



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0149042
(43) 공개일자 2016년12월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0086010
(22) 출원일자 2015년06월17일
심사청구일자 2015년06월17일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
박수진
울산 남구 팔등로 85, 112동 2801호 (신정푸르지
오아파트)
양창덕
울산 울주군 범서읍 대리로 15-15, 702동 103호
(구영우미린2차아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

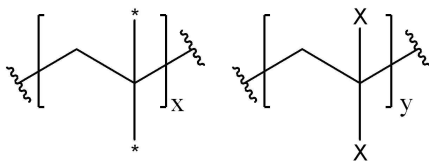
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 바인더, 상기 바인더를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조 방법, 및 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

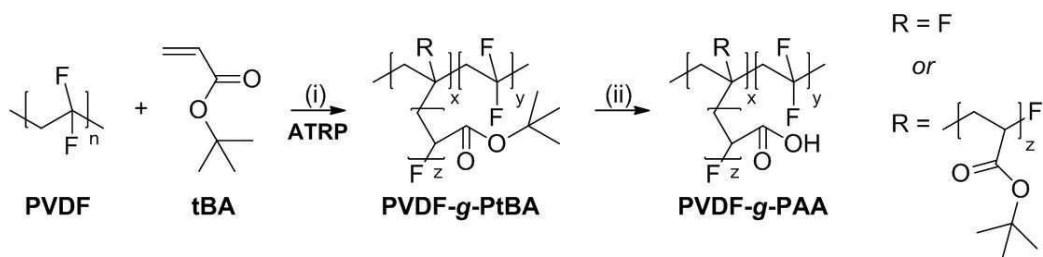
리튬 이차 전지용 바인더, 상기 바인더를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조 방법, 및 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 바인더는 하기 반복 단위 1 및 2를 포함하는 공중합체;를 포함하는 것이다.

[반복 단위 1] [반복 단위 2]



(상기 반복 단위 1 및 2는, 전술한 상세한 설명에 따른다.)

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

강효진

부산 사하구 다대로 109, 2동 508호

(72) 발명자

이정인

울산 남구 옥현로60번길 22, B동 204호 (무거동,
 신성원룸)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10046306

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 그린에너지 소재기술 개발센터 구축사업

연구과제명 고용량/고출력 리튬이차전지용 Li-rich계 양극소재(≥ 240 mAh/g) 및 카본 Free 음극소재($\geq 1,000$ mAh/g) 기술개발

기 여 율 1/1

주관기관 국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2014.06.01~2015.05.31

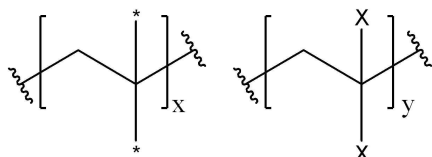
명세서

청구범위

청구항 1

하기 반복 단위 1 및 2를 포함하는 공중합체;를 포함하는,
리튬 이차 전지용 바인더.

[반복 단위 1] [반복 단위 2]



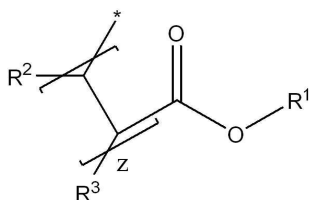
상기 반복 단위 1에서,

x는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,

* 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로겐 원소, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미하고,

상기 반복 단위 1 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는 치환기이고,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,

R² 및 R³는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,

z는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,

상기 반복 단위 2에서,

y는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,

X는 할로겐 원소 중 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반복 단위 2에서,

X는 F인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^1 은 터트-부틸(*tert*-butyl)기 또는 수소인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서,

R^2 는 수소인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 치환기의 함량은,

5 내지 95 몰%인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 치환기의 함량은,

5 내지 70 몰%인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 공중합체 내 반복 단위 2에 대한 반복 단위 1의 몰비는,

1 : 100 내지 100: 1인,

리튬 이차 전지용 바인더.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공중합체의 중량평균분자량은,
10,000 내지 10,000,000 g/몰인,
리튬 이차 전지용 바인더.

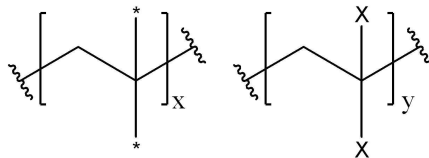
청구항 9

제1항에 있어서,
상기 공중합체는,
폴리비닐리덴플로라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF) 골격에 복수의 폴리올레핀(polyolefine)계 고분자가
그래프트(graft)된 형태인,
리튬 이차 전지용 바인더.

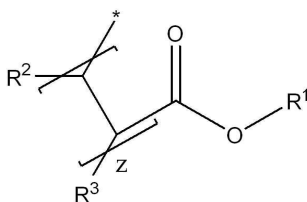
청구항 10

전극 집전체; 및
상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층;을 포함하고,
상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반
복 단위 3 및 4를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과
열가교된 것인,
리튬 이차 전지용 전극.

[반복 단위 3] [반복 단위 4]



상기 반복 단위 3에서,
 x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
* 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 2로
표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미하고,
상기 반복 단위 3 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이고,
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,
 R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,

z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
 상기 반복 단위 4에서,
 y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
 X 는 할로겐 원소 중 하나이다.

청구항 11

제10항에 있어서,
 상기 전극 활물질 층 내 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질에 대한 바인더의 중량비(바인더: 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질)는,
 1:3 내지 1:15인,
 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 12

제10항에 있어서,
 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은,
 실리콘(Si), 실리콘모노옥사이드(SiO), 금속산화물, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나인,
 리튬 이차 전지용 전극.

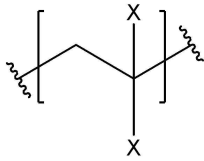
청구항 13

제18항에 있어서,
 상기 전극 활물질 층은,
 도전재를 더 포함하는 것인,
 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 14

하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자 및 아크릴기를 포함하는 단량체를 각각 준비하는 단계;
 상기 아크릴기를 포함하는 단량체를 하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 그래프트(graft)시켜, 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;
 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 상기 바인더를 포함하는 전극 활물질 조성물을 준비하는 단계;
 상기 전극 활물질 조성물을 집전체 상에 도포하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및
 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;를 포함하고,
 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;에 의해, 상기 제1 공중합체는 아세트아크릴기를 포함하는 제2 공중합체로 전환되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교되는 것인 전극의 제조 방법.

[반복 단위 5]



상기 반복 단위 5에서,

X는 할로겐 원소 중 하나이다.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;는,

상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계; 및

상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;를 포함하는 것인,

전극의 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;는,

10 내지 80 시간 동안 수행되는 것인,

전극의 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계;에서,

상기 혼합 용액 100 중량%에 대해,

아크릴기를 포함하는 단량체는 11.54 내지 34.63 중량% 포함되고, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자는 1.92 내지 5.76 중량% 포함되고, 상기 촉매는 0.019 내지 0.057 중량% 포함되고, 상기 리간드는 0.08 내지 0.24 중량% 포함되고, 및 상기 용매는 잔부로 포함되는 것인,

리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계;에서,

상기 혼합 용액 내 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 대한 상기 아크릴기를 포함하는 단량체의 중량비(상

기 아크릴기를 포함하는 단량체: 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자)는,
5:95 내지 95:5인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 19

제11항에 있어서,
상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계;에서,
상기 혼합 용액 내 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 대한 상기 아크릴기를 포함하는 단량체의 중량비(상기 아크릴기를 포함하는 단량체: 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자)는,
5:95 내지 70:30인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 20

제15항에 있어서,
상기 촉매는,
염화구리(Ⅰ) (Cu(Ⅰ)Cl) 및 염화브롬(Ⅰ) (Cu(Ⅰ)Br)을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 21

제15항에 있어서,
상기 리간드는,
1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

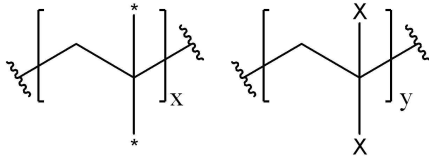
청구항 22

제15항에 있어서,
상기 용매는,
N-메틸피롤리돈 (N-methylpyrrolidone, NMP), 디메틸폼아마이드 (dimethylformamide, DMF) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 것인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

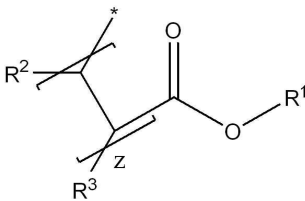
청구항 23

제14항에 있어서,
 상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;에서,
 상기 수득되는 제1 공중합체는,
 하기 반복 단위 6 및 7를 포함하는 공중합체;를 포함하는,
 전극의 제조 방법.

[반복 단위 6] [반복 단위 7]



상기 반복 단위 6에서,
 x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
 * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미하고,
 상기 반복 단위 6 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기이고,
 [화학식 3]



상기 화학식 3에서,
 R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고,
 R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,
 z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
 상기 반복 단위 7에서,
 y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
 X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

청구항 24

제14항에 있어서,
 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는,
 150 내지 280 °C의 온도 범위에서 수행되는 것인,
 리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 25

제14항에 있어서,
상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는,
0.5 내지 48 시간 동안 수행되는 것인,
리튬 이차 전지용 바인더의 제조 방법.

청구항 26

양극;

음극; 및

전해질;을 포함하고,

상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 전극 집전체, 및 상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층을 포함하고,

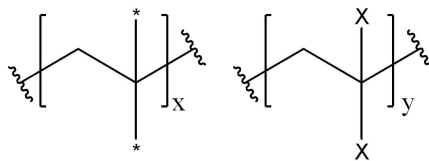
상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고,

상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교된 것인,

리튬 이차 전지.

[반복 단위 8]

[반복 단위 9]



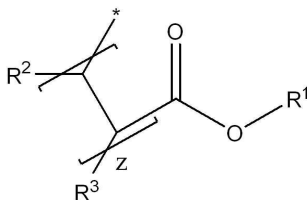
상기 반복 단위 8에서,

x는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,

* 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로겐 원소, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미하고,

상기 반복 단위 8 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,

R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고,

z는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,

상기 반복 단위 9에서,

y는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고,
X는 할로젠 원소 중 하나이다.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차 전지용 바인더, 상기 바인더를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조 방법, 및 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지의 구성 요소는, 전극 활물질, 바인더, 전해액 등이 있다. 그 중 바인더로는, 리튬과 반응하지 않으면서도, 전극 집전체에 전극 활물질을 안정적으로 고정시켜 줄 수 있는 고분자 물질이 주로 사용되며, 특히 폴리비닐리덴플로라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)가 상업적으로 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 상기 폴리비닐리덴플로라이드는, 전지의 충·방전 시 부피 팽창이 거의 발생되지 않는 전극 활물질(예를 들어, 천연 흑연 등의 탄소계 전극 활물질)과 함께 사용된다.

[0004] 한편, 최근 리튬 이차 전지 시장의 화두는 고용량화 및 고출력화에 있으며, 이에 부합하는 새로운 전극 활물질(예를 들어, 실리콘계 전극 활물질)이 개발되고 있는 바, 바인더 역시 새롭게 개발될 필요가 있다.

[0005] 구체적으로, 실리콘계 전극 활물질의 경우, 천연 흑연에 비해 10 배 이상의 높은 용량(약 4200 mAh/g)을 발현하는 장점을 가지지만, 충·방전을 거듭함에 따라 약 300 내지 400 배 이상의 부피 팽창이 발생하여 발현 용량이 점차 감소할 뿐만 아니라 전극 집전체와의 접촉 특성이 약해지는 단점을 가지고 있다.

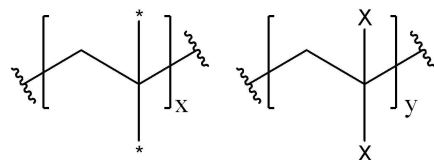
[0006] 따라서, 상기 폴리비닐리덴플로라이드를 대체하여, 특히 실리콘계 전극 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제하면서도 전극 집전체에 안정적으로 고정될 수 있는 바인더를 개발할 필요가 있으나, 아직까지도 효과적인 대체재는 개발되지 못한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 이에, 본 발명자들은 상기 폴리비닐리덴플로라이드의 대체재로서, 하기 반복 단위 1 및 2를 포함하는 공중합체;를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더를 제시하는 바이다. 또한, 상기 바인더를 포함하는 전극, 상기 전극의 제조 방법, 및 상기 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공할 수 있다.

[0008] [반복 단위 1] [반복 단위 2]



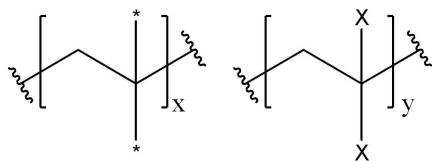
[0009]

[0010] (상기 반복 단위 1 및 2는, 후술되는 상세한 설명에 따른다.)

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 반복 단위 1 및 2를 포함하는 공중합체;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 바인더를 제공한다.

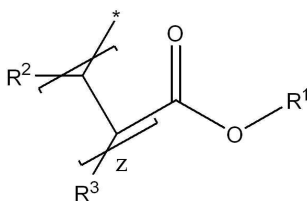
[0012] [반복 단위 1] [반복 단위 2]



[0013]

[0014] 상기 반복 단위 1에서, x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 치환기와 결합 위치를 의미하고, 상기 반복 단위 1 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는 치환기이고,

[0015] [화학식 1]



[0016]

[0017] 상기 화학식 1에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, 상기 반복 단위 2에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0018] 구체적으로, 상기 반복 단위 2에서, X 는 F일 수 있다,

[0019] 또한, 상기 화학식 1에서, R^1 은 터트-부틸(*tert*-butyl)기 또는 수소일 수 있다.

[0020] 이와 독립적으로, 상기 화학식 1에서, R^2 는 수소일 수 있다.

[0021] 한편, 상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 치환기의 함량은, 5 내지 95 몰%, 보다 구체적으로는 5 내지 70 몰%일 수 있다.

[0022] 상기 공중합체 내 반복 단위 2에 대한 반복 단위 1의 몰비는, 1:100 내지 100: 1일 수 있다.

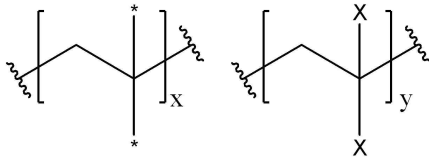
[0023] 상기 공중합체의 중량평균분자량(weight-average molecular weight, Mw)은, 10,000 내지 10,000,000 g/몰일 수 있다.

[0024] 상기 공중합체의 수평균분자량(number-average molecular weight, Mn)은, 10,000 내지 10,000,000 g/몰일 수 있다.

[0025] 보다 구체적으로, 상기 공중합체는, 폴리비닐리덴플로라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF) 골격에 복수의 폴리올레핀(polyolefine)계 고분자가 그래프트(graft)된 형태일 수 있다.

[0026] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층;을 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반복 단위 3 및 4를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교된 것인, 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0027] [반복 단위 3] [반복 단위 4]



[0028]

[0029]

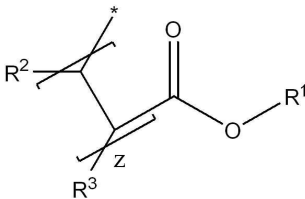
상기 반복 단위 3에서, x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미한다.

[0030]

상기 반복 단위 3 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이다.

[0031]

[화학식 2]



[0032]

[0033]

상기 화학식 2에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이다.

[0034]

상기 반복 단위 4에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0035]

이와 관련하여, 상기 전극 활물질 층 내 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질에 대한 바인더의 중량비(바인더: 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질)는, 1:3 내지 1:15일 수 있다.

[0036]

한편, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은, 실리콘(Si), 실리콘모노사이드(SiO), 금속산화물, 전이 금속, 희토류 원소 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0037]

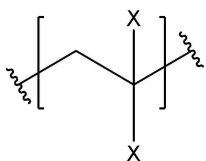
또한, 상기 전극 활물질 층은, 도전제를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0038]

본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자 및 아크릴기를 포함하는 단량체를 각각 준비하는 단계; 상기 아크릴기를 포함하는 단량체를 하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 그래프트(graft)시켜, 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계; 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 상기 바인더를 포함하는 전극 활물질 조성물을 준비하는 단계; 상기 전극 활물질 조성물을 집전체 상에 도포하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;에 의해, 상기 제1 공중합체는 아세트아크릴기를 포함하는 제2 공중합체로 전환되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교되는 것인 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0039]

[반복 단위 5]



[0040]

[0041]

상기 반복 단위 5에서, X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0042] 구체적으로, 상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;는, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 이때, 상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;는, 10 내지 80 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0044] 또한, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계;에서, 상기 혼합 용액 100 중량%에 대해, 아크릴기를 포함하는 단량체는 11.5 내지 34.63 중량% 포함되고, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자는 1.92 내지 5.76 중량% 포함되고, 상기 촉매는 0.019 내지 0.057 중량% 포함되고, 상기 리간드는 0.08 내지 0.24 중량% 포함되고, 및 상기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0045] 이와 독립적으로, 상기 혼합 용액 내 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 대한 상기 아크릴기를 포함하는 단량체의 중량비(상기 아크릴기를 포함하는 단량체: 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자)는, 5:95 내지 95:5, 보다 구체적으로는 5:95 내지 70:30일 수 있다.

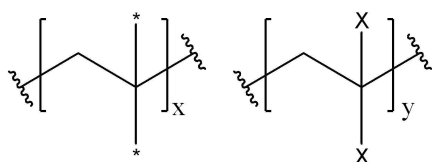
[0046] 한편, 상기 촉매는, 염화구리(I) (Cu(I)Cl) 및 염화브롬(I) (Cu(I)Br) 을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0047] 상기 리간드는, 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, Bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''-펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''-pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA) 를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0048] 상기 용매는, N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP), 디메틸폼아마이드(dimethylformamide, DMF) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0049] 상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;에서, 상기 수득되는 제1 공중합체는, 상기 반복 단위 6 및 7를 포함하는 공중합체;를 포함할 수 있다.

[0050] [반복 단위 6] [반복 단위 7]

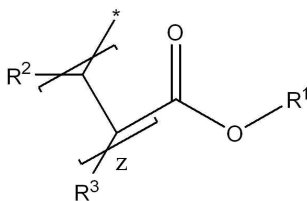


[0051]

[0052] 상기 반복 단위 6에서, x는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미한다.

[0053] 상기 반복 단위 6 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기이다.

[0054] [화학식 3]



[0055]

[0056] 상기 화학식 3에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고, R² 및 R³는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이다.

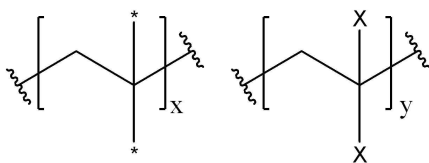
[0057] 상기 반복 단위 7에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로겐 원소 중 하나이다.

[0058] 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는, 150 내지 280 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

[0059] 이와 독립적으로, 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는, 0.5 내지 48 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0060] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 전극 집전체, 및 상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층을 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교된 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0061] [반복 단위 8] [반복 단위 9]

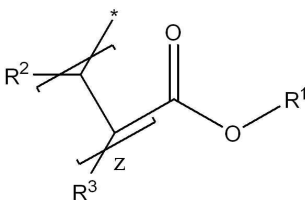


[0062]

[0063] 상기 반복 단위 8에서, x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로겐 원소, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미한다.

[0064] 상기 반복 단위 8 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이다,

[0065] [화학식 4]



[0066]

[0067] 상기 화학식 4에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이다.

[0068] 상기 반복 단위 9에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로겐 원소 중 하나이다.

발명의 효과

[0069] 본 발명의 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 바인더는, 전극 활물질의 표면에 강하게 결합될 수 있는 바, 상기 전극 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제시켜주며, 부가적으로는 전해액과의 부반응을 방지할 수 있다.

[0070] 본 발명의 다른 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 전극은, 상기 리튬 이차 전지용 바인더가 전극 활물질과 열가교된 전극 활물질 층을 포함함으로써, 상기 전극 활물질이 전극 집전체에 안정적으로 고정될 수 있다.

[0071] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법은, 비교적 단순한 고분자 합성 방법 및 열가교 방법을 통해, 상기 전극을 양산할 수 있는 방법이다.

[0072] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서 제공되는 리튬 이차 전지는, 상기 바인더를 전극에 포함함으로써, 초기 용량, 수명 특성, 고율 특성 등 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0073] 도 1은, 본 발명의 실시예 1에 따라 리튬 이차 전지용 바인더가 제조되는 과정을 화학 반응식으로 표현한 것이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 각 리튬 이차 전지용 바인더에 대한 ^1H NMR 분석 결과이다.
- 도 4은, 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 각 리튬 이차 전지용 바인더에 대한 TGA 분석 결과이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각 리튬 이차 전지의 1 회 충방전 시 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각 리튬 이차 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에 따른 각 리튬 이차 전지의 1 회 충방전 시 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 3 및 비교예 3에 따른 각 리튬 이차 전지의 충방전 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 9는, 본 발명의 실시예 2 및 비교예 2에 따른 각 리튬 이차 전지의 율별 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0074] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0075] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 화합물 중 적어도 하나의 수소가 C1 내지 C30 알킬기; C2 내지 C30 알케닐기, C2 내지 C30 알키닐기, C1 내지 C10 알킬실릴기; C3 내지 C30 시클로알킬기; C6 내지 C30 아릴기; C1 내지 C30 헤테로아릴기; C1 내지 C10 알콕시기; 실란기; 알킬실란기; 알콕시실란기; 아민기; 알킬아민기; 아릴아민기; 또는 할로겐기로 치환된 것을 의미한다.
- [0076] 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 원자를 의미한다.
- [0077] 본 명세서에서 "알킬(alkyl)기"란 별도의 정의가 없는 한, 어떠한 알케닐(alkenyl)기나 알키닐(alkynyl)기를 포함하고 있지 않은 "포화 알킬(saturated alkyl)기"; 또는 적어도 하나의 알케닐기 또는 알키닐기를 포함하고 있는 "불포화 알킬(unsaturated alkyl)기"를 모두 포함하는 것을 의미한다. 상기 "알케닐기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미하며, "알킨기"는 적어도 두 개의 탄소원자가 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 이루고 있는 치환기를 의미한다. 상기 알킬기는 분지형, 직쇄형 또는 환형일 수 있다.
- [0078] 상기 알킬기는 C1 내지 C20의 알킬기 일 수 있으며, 구체적으로 C1 내지 C6인 저급 알킬기, C7 내지 C10인 중급 알킬기, C11 내지 C20의 고급 알킬기일 수 있다.
- [0079] 예를 들어, C1 내지 C4 알킬기는 알킬쇄에 1 내지 4 개의 탄소원자가 존재하는 것을 의미하며 이는 메틸, 에틸, 프로필, 이소-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 및 t-부틸로 이루어진 군에서 선택됨을 나타낸다.
- [0080] 전형적인 알킬기에는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, t-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 에테닐기, 프로페닐기, 부테닐기, 시클로프로필기, 시클로부틸기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기 등이 있다.
- [0081] "방향족기"는 환형인 치환기의 모든 원소가 p-오비탈을 가지고 있으며, 이들 p-오비탈이 공액(conjugation)을 형성하고 있는 치환기를 의미한다. 구체적인 예로 아릴기(aryl)와 헤테로아릴기가 있다.
- [0082] "아릴(aryl)기"는 단일고리 또는 융합고리, 즉, 탄소원자들의 인접한 쌍들을 나눠 가지는 복수의 고리 치환기를 포함한다.

[0083] "헤테로아릴(heteroaryl)기"는 아릴기 내에 N, O, S 및 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자가 포함되는 아릴기를 의미한다. 상기 헤테로아릴기가 융합고리인 경우, 각각의 고리마다 상기 헤테로 원자를 1 내지 3개 포함할 수 있다.

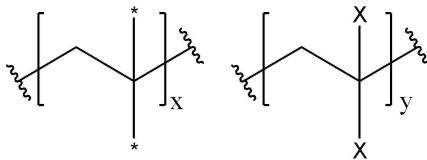
[0084] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, "공중합"이란 블록 공중합, 랜덤 공중합, 그래프트 공중합 또는 교호 공중합을 의미할 수 있고, "공중합체"란 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 그래프트 공중합체 또는 교호 공중합체를 의미할 수 있다.

[0085] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 혹은 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.

[0086] 리튬 이차 전지용 바인더

[0087] 본 발명의 일 구현예에서는, 하기 반복 단위 1 및 2를 포함하는 공중합체;를 포함하는, 리튬 이차 전지용 바인더를 제공한다.

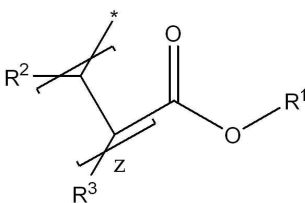
[0088] [반복 단위 1] [반복 단위 2]



[0089]

[0090] 상기 반복 단위 1에서, x는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 1로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미하고, 상기 반복 단위 1 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 1로 표시되는 치환기이고,

[0091] [화학식 1]



[0092]

[0093] 상기 화학식 1에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R² 및 R³는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, 상기 반복 단위 2에서, y는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0094] 이는, 상기 폴리비닐리덴플로라이드의 대체제로서, 전극 활물질(특히, 실리콘계 전극 활물질)의 부피 팽창을 효과적으로 억제하면서도, 상기 전극 활물질을 전극 집전체에 안정적으로 고정시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 바인더에 해당된다.

[0095] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지용 바인더는, 상기 반복 단위 1 및 2를 포함하면서, 상기 반복 단위 1 내 상기 화학식 1로 표시되는 치환기를 적어도 하나로 포함하는 것인 바, 상기 반복 단위 1 및 2는 기본적으로 리튬과의 반응성이 적은 고분자 골격을 제공해주며, 상기 화학식 1로 표시되는 치환기는 전극 활물질의 표면에 강하게 결합되어 상기 전극 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제시켜주며, 부가적으로는 전해액과의 부반응을 방지할 수 있다.

[0096] 이와 관련하여 후술하겠지만, 상기 리튬 이차 전지용 바인더는 비교적 단순한 고분자 합성 방법(예를 들어, 원

자 이동 라디칼 중합, Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)을 통해 합성될 수 있다. 나아가, 상기 리튬 이차 전지용 바인더를 전극 활물질과 열가교시켜 전극 활물질 층으로써 전극에 적용하면, 상기 열가교에 의한 결합력이 우수하며, 상기 전극 활물질은 전극 집전체에 안정적으로 고정될 수 있다.

[0097] 궁극적으로, 상기 리튬 이차 전지용 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지는, 초기 용량, 수명 특성, 고율 특성 등 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

[0098] 보다 구체적으로, 상기 반복 단위 2에서, X는 F일 수 있다.

[0099] 또한, 상기 화학식 1에서, R¹은 터트-부틸(*tert*-butyl)기 또는 수소일 수 있다.

[0100] 이와 독립적으로, 상기 화학식 1에서, R²는 수소일 수 있다.

[0101] 보다 더 구체적으로는, 상기 공중합체는, 폴리비닐리덴플로라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF) 골격에 복수의 폴리올레핀(polyolefine)계 고분자가 그래프트(graft)된 형태일 수 있다.

[0102] 한편, 상기 공중합체 내 상기 화학식 1로 표시되는 치환기의 함량은, 5 내지 95 몰%, 보다 구체적으로는 5 내지 70 몰%일 수 있다. 이러한 함량 범위를 만족할 때, 상기 화학식 1로 표시되는 치환기에 의해 전극 활물질의 표면에 효과적으로 결합될 수 있으며, 이에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[0103] 또한, 상기 5 내지 95 몰%, 보다 구체적으로는 5 내지 70 몰% 범위의 함량은, 후술되는 원자 이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)에 의해 달성될 수 있다.

[0104] 상기 공중합체 내 반복 단위 2에 대한 반복 단위 1의 몰비는, 1:100 내지 100: 1일 수 있다.

[0105] 상기 공중합체의 중량평균분자량(weight-average molecular weight, Mw)은, 10,000 내지 10,000,000 g/몰일 수 있다.

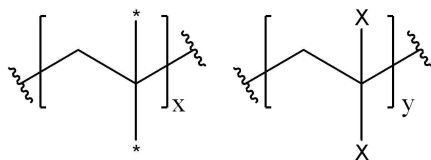
[0106] 상기 공중합체의 수평균분자량(number-average molecular weight, Mn)은, 10,000 내지 10,000,000 g/몰일 수 있다.

[0107] 상기 공중합체의 중량평균분자량 및 수평균분자량에 관한 각 범위 미만인 경우 물리적 성질에 영향을 미치며, 초과인 경우 용해도에 문제가 발생할 수 있다.

[0108] 리튬 이차 전지용 전극

[0109] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층;을 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반복 단위 3 및 4를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교된 것인, 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0110] [반복 단위 3] [반복 단위 4]

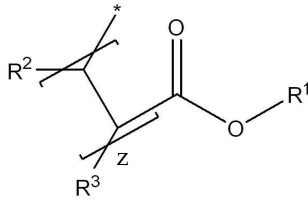


[0111]

[0112] 상기 반복 단위 3에서, x는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 2로 표시되는 치환기와 결합 위치를 의미한다.

[0113] 상기 반복 단위 3 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 2로 표시되는 치환기이다.

[0114] [화학식 2]



[0115]

[0116] 상기 화학식 2에서, R¹은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R² 및 R³는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z는 1≤z≤100,000 범위를 만족하는 값이다.

[0117] 상기 반복 단위 4에서, y는 1≤y≤100,000 범위를 만족하는 값이고, X는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0118] 이는, 상기 리튬 이차 전지용 바인더가 상기 전극 활물질과 열가교된 형태로 전극 활물질 층에 적용됨으로써, 상기 열가교에 의해 우수한 결합력이 발현되며, 상기 전극 활물질이 전극 집전체에 안정적으로 고정될 수 있는 리튬 이차 전지용 전극에 해당된다.

[0119] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지용 바인더는 전술한 것과 동일한 것일 수 있으며, 이 경우 상기 반복 단위 1은 상기 반복 단위 3과 동일하고, 상기 반복 단위 2는 상기 반복 단위 4와 동일하며, 상기 화학식 1은 상기 화학식 2와 동일한 것일 수 있다. 이하, 상기 리튬 이차 전지용 바인더에 관한 상세한 설명은 전술한 바와 같으므로, 생략하기로 한다.

[0120] 한편, 상기 전극 활물질 층 내 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질에 대한 바인더의 중량비(바인더: 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질)는, 1:3 내지 1:15일 수 있다.

[0121] 상기 중량비 범위를 만족하지 못하고, 상기 바인더가 차지하는 무게가 지나치게 많을 경우, 전극 무게 당 용량이 지나치게 감소할 수 있다.

[0122] 한편, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질은, 일반적으로 리튬 이차 전지에서 사용되는 전극 활물질이라면 특별히 한정되지는 않지만, 구체적인 예를 들어 실리콘(Si), 실리콘모노사이드 (SiO), 금속산화물, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0123] 특히, 상기 실리콘계 물질이 선택될 경우, 전술한 바와 같이, 상기 바인더 내 화학식 2로 표시되는 치환기가 상기 실리콘계 물질의 표면에 강하게 결합되어 그 부피 팽창을 효과적으로 억제시켜주며, 부가적으로는 전해액과의 부반응을 방지할 수 있다.

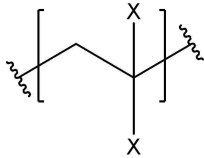
[0124] 또한, 상기 전극 활물질 층은, 도전재를 더 포함하는 것일 수 있다. 상기 도전재는 상기 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학 변화를 야기하지 않는 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0125] 이와 더불어, 상기 전극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0126] **리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법**

[0127] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자 및 아크릴기를 포함하는 단량체를 각각 준비하는 단계; 상기 아크릴기를 포함하는 단량체를 하기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 그래프트(graft)시켜, 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계; 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 상기 바인더를 포함하는 전극 활물질 조성물을 준비하는 단계; 상기 전극 활물질 조성물을 집전체 상에 도포하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;를 포함하고, 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;에 의해, 상기 제1 공중합체는 아세트아크릴기를 포함하는 제2 공중합체로 전환되어, 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교되는 것인 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0128] [반복 단위 5]



[0129]

[0130] 상기 반복 단위 5에서, X는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0131] 이는, 비교적 단순한 고분자 합성 방법 및 열가교 방법을 통해, 상기 전극을 양산할 수 있는 방법이다. 이와 관련하여, 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라 바인더가 제조되는 과정을 화학 반응식으로 표현한 것이다.

[0132] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지용 바인더는 원자 이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)을 통해 합성될 수 있고, 상기 리튬 이차 전지용 바인더를 전극 활물질과 열가교시켜 전극 활물질 층으로써 전극에 적용하면, 상기 열가교에 의한 결합력이 우수하며, 상기 전극 활물질은 전극 집전체에 안정적으로 고정될 수 있다.

[0133] 이때, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체란, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등의 치환기로 치환되거나 비치환된 아크릴기를 포함하는 단분자를 의미한다. 이와 관련하여, 후술되는 실시예에서는, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체로 폴리테르부틸 아크릴레이트 (poly(*tert*-butyl acrylate), PtBA)를 사용하였다.

[0134] 한편, 상기 아세트아크릴기를 포함하는 제2 공중합체란, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 치환 또는 비치환된 C6 내지 C30 아릴기 등의 치환기로 치환되거나 비치환된 아세트아크릴기를 포함하는 단분자를 의미한다.

[0135] 이하, 상기 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법에 대한, 각 단계를 구체적으로 설명한다.

[0136] 구체적으로, 상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 수득하는 단계;는, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계; 및 상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0137] 이는, 앞서 언급된 원자 이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP)에 의해, 상기 제1 공중합체를 포함하는 바인더를 합성하는 단계에 해당된다. 상기 원자 이동 라디칼 중합은, 리빙 중합 (Living polymerization)의 일종이다.

[0138] 이때, 상기 혼합 용액을 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 단계;는, 10 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 이는 10,000 내지 10,000,000 g/몰 범위의 중량평균분자량을 가진 고분자를 충분히 용해시킬 수 있는 온도 및 시간 범위를 의미한다.

[0139] 한편, 상기 아크릴기를 포함하는 단량체, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자, 촉매, 리간드, 및 용매의 혼합 용액을 준비하는 단계;는, 후술되는 실시예와 같이, 40 내지 80 °C에서 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자를 상기 용매에 용해시킨 뒤, 이를 실온으로 냉각시킨 다음 불활성 분위기에서 상기 아크릴기를 포함하는 단량체를 투입하고, 상기 촉매 및 상기 리간드를 첨가하여 상기 100 내지 120 °C의 온도 범위에서 교반하는 것일 수 있다.

[0140] 이때, 상기 촉매는, 염화구리(I) (Cu(I)Cl) 및 염화브롬(I) (Cu(I)Br)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

[0141] 상기 리간드는, 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,4,7,10,10-hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA), 2,2'-바이피리딜 (2,2'-bipyridyl, Bpy), 4,4'-디메틸-2,2'-디피리딜 (4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridyl, DMDP) 및 N,N,N',N'',N''' -펜타메틸디에틸렌트리아민 (N,N,N',N'',N''' -pentamethyldiethylenetriamine, PMDETA)를 포함하는 군에서 선택되는 적어도 하나일 수 있다.

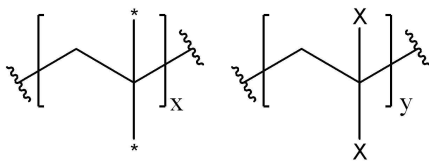
[0142] 상기 용매는, N -메틸피롤리돈 (N -methylpyrrolidone, NMP), 디메틸폼아마이드 (dimethylformamide, DMF) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택되는 것일 수 있다.

[0143] 한편, 상기 혼합 용액 100 중량%에 대해, 아크릴기를 포함하는 단량체는 11.54 내지 34.63 중량% 포함되고, 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자는 1.92 내지 5.76 중량% 포함되고, 상기 촉매는 0.019 내지 0.057 중량% 포함되고, 상기 리간드는 0.08 내지 0.24 중량% 포함되고, 및 상기 용매는 잔부로 포함되는 것일 수 있다.

[0144] 이와 독립적으로, 상기 혼합 용액 내 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 대한 상기 아크릴기를 포함하는 단량체의 중량비(상기 아크릴기를 포함하는 단량체: 상기 반복 단위 3을 포함하는 고분자)는, 5:95 내지 95:5, 보다 구체적으로는 5:95 내지 70:30일 수 있다.

[0145] 상기 혼합 용액의 조성, 특히 상기 혼합 용액 내 상기 반복 단위 5를 포함하는 고분자에 대한 상기 아크릴기를 포함하는 단량체의 중량비 범위를 모두 만족할 때, 하기 반복 단위 6 및 7를 포함하는 공중합체;를 포함하는 제 1 공중합체가 수득될 수 있다.

[0146] [반복 단위 6] [반복 단위 7]

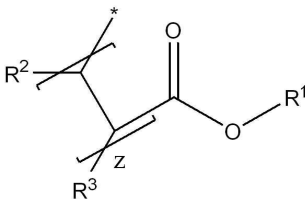


[0147]

[0148] 상기 반복 단위 6에서, x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기와 결합 위치를 의미한다.

[0149] 상기 반복 단위 6 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 3으로 표시되는 치환기이다.

[0150] [화학식 3]



[0151]

[0152] 상기 화학식 3에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이고, R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이다.

[0153] 상기 반복 단위 7에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0154] 구체적으로, 상기 반복 단위 1은 상기 반복 단위 6과 동일한 것일 수 있고, 상기 반복 단위 2는 상기 반복 단위 7과 동일한 것일 수 있으며, 상기 화학식 1 중에서도 R^1 이 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기인 경우 상기 화학식 3과 동일한 것일 수 있다.

[0155] 보다 구체적으로, 상기 R^1 이 터트-부틸(*tert*-butyl)기일 수 있고, 이 경우에는 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;에 의해 상기 터트-부틸(*tert*-butyl)기가 수산화기(-OH)로 전환될 수 있다.

[0156] 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는, 150 내지 280 °C의 온도 범위에서 수행되는 것일 수 있다.

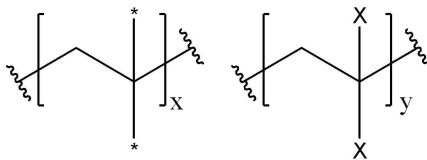
[0157] 이와 독립적으로, 상기 전극 활물질층을 열처리하는 단계;는, 0.5 내지 48 시간 동안 수행되는 것일 수 있다.

[0158] 상기 열처리가 수행되는 온도 범위 및 시간 범위는 각각, 상기 화학식 3에서 R^1 이 터트-부틸(*tert*-butyl)기일 경우 상기 터트-부틸(*tert*-butyl)기가 떨어져 나가면서 카복실(carboxyl)기가 형성되고, 열에 의해 상기 전극 활물질과 가교(cross-linking) 반응이 진행될 수 있는 범위이다.

[0159] 리튬 이차 전지

[0160] 본 발명의 또 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 및 전해질;을 포함하고, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 전극 집전체, 및 상기 전극 집전체 위에 위치하는 전극 활물질 층을 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 전극 활물질 층은, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 하기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하며, 상기 바인더가 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질과 열가교된 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0161] [반복 단위 8] [반복 단위 9]

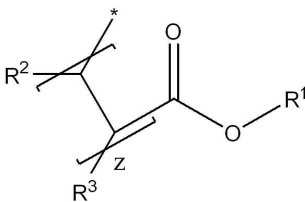


[0162]

[0163] 상기 반복 단위 8에서, x 는 $1 \leq x \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, * 표시는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 할로젠 원소, 또는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기와의 결합 위치를 의미한다.

[0164] 상기 반복 단위 8 내 * 표시 중 적어도 하나는, 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이다,

[0165] [화학식 4]



[0166]

[0167] 상기 화학식 4에서, R^1 은 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, R^2 및 R^3 는 서로 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기, 또는 수소이고, z 는 $1 \leq z \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이다.

[0168] 상기 반복 단위 9에서, y 는 $1 \leq y \leq 100,000$ 범위를 만족하는 값이고, X 는 할로젠 원소 중 하나이다.

[0169] 이는, 상기 리튬 이차 전지용 바인더를 전지 내 전극에 포함함으로써, 초기 용량, 수명 특성, 고율 특성 등 전기화학적 특성이 향상된 리튬 이차 전지에 해당된다.

[0170] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지용 바인더는 전술한 것과 동일한 것일 수 있으며, 이 경우 상기 반복 단위 1은 상기 반복 단위 8과 동일하고, 상기 반복 단위 2는 상기 반복 단위 9와 동일하며, 상기 화학식 1은 상기 화학식 4와 동일한 것일 수 있다. 이하, 상기 리튬 이차 전지용 바인더에 관한 상세한 설명은 전술한 바와 같으므로, 생략하기로 한다.

[0171] 상기 리튬 이차 전지는, 상기 양극 및 상기 음극 사이에, 세퍼레이터;를 더 포함하는 것일 수 있다.

- [0172] 상기 리튬 이차 전지는 사용하는 선퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 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, 최소한의 설명을 덧붙이기로 한다.
- [0173] 우선, 상기 음극은 집전체 및 상기 집전체 위에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 전술한 것 중 어느 하나의 음극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0174] 상기 음극 활물질 층은 또한 음극 바인더를 포함하며, 선택적으로 도전재를 더욱 포함할 수도 있다.
- [0175] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 음극 바인더로는, 전술한 것과 동일한, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체;를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더를 사용할 수 있다.
- [0176] 물론, 상기 음극 바인더로 비수용성 바인더, 수용성 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수도 있다. 다만, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하여야 한다.
- [0177] 상기 비수용성 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0178] 상기 수용성 바인더로는 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0179] 상기 음극 바인더로 수용성 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다. 이러한 증점제 사용 함량은 바인더 100 중량부에 대하여 0.1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [0180] 또한, 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0181] 이와 더불어, 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0182] 한편, 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0183] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{D}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$); $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{LiE}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{T}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$);

1.8, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiZrO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); LiFePO_4

- [0184] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.
- [0185] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용)으로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0186] 상기 양극 활물질 층은 또한 양극 바인더 및 도전제를 포함한다.
- [0187] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 상기 양극 바인더로는, 전술한 것과 동일한, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체;를 포함하는 리튬 이차 전지용 바인더를 사용할 수 있다.
- [0188] 물론, 상기 양극 바인더로 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 다만, 상기 양극 및 상기 음극 중 적어도 하나의 전극은, 상기 반복 단위 8 및 9를 포함하는 공중합체를 포함하여야 한다.
- [0189] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 1종 또는 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0190] 또한, 상기 전류 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0191] 상기 음극 및 상기 양극은 활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 전류 집전체에 도포하여 각각 제조할 수 있다. 이와 같은 전극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용으로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0192] 또 다른 한편, 상기 리튬 이차 전지는 비수계 전해질 이차 전지일 수 있고, 이 때의 비수 전해질은 비수성 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0193] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0194] 또한, 앞서 언급한 바와 같이, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

- [0195] 도 2는, 상기 리튬 이차 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지 (1)는 양극(3), 음극(2) 및 상기 양극(3)과 음극(2) 사이에 존재하는 세퍼레이터(4)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(5)와, 상기 전지 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 포함한다.
- [0196] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0197] **실시예 1: 리튬 이차 전지용 바인더(PVDF-*g*-PtBA 및 PVDF-*g*-PAA)의 제조**
- [0198] 도 1에 도시된 화학 반응식에 따라, 리빙 중합(living polymerization)의 일종인 원자 이동 라디칼 중합(Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) 방식을 통해 PVDF 및 PtBA의 그래프트 공중합체인 PVDF-*g*-PtBA를 제조하고, 이를 열처리하여 PVDF 및 PAA의 그래프트 공중합체인 PVDF-*g*-PAA를 수득하였다. 그 구체적인 제조 공정은 다음과 같다.
- [0199] **(1) 원료 물질의 준비**
- [0200] 우선, 골격을 제공하는 고분자으로는 상기 PVDF (구입처: Kureha)를 준비하고, 상기 그래프트(graft)시킬 단량체로는 터트-부틸 아크릴레이트(*tert*-butyl acrylate, tBA) (구입처: Sigma-Aldrich)를 사용하였다. 또한, ATRP 반응을 위한 촉매로는 염화구리(I) (Cu(I)Cl) (구입처: Alfa Aesar Chemical Company)를 준비하고, 리간드로는 1,4,7,10,10-헥사메틸트리에틸렌테트라아민 (1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylenetetramine, HMTETA) (구입처: Alfa Aesar Chemical Company)를 준비하고, 용매로는 *N*-메틸피롤리돈(*N*-methylpyrrolidone, NMP) (구입처: JUNSEI)를 준비하였다.
- [0201] **(2) 혼합 용액의 제조**
- [0202] 60 °C에서 상기 PVDF를 상기 용매(NMP)에 용해시킨 뒤, 이를 실온으로 냉각시킨 다음 아르곤(Ar) 기체 분위기에 서 상기 터트-부틸 아크릴레이트(tBA)를 투입하고, 상기 촉매인 염화구리(I) (Cu(I)Cl) 및 상기 리간드(ligand)인 HMTETA를 첨가하여, 혼합 용액을 제조하였다.
- [0203] 이때, 상기 혼합 용액 100 중량%에 대해, 상기 터트-부틸 아크릴레이트(tBA)는 34.63 중량% 포함되고, 상기 PVDF는 5.76 중량% 포함되고, 상기 촉매는 0.057 중량% 포함되고, 상기 리간드는 0.24 중량% 포함되고, 및 상기 용매는 잔부로 포함되도록 하였다.
- [0204] **(3) ATRP 반응을 통한 PVDF-*g*-PtBA의 제조**
- [0205] 상기 혼합 용액을 120°C에서 1000 rpm의 속도로 교반하여 ATRP 반응을 유도함으로써, PVDF 및 PtBA의 그래프트 공중합체인 PVDF-*g*-PtBA를 수득할 수 있었다.
- [0206] 이때, 상기 ATRP 반응 시간은 각각 12, 24, 및 72 시간으로 조절하여, 최종적으로 수득되는 PVDF-*g*-PtBA 내 PVDF/PtBA의 비율을 제어하였으며, 각각의 반응 시간에 따라 PVDF-*g*-PtBA 샘플 1(반응 시간: 12시간), PVDF-*g*-PtBA 샘플 2(반응 시간: 24 시간), 및 PVDF-*g*-PtBA 샘플 3(반응 시간: 72 시간)이라 하였다.
- [0207] 이러한 ATRP 반응이 끝난 뒤, 80 부피%의 메탄올이 포함된 수용액에 상기 각각의 샘플들을 침전시킨 후 여과하고, 헥산(hexane)에 수차례 씻어내어 과량의 tBA 단량체(monomer)와 부산물인 PtBA 동중중합체(homopolymer)를 제거하였다. 마지막으로, 진공 건조하여 분말 형태의 PVDF-*g*-PtBA 샘플들을 얻었다.
- [0208] 이로써 수득된 PVDF-*g*-PtBA 샘플들은, PVDF 골격에 복수의 PtBA가 그래프트(graft)된 형태의 공중합체이다.
- [0209] 구체적으로, PVDF-*g*-PtBA 샘플 1의 경우, 공중합체 내 PtBA의 함량은 7 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 269,410이며, 중량평균 분자량은 729,310이다.
- [0210] 또한, PVDF-*g*-PtBA 샘플 2의 경우, 공중합체 내 PtBA의 함량은 14 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 320,560이며, 중량평균 분자량은 649,490이다.
- [0211] PVDF-*g*-PtBA 샘플 3의 경우, 공중합체 내 PtBA의 함량은 17 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 344,380이며, 중량평균 분자량은 3,086,500이다.

- [0212] (4) PVDF-g-PtBA의 열처리를 통한 PVDF-g-PAA 제조
- [0213] 상기 분말 형태의 PVDF-g-PtBA 샘플들 각각에 대해, 200 °C에서 열처리하여, 상기 PVDF-g-PtBA에서 폴리터트-부틸 아크릴레이트(poly(*tert*-butyl acrylate), PtBA) 작용기를 떨어뜨리고 폴리 아크릴 산(poly(acrylic acid, PAA) 작용기로 전환시켰다.
- [0214] 이로써 수득된 PVDF-g-PAA는, PVDF 골격에 복수의 PAA가 그래프트(graft)된 형태의 공중합체이다.
- [0215] 구체적으로, PVDF-g-PtBA 샘플 1로부터 전환된 것을 PVDF-g-PAA 샘플 1이라 하였고, 공중합체 내 PAA의 함량은 7 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 261,153이며, 중량평균 분자량은 706,960이다.
- [0216] 또한, PVDF-g-PtBA 샘플 2로부터 전환된 것을 PVDF-g-PAA 샘플 2라 하였고, 공중합체 내 PAA의 함량은 14 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 300,913이며, 중량평균 분자량은 609,683이다.
- [0217] PVDF-g-PtBA 샘플 3로부터 전환된 것을 PVDF-g-PAA 샘플 3이라 하였고, 공중합체 내 PAA의 함량은 17 몰%이다. 또한, 그 수평균 분자량은 318,750이며, 중량평균 분자량은 2,856,795이다.
- [0218] **실시예 2: 실시예 1의 바인더(PVDF-g-PtBA)를 사용한 리튬 이차 전지의 제조 (음극 활물질이 실리콘인 경우)**
- [0219] 실시예1에서 수득된 PVDF-g-PtBA 샘플들을 바인더로 사용하여, 각각에 대해 별도의 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0220] 구체적으로, 바인더로는 실시예1에서 수득된 PVDF-g-PtBA 샘플들 중 어느 하나를, 도전재로는 슈퍼-P (Super-P)를, 음극 활물질로 실리콘 분말을 60:20:20 (활물질:도전재: 바인더) 중량 비율로 혼합한 뒤, 물에 분산시켜 슬러리 상태로 제조하였다.
- [0221] 상기 슬러리는 블레이드(blade)를 이용하여 구리 호일(두께: 15 μm)의 표면에 100 μm 두께로 도포하였으며, 이를 90 °C의 대류식 오븐에서 10분, 그리고 230 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 진공 건조하여 음극 극판으로 제조하였다.
- [0222] 이때, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 230 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 진공 건조하는 동안 PVDF-g-PtBA 내 터트-부틸(*tert*-butyl) 작용기가 떨어져 나가면서 PVDF-g-PAA로 전환되고, 상기 전환된 PVDF-g-PAA는 상기 음극 활물질과 열가교된다.
- [0223] 수분량이 2 ppm 이하의 아르곤 분위기 글러브 박스(glove box)안에서, 대극으로는 리튬 메탈(Li metal)을 사용하고, 상기 음극 및 상기 대극 사이에는 두께 25 μm 의 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 세퍼레이터를 위치시킨 뒤, 전해액을 주입하여 통상적으로 알려진 방식으로 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다.
- [0224] 이때, 상기 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:DEC=3:7의 부피비)에 LiPF_6 가 1.3M의 농도가 되도록 용해시키고, 전해액 총 중량에 대해 10 중량%의 첨가제 FEC를 첨가시킨 것을 사용하였다.
- [0225] **실시예 3: 실시예 1의 바인더(PVDF-g-PtBA)를 사용한 리튬 이차 전지의 제조 (음극 활물질이 실리콘 및 천연 흑연의 혼합물인 경우)**
- [0226] 상기 실리콘 분말 대신, 실리콘 분말:천연 흑연의 중량비가 1:9인 혼합물을 음극 활물질로 사용하고, 실시예 2와 동일한 방식으로 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다.
- [0227] 이 경우에도, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 230 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 진공 건조하는 동안 PVDF-g-PtBA 내 터트-부틸(*tert*-butyl) 작용기가 떨어져 나가면서 PVDF-g-PAA로 전환되고, 상기 전환된 PVDF-g-PAA는 상기 음극 활물질과 열가교된다.
- [0228] **비교예 1: 리튬 이차 전지용 바인더(PVDF)의 선택**

[0229] 현재 널리 사용되고 있는 PVDF 중합체를 바인더로 선택하였다.

[0230] **비교예 2: 비교예 1의 바인더(PVDF)를 사용한 리튬 이차 전지의 제조 (음극 활물질이 실리콘인 경우)**

[0231] 실시예 1의 바인더 대신 비교예 1의 바인더를 사용한 점을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방식으로 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다.

[0232] **비교예 3: 비교예 1의 바인더(PVDF)를 사용한 리튬 이차 전지의 제조 (음극 활물질이 실리콘 및 천연 흑연의 혼합물인 경우)**

[0233] 실시예 1의 바인더 대신 비교예 1의 바인더를 사용한 점을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방식으로 코인(coin) 형태의 반쪽 전지(half-cell)를 제작하였다.

[0234] **평가예 1: 바인더의 조성 평가**

[0235] 실시예 1의 PVDF-g- PtBA 샘플 1 내지 3, 및 비교예 1에 대해, ^1H NMR 및 TGA로 분석하여, 그 결과를 하기 표 1에 기록하였다.

[0236] 아울러, 하기 표 1에는, 실시예 1의 PVDF-g- PtBA 샘플 1 내지 3을 제조하기 위한 ATRP 반응 조건(구체적으로, 온도 및 시간) 또한 기재해두었다.

표 1

[0237]

구분	고분자	ATRP 반응 온도 ($^{\circ}\text{C}$)	ATRP 반응 시간 (hr)	고분자 내 PtBA 함 량 (중량%)
비교예 1	PVDF	-	-	-
실시예 1의 PVDF-g- PtBA 샘플 1	PVDF _{0.93} -g-PtBA _{0.07}	120	12	12.89
실시예 1의 PVDF-g- PtBA 샘플 2	PVDF _{0.86} -g-PtBA _{0.14}	120	24	24.94
실시예 1의 PVDF-g- PtBA 샘플 3	PVDF _{0.83} -g-PtBA _{0.17}	120	72	28.45

[0238] **상기 표 1에서, PVDF = 3.12×10^{-2} mol, tBA = 9.35×10^{-2} mol, Cu(I)Cl = 2.02×10^{-4} mol, HMTETA = 3.67×10^{-4} mol, NMP 30ml.

[0239] 표 1에 따르면, 실시예 1에서 각 샘플의 반응 시간을 12, 24, 및 72시간으로 달리함으로써, PVDF 내 그래프트된 PtBA의 함량을 각각 7, 14, 및 17 몰%로 제어할 수 있었던 것으로 평가된다. 이는, ATRP 반응 시간이 증가할수록 모노머의 전환율이 증가하는 것을 의미한다.

[0240] 구체적으로, 도 3의 ^1H NMR 분석에서, ATRP 반응 전의 PVDF는 2.9와 2.3 ppm에서 각각 PVDF 내의 헤드 투 테일(head to tail), 헤드 투 헤드(head to head) 결합 배향에 관한 수소 피크를 보여준다. PVDF-g-PtBA 그래프에서 ATRP 반응 시간이 증가함에 따라 1.5 ppm 부근에서 터트-부틸(*tert*-butyl)기 내의 수소에 관한 피크가 점차 증가하였다.

[0241] 여기서, 2.9와 2.3 ppm의 PVDF 내의 수소에 관련된 피크와 1.5 ppm 부근의 터트-부틸(*tert*-butyl)기에 관한 피크를 적분하여 계산하면, PVDF 내에 그래프트된 PtBA의 양을 7, 14, 및 17 몰%로 확인할 수 있다.

[0242] 한편, 도 4는 PVDF와 PVDF-g-PtBA의 TGA 분석결과이다. TGA 그래프에서 PVDF는 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 강한 열적 안정성을 보이는 반면, PVDF-g-PtBA(17 몰%)는 230 $^{\circ}\text{C}$ 부근에서 13 몰%로 감소를 보인다. 해당 온도는 PtBA 내의 터트-부

틸(*tert*-butyl) 작용기가 떨어져 나가는 것으로 잘 알려져 있는 온도이다.

[0243] 이를 통해, 열처리 과정에서 터트-부틸(*tert*-butyl)기가 떨어져 나가면서 카르복실(carboxyl)기가 형성되고, 결국 PVDF-g-PtBA는 PVDF-g-PAA로 전환되어 되고, 음극 활물질과의 열가교가 일어날 수 있음을 확인할 수 있다

[0244] 평가예 2: 리튬 이차 전지의 충방전 수명 특성 평가

[0245] (1) 음극 활물질이 실리콘인 경우

[0246] 실시예 2의 리튬 이차 전지(바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 경우) 및 비교예 2의 리튬 이차 전지에 대해, 25℃에서 정전류 및 정전위 제어가 가능한 충방전기를 이용하여 정전류 실험을 수행하였다.

[0247] 상기 정전류 실험 시, 각각의 리튬 이차 전지가 가지는 용량의 C/5 rate (충전 시, 방전 시 모두)에 해당하는 정전류를 인가하였으며, 방전(delithiation) 시 종지 전압은 1.2 V (vs. Li/Li^+)로, 충전(lithiation) 시 종지 전압은 0.01V (vs. Li/Li^+)로 각각 정하였다.

[0248] 상기 정전류 실험 결과와 관련하여, 도 5는 1 회 충방전에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이고, 도 6은 30회 충방전에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0249] 도 6을 참고하면, 바인더로 PVDF를 사용한 비교예 2의 리튬 이차 전지는 초기 용량 대비 71%의 성능을 유지한 반면, 바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 실시예 2의 리튬 이차 전지는 초기 용량 대비 88 %의 성능을 유지한 것을 확인할 수 있다.

[0250] (2) 음극 활물질이 실리콘 및 천연 흑연의 혼합물인 경우

[0251] 실시예 3의 리튬 이차 전지(바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 경우) 및 비교예 3의 리튬 이차 전지에 대해서도, 각각의 리튬 이차 전지가 가지는 용량의 C/2 rate (충전 시, 방전 시 모두)에 해당하는 정전류를 인가한 점을 제외하고, 앞서 수행한 것과 동일한 조건으로 정전류 실험을 수행하였다.

[0252] 상기 정전류 실험 결과와 관련하여, 도 7은 1 회 충방전에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이고, 도 8은 40회 충방전에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[0253] 도 6을 참고하면, 바인더로 PVDF를 사용한 비교예 2의 리튬 이차 전지는 초기 용량 대비 36%의 성능을 유지한 반면, 바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 실시예 2의 리튬 이차 전지는 초기 용량 대비 85 %의 성능을 유지한 것을 확인할 수 있다.

[0254] (3) 앞서 살펴본 정전류 실험 결과를 종합하여 볼 때, PVDF를 바인더로 사용하는 경우보다, PVDF-g-PtBA를 바인더로 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 수명 특성이 향상되는 것으로 평가할 수 있다.

[0255] 평가예 3: 리튬 이차 전지의 율별 특성 평가

[0256] 실시예 2의 리튬 이차 전지(바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 경우) 및 비교예 2의 리튬 이차 전지에 대해, 정전류의 속도에 변화를 주어 실험을 수행하고 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0257] 구체적으로, 충전 시에는 각각의 리튬 이차 전지가 가지는 용량의 C/5 rate의 정전류로 고정하되, 방전 시에는 매 5 회 충방전 사이클(cycle) 마다 0.1C, 0.2 C, 0.5 C, 1 C, 3 C, 5 C, 7 C, 및 10 C로 각각 변화시키고, 0.2 C로 최종적으로 충전하였고, 이외의 조건은 평가예 2와 동일하게 하였다.

[0258] 도 9를 참고하면, 바인더로 PVDF를 사용한 비교예 2의 리튬 이차 전지는 0.2 C 방전 시 대비 5 C 방전 시 69 %의 성능을 유지한 반면, 바인더로 PVDF-g-PtBA 샘플 3을 사용한 실시예 2의 리튬 이차 전지는 0.2 C 방전 시 대비 5 C 방전 시 80 %의 성능을 유지한 것을 확인할 수 있다.

[0259] 이로써, PVDF를 바인더로 사용하는 경우보다, PVDF-g-PtBA를 바인더로 사용하는 경우, 리튬 이차 전지의 율별 특성 또한 향상되는 것으로 평가할 수 있다.

[0260] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하

는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

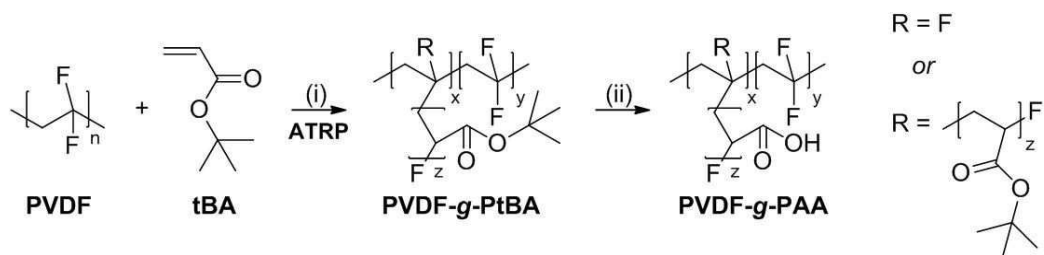
부호의 설명

[0261]

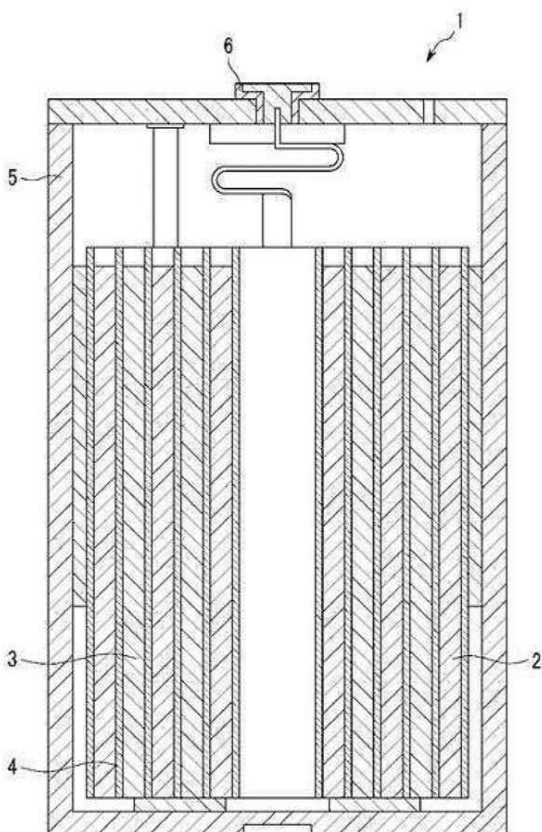
- 1: 리튬 이차 전지 2: 음극
3: 양극 4: 세퍼레이터
5: 전지 용기 6: 봉입 부재

도면

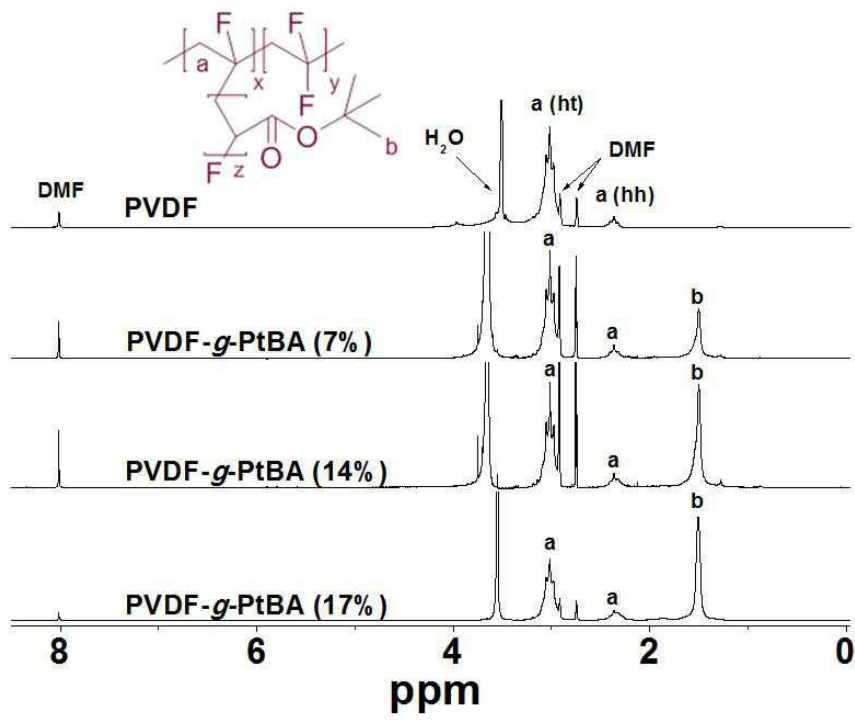
도면1



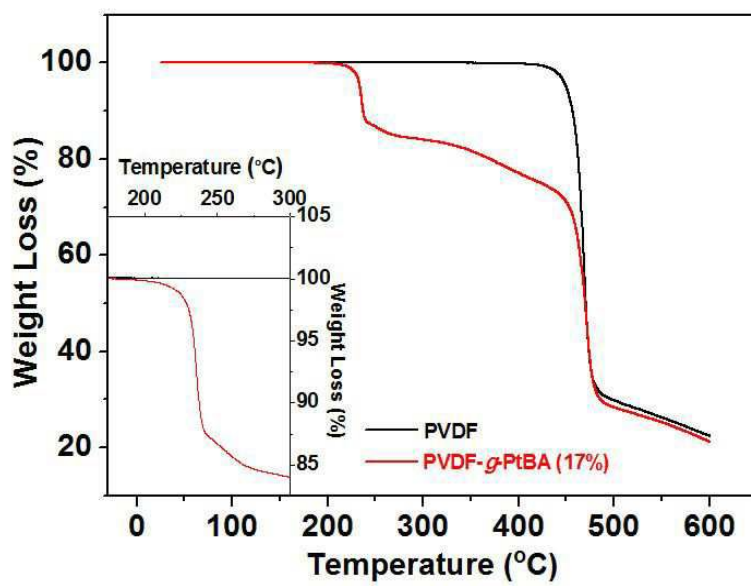
도면2



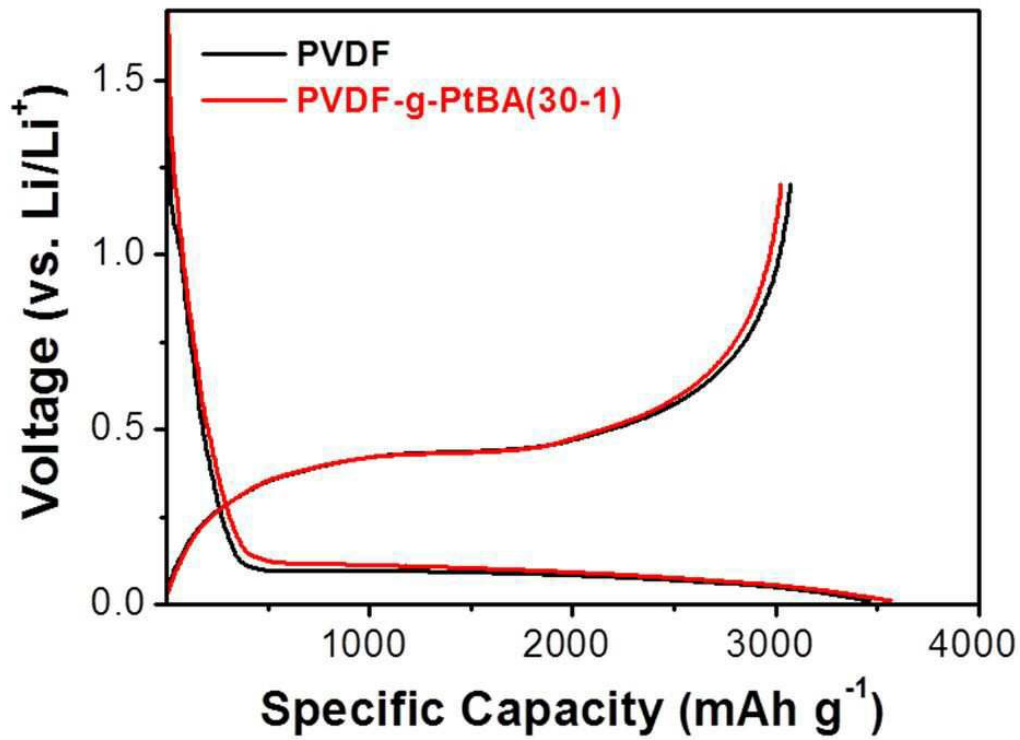
도면3



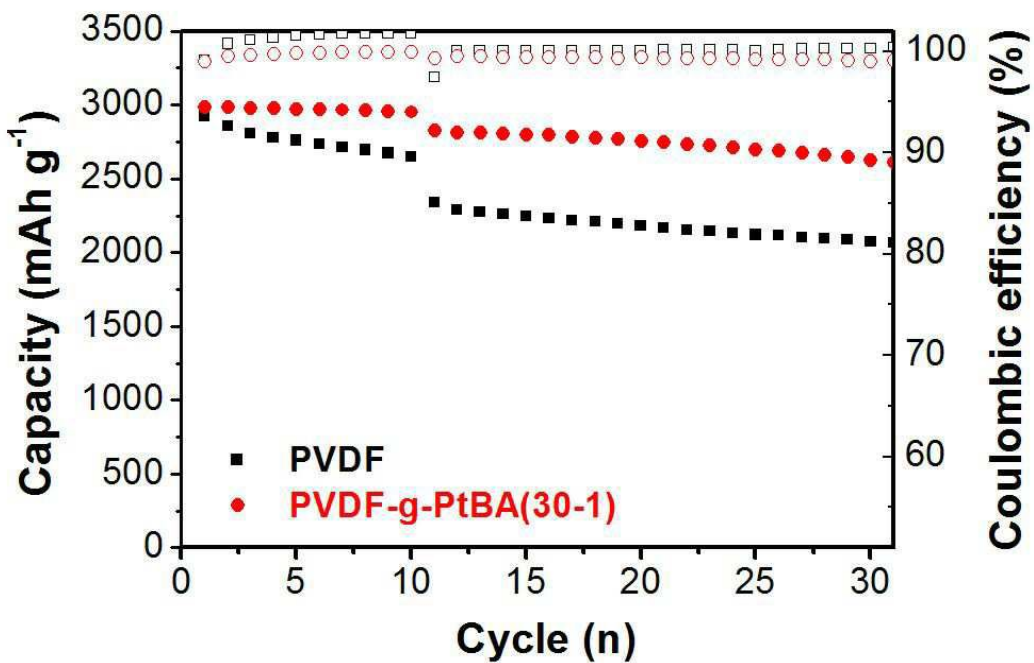
도면4



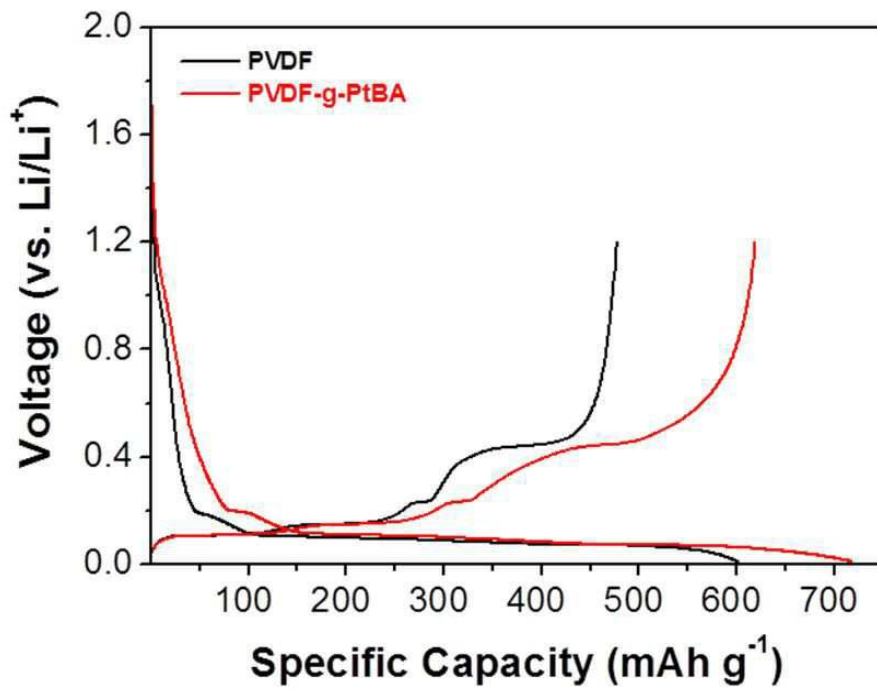
도면5



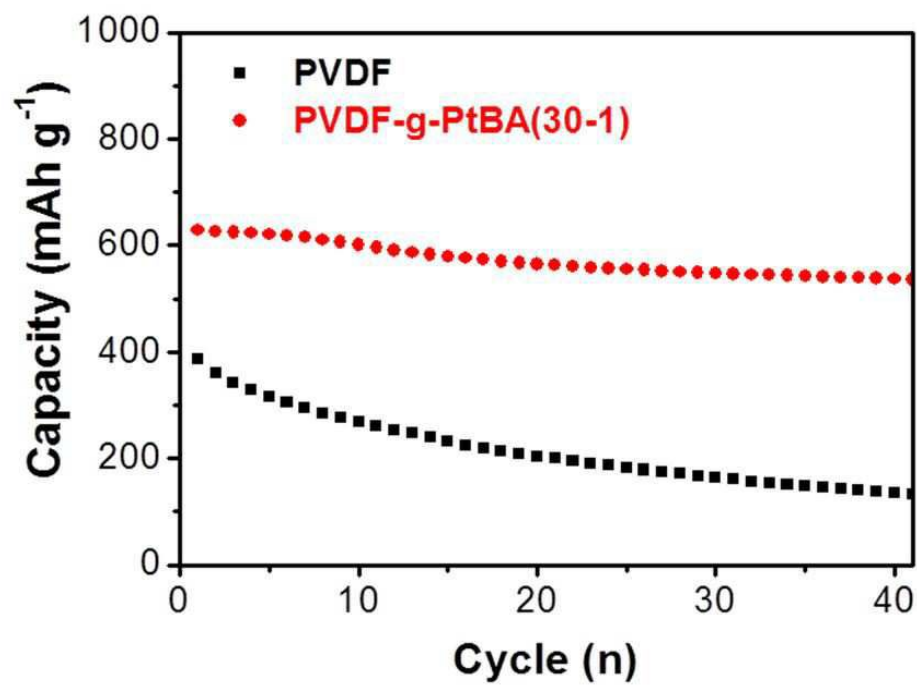
도면6



도면7



도면8



도면9

