 위한 분산성을 가지고, 2) 우수한 결착력을 가지며. 3) 유기 액체 전해질에 대한 내 산화성 및 전기화학적 산화/환원 안정성을 가지고. 4) 높은 비용 효율 및 친환경 공법을 가지는 수계 바인더를 구현할 수 있다.

[0037] 또한, 생체분자와 셀룰로오스의 복합화를 통해 기계적 물성이 크게 향상된 수계 바인더를 구현할 수 있다.

[0038] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자는, DNA, RNA, ATP (아데노신 삼인산), ADP (아데노신 이인산) 및 AMP (아데노신 일인산)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 다만 이에 한정되지 않으며 ATP, ADP 외에 유사한 GDP 등의 뉴클레오타이드 류의 생체분자 및 인산기를 가지는 단백질을 적용할 수 있다.

[0039] 디옥시리보핵산 (DeoxyriboNucleic Acid, DNA), 리보핵산 (RiboNucleic Acid, RNA) 등 주사슬에 인산기를 포함하는 생체분자를 전극의 바인더로 적용할 경우, 수용액의 전극 슬러리를 구현하여 친환경 공법의 확보가 가능하며, 수소 결합 또는 생체분자 간의 상보적 결합에 의해 기존에 사용되는 PvDF 바인더 대비 높은 점착력을 가질 수 있다.

[0040] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자-셀룰로오스 복합체 중, 상기 생체분자 : 상기 셀룰로오스 중량비는 1 : 0.5 내지 1 : 1.5인 것일 수 있다. 바람직하게는 1 : 0.8 내지 1 : 1.2인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 : 1의 중량비인 것일 수 있다. 생체분자와 셀룰로오스의 복합체 형성을 통해 비약적으로 향상된 기계적 물성을 얻을 수 있으며, 이러한 생체분자-셀룰로오스 복합체를 적용한 리튬이차전지는 충/방전 시 발생하는 활물질 부피 팽창 및 외부 힘으로 인한 전극 구조 변형에 견디기 유리하다.

[0041] 일 측면에 따르면, 상기 생체분자-셀룰로오스 복합체는, 상기 생체분자 및 셀룰로오스가 단순 혼합되어 복합체가 형성된 것이거나, UV 주사를 통해 복합체가 형성된 것일 수 있다. 생체분자와 셀룰로오스는 단순 혼합 만으로도 복합화가 가능하며, UV 주사 방법을 통하여 결합력을 더욱 강화시킬 수 있다. 구체적으로 상기 UV 주사 방법은 특정 파장(~250 nm)으로 1 시간 내지 3 시간동안 수행하는 것일 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리는, 리튬이차전지용 양극 활물질; 도전재; 리튬이차전지용 수계 바인더; 및 증류수;를 포함하고, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더는 생체분자 및 셀룰로오스가 복합화된 생체분자-셀룰로오스 복합체를 포함하고, 상기 생체분자는 주사슬에 인산기를 포함하는 것이다.

[0043] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 수계 바인더인 것일 수 있다.

[0044] 디옥시리보핵산 (DeoxyriboNucleic Acid, DNA), 리보핵산 (RiboNucleic Acid, RNA) 등 주사슬에 인산기를 포함하는 생체분자와 셀룰로오스의 복합체인 생체분자-셀룰로오스 복합체를 전극의 바인더로 적용할 경우, 휘발성, 인화성 및 폭발성을 가지는 NMP 유기용매를 사용하지 않는 친환경적인 수용액의 전극 슬러리를 구현할 수 있다.

즉, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리는 NMP 유기용매 프리인 것일 수 있다.

[0045] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 양극 활물질과 수소결합을 형성하는 것일 수 있다.

[0046] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 수계 바인더의 생체분자 내 인산기가 상기 도전재와 수소결합을 형성하는 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따른 수계 바인더를 리튬이차전지용 양극 슬러리에 적용할 경우, 양극 활물질 및 도전재와 함께 균일한 혼합 슬러리를 형성할 수 있으며, 수소결합력에 의한 우수한 결착력을 구현할 수 있다. 또한, 생체분자 간의 상보적 결합에 의해 기존 PvDF 바인더 대비 높은 결착력을 가지는 수계 바인더를 구현할 수 있다.

[0048] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질은, 과리튬 산화물(Overlithiated layered oxide, OLO), 리튬니켈망간계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬인산망간계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물 및 리튬티타늄계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 과리튬 산화물(Overlithiated layered oxide, OLO)인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 리튬이차전지에 일반적으로 적용할 수 있는 양극 활물질이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0049] 일 측면에 따르면, 상기 도전재는, 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 탄소 나노 튜브, 도전성 폴리머, 덴카 블랙 및 그래핀으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는 카본블랙인 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 리튬이차전지에 일반적으로 적용할 수 있는 도전재라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0050] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중, 상기 리튬이차전지용 양극 활물질 90 중량% 내지 99 중량%를 포함하는 것일 수 있다.

[0051] 일 측면에 따르면, 상기 리튬이차전지용 양극 슬러리 중, 상기 바인더 2 중량% 내지 8 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 양극활물질 : 도전재 : 바인더 = 90 내지 96 (중량%) : 2 내지 8 (중량%) : 2 내지 8 (중량%)로 포함하는 것일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 양극활물질 : 도전재 : 바인더 = 92 (중량%): 4 (중량%): 4 (중량%)로 포함하는 것일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리가 상기 중량비를 만족함으로써, 양극 활물질 및 도전재가 바인더와 함께 균일한 혼합 슬러리 형성을 위한 분산성을 가질 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극은, 금속 집전체; 및 상기 금속 집전체에 도포되는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리;를 포함한다.

[0054] 일 측면에 따르면, 상기 금속 집전체는 구리, 니켈, 철, 크롬, 아연, 스테인레스스틸, 알루미늄 및 이들의 합금으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0055] 일 측면에 따르면, 상기 금속 집전체는 포일(foil), 메쉬(mesh), 또는 폼(foam) 형태의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극의 제조방법은, 금속 집전체에 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극 슬러리를 도포한 후, 100 ℃ 내지 150 ℃의 온도 조건에서 10 시간 내지 15 시간 건조하여 제조되는 것일 수 있다

[0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 전해질 리튬이차전지는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극; 리튬 음극; 분리막; 및 비수성 전해질;을 포함한다.

[0058] 비수성 전해질 리튬이차전지는 가역적으로 적어도 리튬 이온을 도핑/탈도핑시킬 수 있는 활성 물질을 각각 포함하는 양극 및 음극과 비수성 전해질로 구성된다. 비수성 전해질 리튬이차전지의 충전 반응은 리튬 이온이 캐소드의 전해액으로부터 방출되어 애노드 활성 물질 중으로 인터칼레이션(intercalation)됨에 의해 진행된다. 방전시, 반응은 충전 반응이 진행되는 것과 반대로 진행됨으로써, 리튬 이온이 캐소드로 인터칼레이션된다. 즉, 충전/방전은 캐소드로부터의 리튬 이온이 애노드 활성 물질로 그리고 애노드 활성 물질로부터 들어가고/나가는 반응이 반복적으로 일어나면서 반복된다.

[0059] 비수성 전해질 리튬이차전지는 높은 출력 또는 높은 에너지 밀도와 같은 장점을 가지고 있으나, 활물질과 전해질 계면 간의 다양한 부반응에 의해 충방전 수명이 짧은 문제점이 있다. 반면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이차전지용 양극을 포함하는 본 발명의 비수성 전해질 리튬이차전지는 바인더에 포함되는 생체분자의 기능성 작용기에 의해 활물질과 전해질 계면부반응이 억제되어, 뛰어난 충방전 특성을 구현할 수 있다.

[0060] 또한, 본 발명의 비수성 전해질 리튬이차전지에 적용되는 생체분자-셀룰로오스 복합체 바인더는 셀룰로오스로 인해 기계적 물성이 확보되어, 충방전 시 발생하는 활물질 부피 팽창 및 외부의 힘으로 인한 전극 구조 변형에 견디기 유리하다.

[0061] 일 측면에 따르면, 상기 리튬 음극 및 상기 분리막은 리튬이차전지에 일반적으로 적용할 수 있는 리튬 음극 및 분리막이라면 제한 없이 사용할 수 있다.

[0062] 일 측면에 따르면, 상기 비수성 전해질은 유기용매(EC:DMC = 1:1(v:v))에 $LiPF_6$ 의 농도가 1M이 되도록 용해하여 사용하는 것일 수 있다.

[0063] 일 측면에 따르면, 200회의 충방전 사이클 후 상기 리튬이차전지의 용량이 초기 용량의 90% 이상인 것일 수 있다.

[0064] 일 측면에 따르면, 상기 비수성 전해질 리튬이차전지를 5 ㎜의 곡률반경까지 100회 굽힘 테스트한 후 전지의 전기저항 변화가 5% 미만인 것일 수 있다. 즉, 외부의 힘으로 인해 전극 구조가 변형되지 않는 비수성 전해질 리튬이차전지를 구현할 수 있다.

[0065] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0066] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0067] <실시예: DNA-Cellulose 바인더를 포함하는 리튬이차전지>

[0068] OLO(overlithiated oxide) 양극 활물질을 사용하고 도전재로는 카본블랙, 바인더로는 DNA-Cellulose (1/1)(w/w) 복합체를 92:4:4의 중량비로 혼합하고 증류수를 용매로하여 양극 슬러리를 제조하였다.

[0069] 제조된 양극 슬러리를 알루미늄 호일에 도포하고, 120℃에서 12시간 건조하여 양극을 제조한 후 롤 프레스를 실시하였다.

[0070] 상대전극으로는 리튬 메탈을 사용하였으며, 분리막으로는 폴리에틸렌 (polyethylene, Tonen 20㎛)을 사용하였다.

[0071] 유기용매(EC:DMC = 1:1(v:v))에 $LiPF_6$ 의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0072] 상기와 같이 제조된 양극, 상대전극 및 분리막을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 상기 비수성 전해액을 주입하여 코인형 리튬이차전지를 제조하였다.

[0073] <비교예 1: PVdF 바인더를 포함하는 리튬이차전지>

[0074] 바인더로 PVdF를 사용하고 N-메틸 피롤리돈(NMP) 용매를 사용한 점을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 코인형 리튬이차전지를 제작하였다.

[0075] <비교예 2: DNA 바인더를 포함하는 리튬이차전지>

[0076] DNA-Cellulose 복합체 대신에 DNA 단독 바인더를 사용한 점을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 코인형 리튬이차전지를 제작하였다.

[0077] 실험예 1

[0078] 본 발명의 실시예 및 비교예 1을 통해 제조된 코인형 리튬이차전지를 충방전기를 이용하여 2.0 V 내지 4.7 V의 전압조건에서 1.0C(충전)/1.0C(방전)으로 하여 충방전 사이클을 측정하여 리튬이차전지의 전지 충방전 수명특성 평가하였다.

[0079] 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예 1에서 제조된 코인형 리튬이차전지의 충방전 사이클 횟수에 따른 전지 용량 변화를 나타낸 그래프이다.

[0080] 도 1을 참조하면, 비교예에 따라 제조된 리튬이차전지는 급격하게 용량 감소가 발생하는데 비해 실시예에 따라

제조된 리튬이차전지는 200회 이상의 충방전 사이클 후에도 용량이 감소하지 않는 것(초기용량 대비 90 % 이상)을 알 수 있다. 즉, 생체분자 바인더를 적용한 전지는 PVdF 바인더를 적용한 전지보다 우수한 수명특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0081] 실험예 2

[0082] 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2를 통해 제조된 코인형 리튬이차전지를 이용하여 굽힘 테스트를 진행하였다. 굽힘 테스트 시 굽힘 반경은 5 mm로 진행하고 굽힘 속도는 20 mm/min으로 진행하였다.

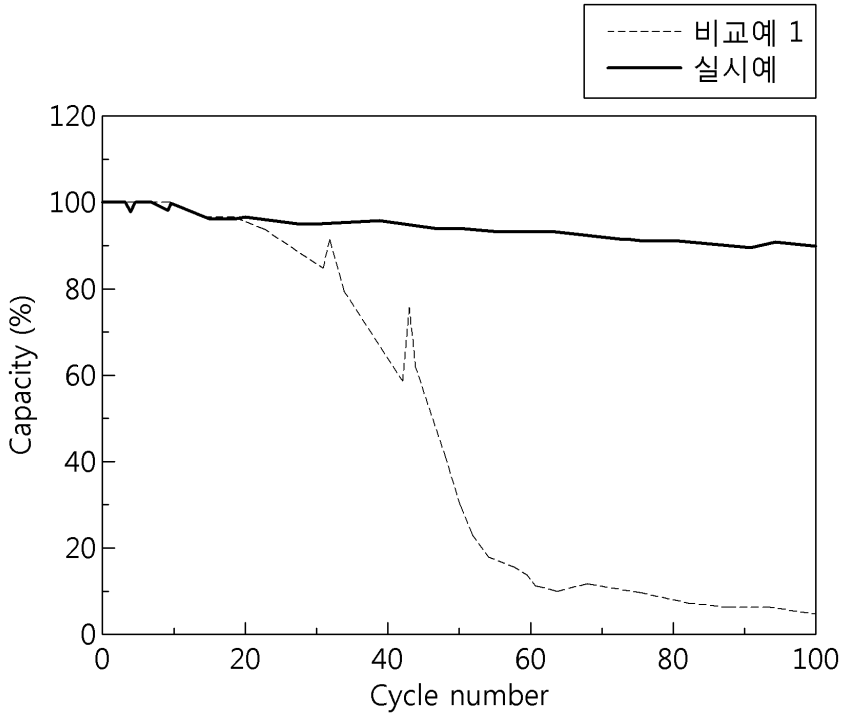
[0083] 도 2는 본 발명의 실시예, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 코인형 리튬이차전지의 굽힘 테스트 결과를 나타낸 그래프이다.

[0084] 도 2를 참조하면, PVdF 바인더를 적용한 비교예 1 및 DNA 단독 바인더를 적용한 비교예 2의 전지와 비교하여 DNA-Cellulose 바인더를 적용한 실시예의 전지는 굽힘 횟수와 상관없이 전기저항 변화가 거의 없는 것(1 % 미만)을 알 수 있다. 이는 DNA-Cellulose 바인더의 우수한 결착력과 기계적 물성으로 인한 결과로서, 생체분자-셀룰로오스 복합체 바인더를 적용한 본 발명의 비수성 전해질 리튬이차전지는 충방전 시 발생하는 활물질 부피 팽창 및 외부의 힘으로 인해 전극 구조가 변형되지 않음을 의미한다.

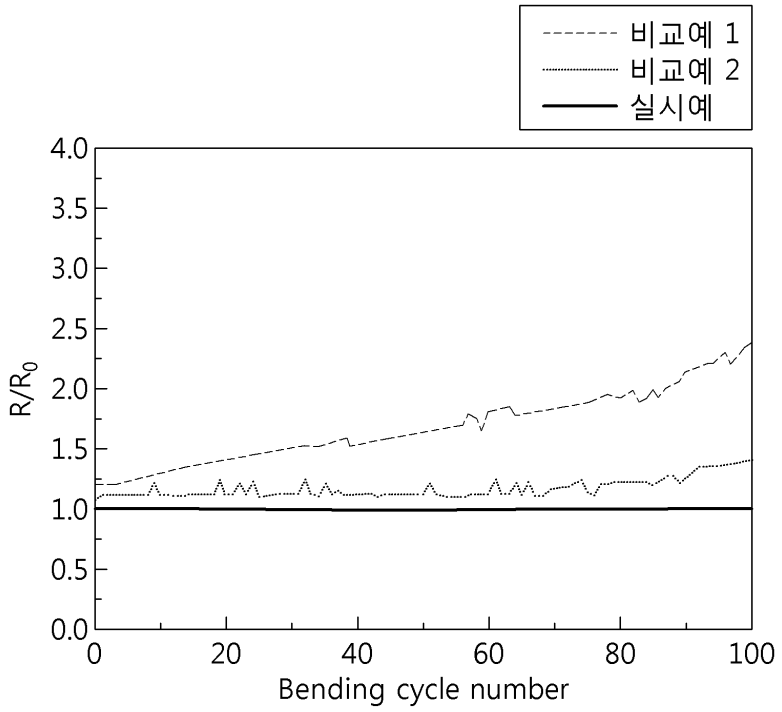
[0085] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



도면2


비교예 1
비교예 2
실시예
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
R/R0
0
20
40
60
80
100
Bending cycle number