



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047273
 (43) 공개일자 2020년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2019-0033143
 (22) 출원일자 2019년03월22일
 심사청구일자 없음
 (30) 우선권주장
 1020180127739 2018년10월24일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
 (72) 발명자
양지혜
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김장배
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
채종현
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
 (74) 대리인
김성호, 이명구

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극, 이의 제조방법, 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구연산; 및

카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상;을 포함하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상은 1 내지 2 중량%의 수용액 상태일 경우, 상온에서 점도가 1000 내지 3000cps인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 구연산; 및 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상;은 1:0.5 내지 1:15의 중량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상은 가열 시 구연산에 의해 가교되어, 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오스 또는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트를 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오스의 모듈러스는 16 내지 30GPa이며, 경도는 0.8 내지 2GPa이며,

상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트의 모듈러스는 20 내지 40GPa이며, 경도는 0.9 내지 3GPa인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 바인더는 추가로 고분자를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고분자는 리튬 이차전지용 바인더 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 바인더는 리튬 이차전지 음극용 바인더인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 바인더.

청구항 9

음극 활물질, 도전제 및 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 음극 활물질은 탄소계 물질, 실리콘, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 1종 이상을 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 음극 활물질은 Si, SiO_x(0<x<2), Si-Y 합금 및 Si-C 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님.)

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 음극 활물질층 총 중량에 대하여 음극 활물질 50 내지 90 중량%, 바인더 5 내지 20 중량% 및 도전재 5 내지 30 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극.

청구항 13

(a)음극 활물질, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하는 단계; 및

(b)음극 집전체 상에 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포 후 건조하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 (b)단계의 건조 온도는 50 내지 200℃인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 (b)단계의 건조에서 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 서로 가교되어, 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오즈 또는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트를 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오즈의 모듈러스는 16 내지 30GPa이며, 경도는 0.8 내지 2GPa이며,

상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트의 모듈러스는 20 내지 40GPa이며, 경도는 0.9 내지 3GPa인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법.

청구항 17

양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로,

상기 음극은 제9항 내지 제12항 중 어느 한 항의 음극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 바인더, 이를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지, 니켈 수소전지 및 그 외의 이차전지는 차량 탑재용 전원 또는 노트북 등의 휴대 단말기의 전원으로서 중요성이 높아지고 있다. 특히, 경량으로 고에너지 밀도를 얻을 수 있는 리튬 이차전지는 차량 탑재용 고출력 전원으로 이용될 수 있어서, 향후 지속적인 수요 증대가 전망되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극의 활물질로 사용하고, 양극과 음극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해질을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈

리에 따른 산화·환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.

[0004] 구체적으로, 리튬 이차전지에 있어서 음극 활물질로는 리튬의 삽입 및 탈리가 가능한 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본, 소프트 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔다. 상기 탄소 계열 중 흑연을 음극 활물질로 사용한 전지는 3.6V의 높은 방전 전압을 나타낼 뿐만 아니라, 리튬 이차전지의 에너지 밀도 면에서도 이점을 제공하며, 뛰어난 가역성으로 리튬 이차전지의 장수명을 보장하여 가장 널리 사용되고 있다. 그러나 흑연 활물질은 극판 제조시 흑연의 밀도(이론 밀도 2.2g/cc)가 낮아 극판의 단위 부피당 에너지 밀도 측면에서는 용량이 낮고, 높은 전압에서는 사용되는 유기 전해액과의 부반응이 일어나기 쉬워 가스 발생 및 이에 따른 용량 저하의 문제가 있었다.

[0005] 이같은 탄소계 음극 활물질의 문제점을 해결하기 위해, 흑연 대비 용량이 매우 높은 음극 활물질이 개발, 연구되고 있다. 그러나, 고용량의 음극소재는 충·방전시 극심한 부피 변화가 수반되며 이로 인해 입자의 쪼개짐이 발생하여 수명 특성이 불량하다는 단점이 있다. 구체적으로 리튬 이온과 합금 및 탈합금화가 가능한 음극 활물질은 최대 300%까지 부피팽창을 한다. 이와 같은 부피 팽창 및 수축시 음극 활물질은 물리적으로 심한 스트레스를 받게 되고 붕괴(pulverization)되어 버린다. 그 결과로 기존 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 층이 파괴되고 새로운 계면이 발생하면서 새로운 SEI층을 형성하게 된다. 이로 인해 지속적인 전해액 분해 및 리튬 이온의 소모가 발생하게 됨으로써 전지의 사이클 특성이 열화된다. 또한, 지속적인 충·방전시 음극 활물질의 부피 팽창 및 수축에 의해 도전구조가 파괴되어 전극의 내구성이 저하됨으로써 전지 수명이 열화된다.

[0006] 이를 해결하기 위해 음극 활물질의 부피팽창을 완충시킬 수 있는 선형 고분자가 바인더로 사용되었으나, 음극 활물질의 부피팽창을 견딜 만큼의 기계적 강도가 크지 않아 리튬 이차전지의 용량 유지율 확보가 어려운 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2013-0111387호
- (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제10-2010-0118808호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상술한 바와 같이, 리튬 이차전지용 전지는 충·방전시 상기 음극 활물질의 부피 팽창으로 인하여 전지 수명이 열화되는 문제점이 있다. 이에 본 발명자들은 음극 활물질의 부피 팽창을 완화시킬 수 있는 기계적 강도가 우수한 리튬 이차전지용 바인더를 개발하고자 하였다.

[0009] 따라서, 본 발명은 기계적 강도가 우수한 리튬 이차전지용 바인더를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 바인더를 포함하는, 내구성이 우수한 리튬 이차전지용 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 리튬 이차전지용 음극을 포함하는, 전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수한 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0014] 본 발명은 구연산; 및

[0015] 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상;을 포함하는 리튬 이차전지용 바인더를 제공한다.

[0016] 또한, 본 발명은 음극 활물질, 도전재 및 상기 본 발명의 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 리튬 이

차전지용 음극을 제공한다.

- [0017] 또한, 본 발명은 (a)음극 활물질, 상기 본 발명의 바인더 및 도전제를 포함하는 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하는 단계; 및
- [0018] (b)음극 집전체 상에 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포 후 건조하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공한다.
- [0019] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로,
- [0020] 상기 음극은 상기 본 발명의 음극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 리튬 이차전지용 바인더는 가교된 네트워크 구조를 가져 기계적 강도가 우수한 효과를 지니고 있다.
- [0022] 그에 따라 본 발명의 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 음극은 내구성이 우수하며, 이를 포함하는 리튬 이차전지는 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수한 효과를 지니고 있다.

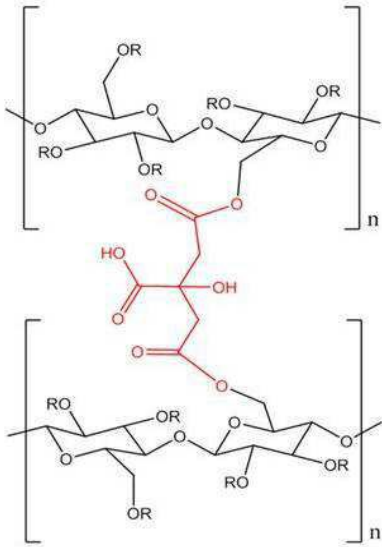
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 보다 자세히 설명한다.
- [0025] 일반적으로 리튬 이차 전지의 음극 활물질, 그 중에서도 실리콘계 음극 활물질의 경우 리튬과의 반응에 의해 극심한 부피 변화를 일으키고, 이에 따라 전극내 전기 전도 네트워크의 상실 및 활물질의 미분쇄(crumbling)에 의한 용량 감소가 발생하게 된다. 따라서, 통상적으로 음극 제조시 사용되는 폴리비닐리덴플루오라이드, 스티렌부타디엔 고무 등의 바인더는 상기와 같은 음극 활물질의 물리적인 부피 변화를 견딜 수 없다.
- [0027] 이에, 본 발명에서는 기계적 강도가 높은 바인더를 제공함으로써 리튬 이차전지용 음극에서 음극 활물질의 부피 변화를 억제하여 전극의 내구성을 향상시키고, 그에 따라 리튬 이차전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 향상시키고자 하였다.

리튬 이차전지용 바인더

- [0029] 리튬 이차전지용 바인더
- [0030] 본 발명은 구연산; 및
- [0031] 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상;을 포함하는 리튬 이차전지용 바인더에 관한 것이다.
- [0033] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈(carboxymethyl cellulose, CMC) 및 알지네이트(alginate, Alg)는 음극 활물질에 대한 바인더로 사용 가능한 고분자이며, 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트는 슬러리 상태에서 분산 안정성은 우수하지만 분자량이 낮아 기계적 강도가 낮은 단점이 있어, 음극 활물질의 부피 팽창을 견디지 못하는 문제가 있다.
- [0034] 본 발명에서 상기 구연산(citric acid)은 가교제 역할을 하며, 가열시 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성하여 기계적 강도가 우수한 리튬 이차전지용 바인더를 제공할 수 있다.
- [0035] 상기 가교는 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과 구연산의 축합 반응에 의해 화학적으로 결합한 것이며, 그에 따라 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오즈 또는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트가 형성될 수 있다.
- [0036] 예를 들어, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오즈는 하기 화학식 1의 구조를 가질 수 있다.

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 상기 R은 H 또는 CH_2COONa 이다.

[0041] 카르복시메틸셀룰로오즈의 모듈러스(modulus)는 약 15.5GPa이고, 경도(Hardness)는 약 0.73GPa이다. 그러나 상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 카르복시메틸셀룰로오즈의 모듈러스(modulus)는 16 내지 30GPa이며, 바람직하게는 16 내지 25GPa, 보다 바람직하게는 20 내지 25Pa일 수 있으며, 경도(Hardness)는 0.8 내지 2GPa, 바람직하게는 0.8 내지 1.5GPa, 보다 바람직하게는 1 내지 1.5GPa일 수 있다.

[0042] 또한, 알지네이트의 모듈러스(modulus)는 약 19.9GPa이고, 경도(Hardness)는 약 0.84GPa이다. 그러나 상기 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트의 모듈러스(modulus)는 20 내지 40GPa이며, 바람직하게는 20 내지 35GPa, 보다 바람직하게는 25 내지 35GPa일 수 있으며, 경도(Hardness)는 0.9 내지 3GPa, 바람직하게는 1 내지 2.5GPa, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5GPa일 수 있다.

[0043] 즉, 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성함에 따라, 카르복시메틸셀룰로오즈 또는 알지네이트를 단독으로 사용하였을 때 보다 증가된 모듈러스 및 경도를 가진다.

[0044] 또한, 상기 모듈러스 및 경도가 상기 범위이면 바인더의 기계적 강도가 우수하여 리튬 이차전지용 음극의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 그로 인하여 이를 포함하는 리튬 이차전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.

[0045] 또한, 상기 알지네이트는 카르복시메틸셀룰로오즈에 비하여 카르복실 그룹(carboxylic group)이 고분자 사슬 내에 균일하게 분포하고 있어 음극 활물질, 바람직하게는 실리콘(Si)의 표면에 보다 많이 존재할 수 있다. 따라서, 음극 활물질 주변에서의 리튬 이온(Li^+)의 이동을 원활하게 하고, 더욱 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있다.

[0046] 따라서, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트는 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오즈 보다 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있으며, 그에 따라 리튬 이차전지의 우수한 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

[0047] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상은 1 내지 2 중량%의 수용액 상태일 경우, 상온에서 점도가 1000 내지 3000cps 이며, 바람직하게는 1500 내지 2500cps 이다. 상기 점도가 1000cps 미만이면 음극 제조시 슬러리 상태인 음극 활물질층 형성용 조성물의 분산 안정성이 불량하여 조성물 내 음극 활물질 및 도전재의 침강이 빠르게 진행되어 슬러리의 경시 변화가 급격하게 진행될 수 있다. 또한, 상기 점도가 3000cps를 초과하면 음극 집전체 상에 음극 활물질층 형성용 조성물을 코팅하는 것이 어려울 수 있다.

- [0048] 상기 구연산은 기능성 작용기(functional group)를 다수 포함하고 있어, 가교제 역할 뿐만 아니라 수소 결합을 통해 음극의 계면을 안정화시킬 수 있어 리튬 이차전지의 쿨롱 효율을 증가시키는 역할도 수행할 수 있다.
- [0049] 상기 구연산; 및 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상;은 1:0.5 내지 1:15의 중량비, 바람직하게는 1:1 내지 1:10, 보다 바람직하게는 1:1 내지 1:5의 중량비로 포함되며, 가열시 구연산에 의해 가교되어 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 상기 1:0.5 내지 1:15의 중량비 범위에서 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상이 적절한 밀도로 가교될 수 있어 음극 활물질의 큰 부피 변화에 대한 완충작용을 할 수 있으며, 그에 따라 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 음극의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 증가시킬 수 있다.
- [0050] 본 발명의 상기 리튬 이차전지용 바인더는 리튬 이차전지의 음극용 바인더로 사용되는 것이며, 바람직하게는 실리콘계 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지의 음극에 사용되는 것이다.
- [0051] 또한, 본 발명의 상기 리튬 이차전지용 바인더는 추가로 고분자를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 고분자는 구체적으로 예를 들어, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA) 폴리아크릴산 금속염(Metal-PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 폴리아미드(PI), 키토산(Chitosan), 전분, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스 및 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0053] 또한, 상기 고분자는 바인더 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 80 내지 90 중량%로 포함될 수 있다.
- [0055] **리튬 이차전지용 음극**
- [0056] 또한, 본 발명은 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극에 관한 것으로,
- [0057] 상기 바인더는 상술한 본 발명의 리튬 이차전지용 바인더이다.
- [0059] 상기 음극 활물질은 탄소계 물질, 실리콘, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속 및 희토류 원소로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 또는 1종 이상을 포함하는 화합물일 수 있으며, 바람직하게는 실리콘 또는 실리콘을 포함하는 화합물일 수 있다.
- [0060] 상기 탄소계 물질은 예를 들어, 인조 흑연, 천연 흑연, 하드 카본, 소프트 카본 등을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 상기 실리콘을 포함하는 음극 활물질은 실리콘 또는 실리콘을 포함하는 화합물이라면 그 종류를 특별히 제한하는 것은 아니나, 바람직하게는 Si, SiO_x(0<x<2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합이며, Si은 아님.) 및 Si-C 복합체로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0062] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 총 중량에 대하여 50 내지 90 중량%, 바람직하게는 60 내지 80 중량%로 포함된다. 상기 음극 활물질이 50 중량% 미만으로 포함되면 에너지 밀도가 감소하여 고에너지 밀도의 전지를 제조할 수 없으며, 90 중량%를 초과하면 도전재 및 바인더의 함량이 감소하여 전기 전도성이 감소하고, 전극 활물질층과 집전체간의 접촉력이 감소할 수 있다.
- [0063] 상기 바인더는 상술한 본 발명의 리튬 이차전지용 바인더이다.
- [0064] 상기 바인더는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 5 내지 20 중량%, 바람직하게는 5 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 상기 바인더가 5 중량% 미만이면 음극의 물리적 성질이 저하되어 음극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 20 중량%를 초과하면 음극 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소하여 전지 용량이 감소할 수 있고,

음극의 전기 전도성이 저하될 수 있다.

- [0065] 또한, 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 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, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 도전재는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 15 내지 25 중량%로 포함될 수 있다. 상기 도전재가 10 중량% 미만으로 포함되면 음극의 전기 전도성이 낮아진다. 30 중량%를 초과하면 실리콘계 음극 활물질과 바인더의 비율이 상대적으로 감소하여 전지 용량이 감소하며, 음극 활물질층 유지를 위하여 바인더의 함량을 증가시켜야 하기 때문에 음극 활물질의 함량이 감소하여 고에너지 밀도의 전지를 제조할 수 없다.
- [0067] 본 발명의 리튬 이차전지용 음극은 음극 활물질층에 상술한 본 발명의 바인더를 포함한다. 상기 바인더는 상술한 바와 같이 기계적 강도가 우수하여 리튬 이차전지의 충·방전시 발생하는 음극 활물질의 부피 팽창을 방지할 수 있다.
- [0068] 따라서, 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차전지용 음극은 내구성 향상의 효과를 얻을 수 있다.
- [0069] 또한, 상기 구연산은 기능성 작용기(functional group)를 다수 포함하고 있어, 음극 활물질과 수소 결합을 통해 음극의 계면을 안정화시킬 수 있어 리튬 이차전지의 쿨롱 효율을 증가시키는 효과도 얻을 수 있다.
- [0071] **리튬 이차전지용 음극 제조방법**
- [0072] 또한, 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 제조방법에 관한 것으로,
- [0073] (a)음극 활물질, 바인더, 및 도전재를 포함하는 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하는 단계; 및
- [0074] (b)음극 집전체 상에 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포 후 건조하는 단계;를 포함하며,
- [0075] 상기 바인더는 상술한 본 발명의 리튬 이차전지용 바인더이다.
- [0077] 상기 (a)단계는 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하는 단계로, 상기 음극 활물질, 도전재 및 바인더는 상술한 바와 동일하다.
- [0078] 상기 음극 활물질층 형성용 조성물은 슬러리 상태로 제조되며, 슬러리 상태로 제조하기 위한 용매는 건조가 용이해야하며, 바인더를 잘 용해시킬 수 있되, 음극 활물질 및 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다.
- [0079] 본 발명에 따른 용매는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적용 가능하다.
- [0080] 상기 음극 활물질층 형성용 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.
- [0082] 상기 (b)단계는 음극 집전체 상에 상기 (a)단계에서 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포 후 건조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하는 단계이다.
- [0083] 상기 음극 집전체는 구체적으로 구리, 스테인리스스틸, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 스테인리스스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금이 사용될 수 있다. 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등이 사용될 수도 있다.

[0084] 상기 (a)단계에서 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 음극 집전체 상에 도포하며, 형성하고자 하는 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300 μm 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.

[0085] 이때 상기 슬러리 형태의 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스펀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating)방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.

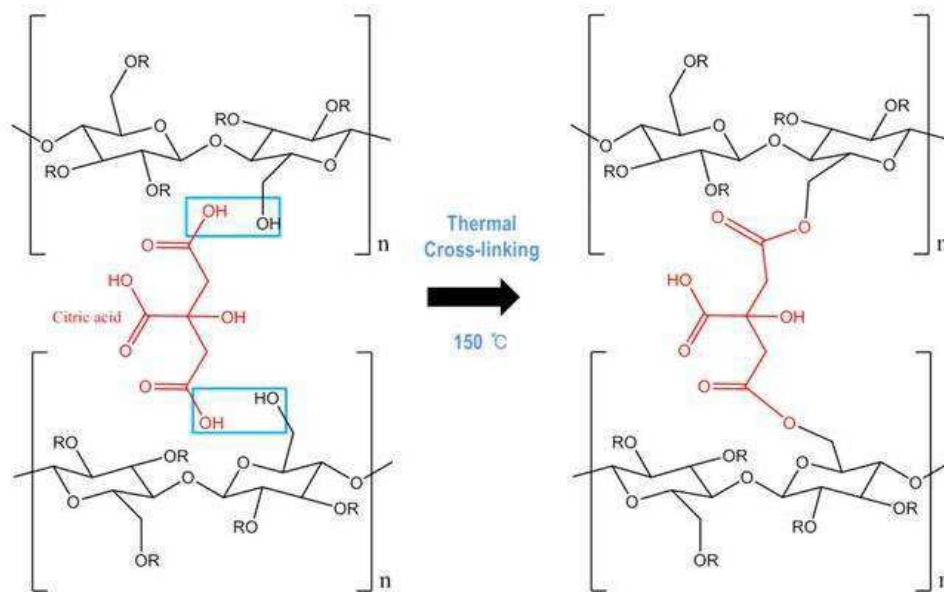
[0086] 도포 후 건조하여 최종적으로 음극 활물질층이 형성된 리튬 이차전지용 음극을 제조할 수 있다.

[0087] 상기 건조 과정에서 음극 활물질층 형성용 조성물의 바인더는 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성할 수 있다. 보다 구체적으로 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 서로 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스 또는 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트를 형성할 수 있다. 이 때 상기 건조 온도는 50 내지 200℃일 수 있다.

[0088] 상기 건조 온도가 50 내지 200℃이면 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 가교되어 기계적 강도가 우수한 바인더가 제조될 수 있다. 만약, 건조 온도가 50℃ 미만이면 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산과 가교 반응이 진행되지 않고, 전극이 충분히 건조되지 않아 전극 내 잔존하는 수분의 양이 증가하여 부반응을 초래할 수 있다. 또한, 200℃을 초과하면 고분자인 바인더가 열분해 되어 전극 내에서 바인더의 역할을 수행하지 못하여 전극 내구성이 저하될 수 있다.

[0089] 예를 들어, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스는 하기 반응식 1의 반응으로 형성될 수 있다.

[0090] [반응식 1]



[0091]
[0092] 상기 R은 H 또는 CH₂COONa이다.

[0094] 상기 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스의 모듈러스(modulus)는 16 내지 30GPa이며, 바람직하게는 16 내지 25GPa, 보다 바람직하게는 20 내지 25GPa일 수 있으며, 경도(Hardness)는 0.8 내지 2GPa, 바람직하게는 0.8 내지 1.5GPa 보다 바람직하게는 1 내지 1.5GPa일 수 있다.

[0095] 또한, 상기 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트의 모듈러스(modulus)는 20 내지 40GPa이며, 바람직하게는 20 내지 35GPa, 보다 바람직하게는 25 내지 35GPa일 수 있으며, 경도(Hardness)는 0.9 내지

3GPa, 바람직하게는 1 내지 2.5GPa, 보다 바람직하게는 1.5 내지 2.5GPa일 수 있다.

[0096] 반면, 카르복시메틸셀룰로오스의 모듈러스는 약 15.5GPa이고, 경도는 0.73GPa이며, 알지네이트의 모듈러스는 19.9 GPa이고, 경도는 0.84GPa이다.

[0097] 즉, 상기 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상이 구연산에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성함에 따라, 카르복시메틸셀룰로오스 또는 알지네이트를 단독으로 사용하였을 때 보다 증가된 모듈러스 및 경도를 가진다.

[0098] 또한, 상기 모듈러스 및 경도가 상기 범위이면 바인더의 기계적 강도가 우수하여 리튬 이차전지용 음극의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 그로 인하여 이를 포함하는 리튬 이차전지의 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 향상시킬 수 있다.

[0099] 또한, 상기 알지네이트는 카르복시메틸셀룰로오스에 비하여 카르복실 그룹(carboxylic group)이 고분자 사슬 내에 균일하게 분포하고 있어 음극 활물질, 바람직하게는 실리콘(Si)의 표면에 보다 많이 존재할 수 있다. 따라서, 음극 활물질 주변에서의 리튬 이온(Li⁺)의 이동을 원활하게 하고, 더욱 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있다.

[0100] 따라서, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트는 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스 보다 우수한 기계적 강도를 나타낼 수 있으며, 그에 따라 리튬 이차전지의 우수한 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 나타낼 수 있다.

[0102] **리튬 이차전지**

[0103] 또한, 본 발명은 양극; 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지로, 상기 음극은 상술한 상기 본 발명의 음극인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0104] 상기 리튬 이차전지의 양극, 분리막 및 전해액의 구성은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에서 공지된 바를 따른다.

[0105] 양극은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질을 포함한다.

[0106] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[0107] 양극 활물질층을 구성하는 양극 활물질은 당해 기술분야에서 이용 가능한 모든 양극 활물질이 사용 가능하다. 이러한 양극 활물질의 구체적인 예로서, 리튬 금속; LiCoO₂ 등의 리튬 코발트계 산화물; Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄(여기서, x는 0 내지 0.33임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간계 산화물; Li₂CuO₂ 등의 리튬 구리산화물; LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의バナ듐 산화물; LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M=Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x=0.01 내지 0.3임)으로 표현되는 리튬 니켈계 산화물; LiMn_{2-x}M_xO₂(여기서, M=Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x=0.01 내지 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈(여기서, M=Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; Li(Ni_aCo_bMn_c)O₂(여기에서, 0<a<1, 0<b<1, 0<c<1, a+b+c=1)으로 표현되는 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물; 황 또는 디설파이드 화합물; LiFePO₄, LiMnPO₄, LiCoPO₄, LiNiPO₄ 등의 인산염; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0108] 이 때, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 이외에 바인더, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 도전제는 상기 리튬 이차전지용 음극에 상술한 내용과 동일하다.

[0109] 또한, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴, 폴리이미드(PI), 키토산(Chitosan), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM),

술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무 및 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0110] 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있는데, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0111] 상기 분리막은, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 및 폴리에틸렌 나프탈레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 이루어진 다공성 기재일 수 있다.
- [0112] 상기 리튬 이차전지의 전해액은 리튬염을 함유하는 비수계 전해액으로서 리튬염과 용매로 구성되어 있으며, 용매로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0113] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiSCN, LiC₄BO₈, LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂F)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂·2NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 이미드 등이 사용될 수 있다.
- [0114] 비수계 유기용매는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라하이드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아마이드, 디메틸포름아마이드, 디옥솔란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥솔란 유도체, 설포란, 메틸설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 프로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0115] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테인션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이차성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0116] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li₃N, LiI, Li₃Ni₂, Li₃N-LiI-LiOH, LiSiO₄, LiSiO₄-LiI-LiOH, Li₂SiS₃, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0117] 또한, 비수계 전해액에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 예시로는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올, 삼염화 알루미늄, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 프로펜 설통(PRS), 비닐렌 카보네이트(VC) 등을 들 수 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 그리고 상기 전지케이스는 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0119] 본 발명의 리튬 이차전지는 상술한 본 발명의 내구성이 우수한 음극을 포함한다. 따라서, 리튬 이차전지의 용량 유지율 향상 효과를 얻을 수 있다. 또한, 음극의 구연산이 실리콘계 음극 활물질의 실리콘과 수소 결합을 통해 음극 계면을 안정화시켜주어 쿨롱 효율 향상 효과도 기대할 수 있다.
- [0121] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0123] **<리튬 이차전지용 바인더 제조>**

[0124] **실시예 1.**

[0125] 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC, Daicel2200)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산(citric acid, CA)을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0126] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 9.81g 및 구연산 수용액 0.24g을 혼합하여 1500rpm으로 3분 동안 교반하여 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 제조하였으며, 카르복시메틸셀룰로오즈 및 구연산의 중량비는 9:1이었다.

[0128] **실시예 2.**

[0129] 알지네이트(alginate, alg)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산(citric acid, CA)을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0130] 상기 알지네이트 수용액 9.81g 및 구연산 수용액 0.24g을 혼합하여 1500rpm으로 3분 동안 교반하여 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 제조하였으며, 알지네이트 및 구연산의 중량비는 9:1이었다.

[0132] **비교예 1.**

[0133] 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC, Daicel2200)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액을 제조하여 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 제조하였다.

[0135] **비교예 2.**

[0136] 알지네이트(alginate, alg)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액을 제조하여 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 제조하였다.

[0138] **<리튬 이차전지용 음극 제조>**

[0139] **실시예 3.**

[0140] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC, Daicel2200)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산(citric acid, CA)을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0141] 도전재(KS6L) 1.6g 및 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 5.12g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0142] 그 후 상기 혼합액에 음극 활물질인 실리콘 5.6g 및 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 1.02g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0143] 그 후 상기 혼합액에 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 3.67g 및 구연산 수용액 0.24g을 첨가하여 1500rpm으로 3분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0144] 그 후 상기 혼합액에 리튬-폴리아크릴산 수용액 6.8g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 슬러리 상태의 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하였다.

[0145] 상기 조성물을 구리 집전체에 도포하여 70℃의 온도로 20분 동안 1차 건조하고, 150℃의 온도로 3시간 동안 2차 진공 건조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조하였다.

[0146] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈와 구연산은 9:1의 중량비를 가진다. 또한, 상기 카르복시메틸셀룰로오즈는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이며, 이는 리튬-폴리아크릴산과 15:85의 중량비를 가진다.

[0147] 전해액으로는 1M LiPF₆를 사용한 에틸렌카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트의 혼합 용매(EC/EMC, 3:7, 부피비)를 전해액으로 사용하였으며, 첨가제로 플루오로에틸렌 카보네이트 2 중량% 및 비닐렌 카보네이트 1.5 중량%를

사용하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0149] **실시예 4.**

[0150] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액, 카르복시메틸셀룰로오즈(Daice12200)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0151] 도전재(KS6L) 1.6g 및 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 5.12g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0152] 그 후 상기 혼합액에 음극 활물질인 실리콘 5.6g, 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 0.34g 및 구연산 수용액 1.2g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0153] 그 후 상기 혼합액에 리튬-폴리아크릴산 수용액 6.8g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 슬러리 상태의 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하였다.

[0154] 그 후의 과정은 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0155] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈와 구연산은 1:1의 중량비를 가진다. 또한, 상기 카르복시메틸셀룰로오즈는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이며, 이는 리튬-폴리아크릴산과 15:85의 중량비를 가진다.

[0157] **실시예 5.**

[0158] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액, 알지네이트(alginate, alg)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0159] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 대신에 알지네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 그 후의 과정은 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0160] 상기 알지네이트와 구연산은 9:1의 중량비를 가진다. 또한, 상기 알지네이트는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이며, 이는 리튬-폴리아크릴산과 15:85의 중량비를 가진다.

[0162] **실시예 6.**

[0163] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액, 알지네이트(alginate)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액 및 구연산을 5 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0164] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 대신에 알지네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 그 후의 과정은 상기 실시예 4와 동일하게 수행하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0165] 상기 알지네이트와 구연산은 1:1의 중량비를 가진다. 또한, 상기 알지네이트는 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이며, 이는 리튬-폴리아크릴산과 15:85의 중량비를 가진다.

[0167] **비교예 3.**

[0168] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액 및 카르복시메틸셀룰로오즈(Daice12200)를 1.1 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0169] 도전재(KS6L) 1.6g 및 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 5.12g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0170] 그 후 상기 혼합액에 음극 활물질인 실리콘 5.6g 및 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 1.02g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0171] 그 후 상기 혼합액에 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 4.77g을 첨가하여 1500rpm으로 3분 동안 교반하여 혼합하였다.

[0172] 그 후 상기 혼합액에 리튬-폴리아크릴산 수용액 6.8g을 첨가하여 1500rpm으로 5분 동안 교반하여 슬러리 상태의 음극 활물질층 형성용 조성물을 제조하였다.

[0173] 그 후의 과정은 상기 실시예 3과 동일하게 수행하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0175] **비교예 4.**

[0176] 바인더로 리튬-폴리아크릴산(Li-PAA, 분자량 25만)을 10 중량%로 포함하는 수용액, 알지네이트(alginate)를 701.1 중량%로 포함하는 수용액을 각각 제조하였다.

[0177] 상기 카르복시메틸셀룰로오즈 수용액 대신에 알지네이트 수용액을 사용한 것을 제외하고는 그 후의 과정은 상기 비교예 3과 동일하게 수행하여 반쪽 전지(coin half cell)인 음극을 제조하였다.

[0179] **실험예 1. 리튬 이차전지용 바인더의 기계적 강도 평가**

[0180] 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 이용하여 바인더의 기계적 강도를 측정하였다.

[0181] 구체적으로, 20 μm 두께의 구리 호일에 상기 실시예 1 내지 2 및 비교예 1 내지 2의 리튬 이차전지용 바인더 수용액을 코팅하였다. 그 후, 70℃의 온도로 20분 동안 1차 건조하고, 150℃의 온도로 3시간 동안 2차 진공 건조한 후 nanoindenter로 바인더의 모듈러스 및 경도를 측정하였으며, 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0182] 이 때 실시예 1의 바인더는 카르복시메틸셀룰로오즈가 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이며, 실시예 2의 바인더는 알지네이트가 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태이다.

표 1

(단위 : GPa)

[0183]

	바인더 종류	모듈러스 (modulus)	경도 (Hardness)
비교예 1	CMC	15.5	0.73
실시예 1	CMC:CA(9:1)	16.8	0.85
비교예 2	Alg	19.9	0.84
실시예 2	Alg:CA(9:1)	20.5	1.1

[0185] 상기 결과에서, 카르복시메틸셀룰로오즈 또는 알지네이트를 단독으로 사용한 비교예 1 및 2 보다 구연산과 함께 사용하여 가교된 네트워크 형태를 형성한 바인더인 실시예 1 및 2의 바인더의 모듈러스 및 경도가 증가한 결과를 보였다.

[0186] 또한, 카르복시메틸셀룰로오즈를 사용한 실시예 1 보다 알지네이트를 사용한 실시예 2의 바인더의 모듈러스 및 경도가 우수한 결과를 보였다.

[0187] 이로부터, 본 발명의 리튬 이차전지용 바인더는 높은 모듈러스 및 경도를 가지는 것을 알 수 있으며, 그에 따라 기계적 강도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0188] 또한, 알지네이트는 카르복시메틸셀룰로오즈에 비하여 카르복실 그룹이 고분자 사슬 내에 균일하게 분포하고 있어, 구연산에 의해 가교된 네트워크 형태의 알지네이트의 모듈러스 및 경도가 우수한 것을 알 수 있다.

[0190] **실험예 2. 리튬 이차전지의 성능 평가**

[0191] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 음극의 초기 효율 평가, 용량 유지율 및 음극의 두께 증가율을 측정하였다.

[0193] **2-1. 초기 효율 평가**

[0194] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 음극을 0.1C/0.1C(0.005V, 0.005C cut-off/1.0V cut-off)로 3cycle 충·방전하여 초기 효율을 측정하였으며, 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0195]

	바인더 종류	로딩양 (mAh/cm ²)	Formation(0.1C 1 st cycle)		
			충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	초기효율(%)
실시예 3	CMC:CA(9:1)	4.3	4001	3037	75.9
실시예 4	CMC:CA(1:1)	4.7	4027	3088	76.7
실시예 5	Alg:CA(9:1)	4.2	4099	3229	78.8
실시예 6	Alg:CA(1:1)	5.4	4017	3222	80.2
비교예 3	CMC	5.5	4085	2878	70.5
비교예 4	Alg	4.3	3994	3045	76.2

[0197] 상기 표 2의 결과에서, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스를 바인더로 사용한 실시예 3 및 4의 음극은 카르복시메틸셀룰로오스를 단독으로 사용한 비교예 3의 음극 보다 초기 효율이 우수한 것을 확인하였다.

[0198] 또한, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트를 바인더로 사용한 실시예 5 및 6의 음극은 알지네이트를 단독으로 사용한 비교예 4의 음극 보다 초기 효율이 우수한 것을 확인하였다.

[0199] 따라서, 구연산 및 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 바인더는 가교로 인한 기계적 강도가 증가하고, 그로 인하여 전지의 초기 방전 용량을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 구연산의 함량이 높을수록 가교도가 높아져 바인더의 기계적 강도가 증가하므로, 높은 초기 효율을 나타낼 수 있으며, 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스 보다 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트가 높은 기계적 강도를 나타냄에 따라 초기 효율도 우수한 것을 알 수 있다.

[0201] **2-2. 용량 유지율 평가**

[0202] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 음극을 0.5C/0.5C(0.1V, 0.05C cut-off/0.6V cut-off)로 50cycle 충·방전하여 초기 효율을 측정하였으며, 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0204] **2-3. 음극의 두께 증가율 측정**

[0205] 상기 실시예 3 내지 6 및 비교예 3 내지 4에서 제조한 음극을 0.5C/0.5C(0.1V, 0.05C cut-off/0.6V cut-off)로 50cycle 충·방전하여 음극의 충전 상태 두께를 측정하였고, 음극의 두께 증가율을 하기 수학적 식 1로부터 구하였으며, 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[0206] [수학적 식 1]

[0207] 두께 증가율(%)=[(50cycle 충·방전 후 만충(SOC100) 상태 두께-초기 두께)/(초기 두께)] x 100

표 3

[0209]

	바인더 종류	로딩양 (mAh/cm ²)	0.3C/0.3C cycle			두께 증가율(%)
			1cycle 방전용량 (mAh/g)	50cycle 방전용량 (mAh/g)	용량 유지율(%)	
실시예 3	CMC:CA(9:1)	4.3	1655	714	43.1	210

실시예 4	CMC:CA(1:1)	4.7	1662	758	45.6	202
실시예 5	Alg:CA(9:1)	4.2	1896	895	47.2	201
실시예 6	Alg:CA(1:1)	5.4	1955	994	50.9	176
비교예 3	CMC	5.5	1493	593	39.7	272
비교예 4	Alg	4.3	1759	802	45.6	246

- [0211] 상기 표 3의 결과에서, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스를 바인더로 사용한 실시예 3 및 4의 음극은 카르복시메틸셀룰로오스를 단독으로 사용한 비교예 3의 음극 보다 용량 유지율이 우수한 것을 확인하였다.
- [0212] 또한, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트를 바인더로 사용한 실시예 5 및 6의 음극은 알지네이트를 단독으로 사용한 비교예 4의 음극 보다 용량 유지율이 우수한 것을 확인하였다.
- [0213] 또한, 두께 증가율에 있어서, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스를 바인더로 사용한 실시예 3 및 4의 음극과 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트를 바인더로 사용한 실시예 5 및 6의 음극은 카르복시메틸셀룰로오스를 단독으로 사용한 비교예 3의 음극 및 알지네이트를 단독으로 사용한 비교예 4의 음극 보다 두께 증가율이 낮은 것을 확인하였으며, 구연산의 함량이 높을수록 두께 증가율이 감소하며, 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 알지네이트의 두께 증가율이 구연산에 의해 가교되어 네트워크 형태를 가진 카르복시메틸셀룰로오스의 두께 증가율 보다 낮은 결과를 확인하였다.
- [0214] 따라서, 구연산 및 카르복시메틸셀룰로오스 및 알지네이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 리튬 이차전지용 바인더는 가교로 인한 기계적 강도가 증가하고, 그로 인하여 음극의 두께 증가율 감소 및 전지의 용량 유지율을 증가시킬 수 있다는 것을 알 수 있으며, 카르복시메틸셀룰로오스 보다 알지네이트에서 그 효과가 더욱 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다.