



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0059733
(43) 공개일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01)
C08F 8/30 (2006.01) C08F 8/42 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)
C08F 212/18 (2020.02)

(21) 출원번호 10-2023-0143606

(22) 출원일자 2023년10월25일

심사청구일자 2023년10월25일

(71) 출원인

포항공과대학교 산학협력단

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

서강대학교산학협력단

서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)

(72) 발명자

박수진

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

강지은

경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)

류재건

경기도 고양시 덕양구 충장로152번길 39, 2004동
206호 (행신동, 햇빛마을20단지아파트)

(74) 대리인

특허법인태백

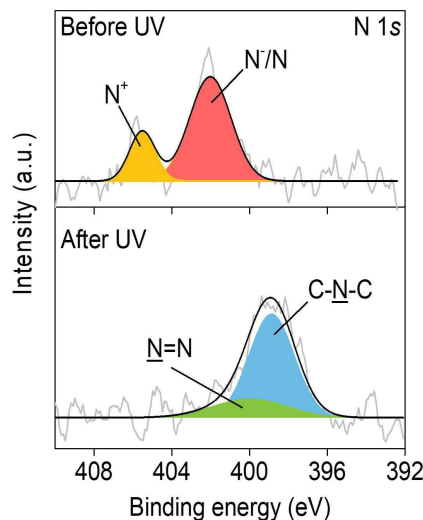
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 탄소계 전극용 고분자 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 탄소계 전극용 고분자 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 의한 탄소계 전극용 고분자 바인더는 흑연의 부피 변화를 억제할 수 있다. 또한, 산화안정성, 셀 수명 특성, 셀 저항 특성, 전극 팽창 특성 및 전극 접착력이 개선될 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08F 220/12 (2013.01)

C08F 8/30 (2013.01)

C08F 8/42 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/583 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711191645

과제번호 2023R1A2C2003939

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구

연구과제명 계면 안정화를 통한 전기운송수단용 맞춤형 고에너지밀도 및 고안전성 전지 시스템 개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 포항공과대학교

연구기간 2023.03.01 ~ 2024.02.29

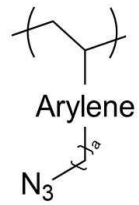
명세서

청구범위

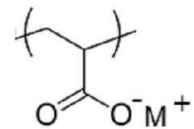
청구항 1

하기 화학식 1의 제1 반복단위 및 하기 화학식 2의 제2 반복단위를 포함하는, 탄소계 전극용 고분자 바인더:

[화학식 1]



[화학식 2]



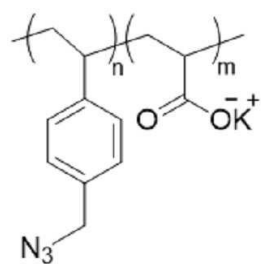
상기 화학식 1 및 2에서, a는 0 이상 2 이하의 정수이고, M은 칼륨(K), 리튬(Li) 및 나트륨(Na)으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 탄소계 전극용 고분자 바인더는 하기 화학식 3으로 표시되는 탄소계 전극용 고분자 바인더:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, n은 5 내지 200의 정수이고, m은 40 내지 1800 이하의 정수이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 제1 반복단위에 대한 상기 제2 반복단위의 몰비율(m/n)은 8 이상 10 이하인, 탄소계 전극용 고분자 바인더.

청구항 4

아크릴레이트계 단량체 화합물, 비닐벤질 전구체 및 중합 개시제를 혼합한 후 반응시켜 제1 중합체를 합성하는 단계;

상기 제1 중합체 및 금속 아지드화물을 혼합한 후 반응시켜 제2 중합체를 합성하는 단계;

상기 제2 중합체 및 수산화칼륨을 유기 용매에 혼합한 후 반응시키는 단계;를 포함하는, 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 단량체 화합물은 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 및 헥실아크릴레이트로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함하는, 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 비닐벤질 전구체는 염화비닐벤질 또는 염화비닐벤질트리메틸암모늄인, 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 중합 개시제는 아조비스소뷰티로니트린인, 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 금속 아지드화물은 아지드화나트륨, 아지드화리튬, 아지드화칼륨 및 아지드화납으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법.

청구항 9

집전체; 및

탄소계 활물질 및 상기 탄소계 활물질과 공유결합을 형성하는 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하고, 상기 집전체 일면 상에 위치하는 활물질층;을 포함하고,

상기 탄소계 전극용 고분자 바인더는 제1항 내지 제3항 중 선택된 어느 한 항의 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 탄소계 활물질은 흑연, 탄소나노튜브, 카본블랙 및 케첸블랙(Ketjen black)으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 탄소계 활물질과 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더 사이에는 상기 아지드 그룹의 광화학 반응에 의해 공유결합이 형성된, 이차전지용 전극.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 선택된 어느 한 항에 따르는 탄소계 전극용 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전재를 혼

합하여 슬러리로 제조하는 단계;

상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계;

상기 도포된 슬러리를 건조하는 단계; 및

자외선을 조사하여 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더의 아지드 그룹과 상기 탄소계 활물질 사이에 공유결합을 형성하는 단계;를 포함하는, 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서

상기 탄소계 전극용 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전제의 비율은 6:2:2 내지 9:0.5:0.5인, 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 건조는 80 내지 120 ℃에서 4 내지 8 시간 수행되는 것인, 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 자외선 파장은 200 내지 300 nm인, 이차전지용 전극 제조방법.

청구항 16

제9항 또는 제10항을 따르는 제1 전극;

상기 제1 전극과 이격된 제2 전극; 및

상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치한 전해액;을 포함하는, 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소계 전극용 고분자 바인더, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존 리튬이온전지보다 더 빠른 충전, 더 높은 에너지, 더 낮은 생산 비용을 달성하게 하는 차세대 이차전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 양이온과 음이온을 동시에 저장하는 시스템은 빠른 충전이 가능하고, 높은 작동 전압을 통해 높은 에너지밀도를 가지며, 풍부하고 저렴한 흑연을 양극으로 사용한다는 이점이 있다. 그러나 음이온 삽입 시 흑연 전극은 충방전 시 상당한 부피 변화를 일으켜 셀 수명을 단축시킨다. 흑연의 반복되는 부피 변화는 입자의 기계적 파단을 일으켜 활성 물질의 손실 유도 뿐만 아니라 반응성이 높은 표면이 전해질에 노출되어 지속적인 전해질 소모, 전기적 접촉 손실, 불안정한 양극고체전해질계면층(cathode electrolyte interphase, CEI) 형성으로 이어져 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency, CE)와 함께 급격한 용량 감소를 초래한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 흑연의 정교한 구조 개선 및 표면 코팅층 도입과 같은 노력이 이루어졌다. 그러나, 이러한 접근은 복잡한 공정과 추가 비용을 필요로 하므로 전극 내 적은 부분을 차지하는 다기능성 고분자 바인더 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1787357호

발명의 내용

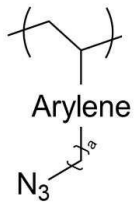
해결하려는 과제

- [0004] 본 발명의 일 목적은 음이온 저장에 가능한, 탄소계 활물질의 큰 부피 팽창과 그로 인한 부반응을 억제할 수 있는 탄소계 전극용 고분자 바인더를 제공하는 것이다.
- [0005] 본 발명의 다른 목적은 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하는 이차전지용 전극을 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이차전지용 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

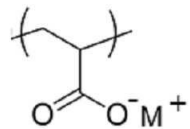
- [0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1의 제1 반복단위 및 하기 화학식 2의 제2 반복단위를 포함하는 탄소계 전극용 고분자 바인더를 제공한다:

- [0010] [화학식 1]



- [0011]

- [0012] [화학식 2]



- [0013]

- [0014] 상기 화학식 1 및 2에서, a는 0 이상 2 이하의 정수이고, M은 칼륨(K), 리튬(Li) 및 나트륨(Na)으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이다.

- [0015] 또한, 본 발명은 아크릴레이트계 단량체 화합물, 비닐벤질 전구체 및 중합 개시제를 혼합한 후 반응시켜 제1 중합체를 합성하는 단계; 상기 제1 중합체 및 금속 아지드화물을 혼합한 후 반응시켜 제2 중합체를 합성하는 단계; 상기 제2 중합체 및 수산화칼륨을 유기 용매에 혼합한 후 반응시키는 단계;를 포함하는 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조방법을 제공한다.

- [0016] 또한, 본 발명은 집전체; 및

- [0017] 탄소계 활물질 및 상기 탄소계 활물질과 공유결합을 형성하는 고분자 바인더를 포함하고, 상기 집전체 일면에 상에 위치하는 활물질층;을 포함하는 이차전지용 전극을 제공한다.

- [0018] 또한, 본 발명은 상기 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전재를 혼합하여 슬러리로 제조하는 단계; 상기 슬러리를 집전체에 도포하는 단계; 상기 도포된 슬러리를 건조하는 단계; 및 자외선을 조사하여 상기 고분자 바인더의 아지드 그룹과 상기 탄소계 활물질 사이에 공유결합을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 전극 제조방법을 제공한다.

- [0019] 또한, 본 발명은 제1 전극; 상기 제1 전극과 이격된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치한 전해액;을 포함하고, 제1 전극은 상기 이차전지용 전극인 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의한 탄소계 전극용 고분자 바인더는 흑연의 부피 변화를 억제할 수 있다. 또한, 산화안정성, 셀 수명 특성, 셀 저항 특성, 전극 팽창 특성 및 전극 접착력이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소계 고분자 바인더의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼 그래프이다.
 도 4는 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광분석(XPS) 그래프이다.
 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 접착강도 그래프이다.
 도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 수명 안정성을 평가한 그래프이다.
 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 임피던스 분광법(EIS) 그래프이다.
 도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0023] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0025] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0027] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 탄소계 고분자 바인더의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0028] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 탄소계 전극용 고분자 바인더는 아크릴레이트계 단량체 화합물, 비닐벤질 전구체 및 중합 개시제를 혼합한 후 반응시켜 제1 중합체를 합성하는 제1 단계(S110); 상기 제1 중합체 및 금속 아지드화물을 혼합한 후 반응시켜 제2 중합체를 합성하는 제2 단계(S120); 상기 제2 중합체 및 수산화칼륨을 유기 용매에 혼합한 후 반응시키는 제3 단계(S130);를 포함할 수 있다.

[0029] 상기 제1 단계(S110)에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체 화합물은 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 및 헥실아크릴레이트로 이루어진 그룹에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 일 실시예로, 상기 아크릴레이트계 단량체 화

합물은 메틸아크릴레이트를 사용할 수 있다.

[0030] 상기 비닐벤질 전구체는 염화비닐벤질 또는 염화비닐벤질트리메틸암모늄일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 일 실시예로 상기 비닐벤질 전구체로 염화비닐벤질을 사용할 수 있다.

[0031] 상기 중합 개시제는 아조비스소뷰티로니트린일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0032] 상기 제2 단계(S120)에 있어서, 상기 금속 아지드화물은 아지드화나트륨, 아지드화리튬, 아지드화칼륨 및 아지드화암모늄으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 일 실시예로 상기 금속 아지드화물은 아지드화나트륨을 사용할 수 있다.

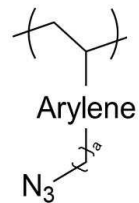
[0033] 상기 제2 단계(S120) 이후에, 과량의 상기 금속 아지드화물을 제거하는 단계;를 추가 포함할 수 있다.

[0034] 상기 제3 단계(S130) 이후에, 상기 수산화칼륨을 제거하는 단계;를 추가 포함할 수 있다.

[0036] 본 발명의 실시예에 따른 탄소계 전극용 고분자 바인더는, 앞에서 설명된 방법으로 제조될 수 있고, 비닐벤질계를 포함한 제1 반복단위 및 아크릴레이트계를 포함한 제2 반복단위를 포함할 수 있다.

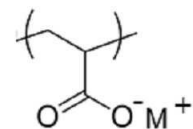
[0037] 일 실시예에 있어서, 하기 화학식 1의 제1 반복단위 및 하기 화학식 2의 제2 반복단위를 포함할 수 있다:

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] [화학식 2]

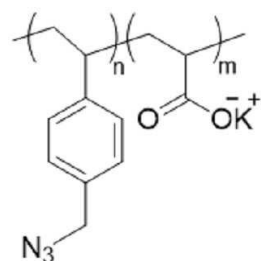


[0041]

[0042] 상기 화학식 1 및 2에서, a는 0 이상 2 이하의 정수이고, M은 칼륨(K), 리튬(Li) 및 나트륨(Na)으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

[0043] 일 실시예에 있어서, 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더는 하기 화학식 3으로 표시될 수 있다:

[0044] [화학식 3]



[0045]

[0046] 상기 화학식 3에서, n은 5 내지 200의 정수이고, m은 40 내지 1800 이하의 정수이다.

[0047] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 반복단위에 대한 상기 제2 반복단위의 몰비율(m/n)은 8 이상 10 이하일 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 반복단위에 대한 상기 제2 반복단위의 몰비율(m/n)은 약 9 일 수 있다.

- [0049] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.
- [0050] 도 2을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함하는 이차전지용 전극은 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전재를 혼합하여 슬러리로 제조하는 제4 단계(S140); 상기 슬러리를 집전체에 도포하는 제5 단계(S150); 상기 도포된 슬러리를 건조하는 제6 단계(S160); 및 자외선을 조사하여 상기 고분자 바인더의 아지드 그룹과 상기 탄소계 활물질 사이에 공유결합을 형성하는 제7 단계(S170);를 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 제4 단계(S140)에 있어서, 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전재의 비율은 6:2:2 내지 9:0.5:0.5일 수 있다. 일 실시예로, 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더, 탄소계 활물질 및 도전재의 비율은 8:1:1 일 수 있다.
- [0052] 상기 제5 단계(S150)에 있어서, 상기 도포는 캐스팅(casting)법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0053] 상기 제6 단계(S160)에 있어서, 상기 건조는 80 내지 120 °C에서 4 내지 8 시간 수행될 수 있다. 일 실시예로, 상기 건조는 약 100 °C에서 약 6 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0054] 상기 제7 단계(S170)에 있어서, 상기 자외선 파장은 200 내지 300 nm일 수 있다. 일 실시예로, 상기 자외선 파장은 약 254 nm일 수 있다. 상기 제7 단계(S170)에서 상기 탄소계 활물질과 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더 사이에서 공유결합이 발생되어, 전극 구조의 붕괴를 억제시킬 수 있다.
- [0056] 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극은, 앞에서 설명된 방법으로 제조될 수 있고, 탄소계 활물질과 공유결합을 형성하는 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함할 수 있다.
- [0057] 일 실시예에 있어서, 집전체; 및 탄소계 활물질 및 상기 탄소계 활물질과 공유결합을 형성하는 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더를 포함할 수 있고, 상기 집전체 일면 상에 위치하는 활물질층;을 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 탄소계 활물질은 흑연, 탄소나노튜브, 카본블랙 및 케첸블랙(Ketjen black)으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다. 일 실시예로, 상기 탄소계 활물질은 흑연을 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 탄소계 활물질과 상기 탄소계 전극용 고분자 바인더 사이에는 상기 아지드 그룹의 광화학 반응에 의해 공유결합이 형성될 수 있다.
- [0061] 제1 전극; 상기 제1 전극과 이격된 제2 전극; 및 상기 제1 전극과 제2 전극 사이에 위치한 전해액;을 포함하는 이차전지를 제공한다. 상기 이차전지용 전극 일 수 있다.
- [0063] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0065] <실시예 1> 탄소계 전극용 고분자 바인더 제조
- [0066] 약 3 g의 메틸아크릴레이트, 약 0.2 g의 4-비닐벤질클로라이드 및 약 3 mg의 2,2'-아조비스소뷰티로니트릴(AIBN)을 둥근 부피 플라스크에 넣고 교반하여 혼합하였다. 플라스크 내부 혼합물의 산소 제거를 위해 내부에 아르곤 분위기를 조성하였다. 상기 플라스크를 약 70°C에서 약 12 시간 동안 교반하였고, 제1 중합체가 형성됨에 따라 교반 속도를 감소시켰다. 상기 제1 중합체를 테트라히드로푸란(THF)에 용해시키고 정제를 위해 에테르에 3번 침전시켜 침전물을 수득하였다. 상기 침전물을 무수 디메틸포름아미드에 용해시키고 과량의 아지드화나트륨을 첨가하였고, 암실에서 40°C에서 2일동안 교반하여 제2 중합체를 수득하였다. 상기 제2 중합체를 물에 여

러 번 침전시켜 과량의 아지드화나트륨을 제거하였다. 상기 아지드화나트륨이 제거된 제2 중합체를 테트라히드로푸란에 용해시키고 과량의 수산화칼륨을 첨가하여 혼합물을 제조하였다. 상기 혼합물을 암실에서 약 40 °C에서 2일동안 교반하고 Ph가 변하지 않을 때까지 에탄올로 세척하여 과량의 수산화칼륨을 제거하여 탄소계 전극용 고분자 바인더를 제조하였다.

[0068] <실시예 2> 이차전지용 전극 제조

[0069] 흑연 활물질, 도전재 및 상기 실시예 1에서 제조한 탄소계 전극용 고분자 바인더를 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 흑연 활물질, 도전재 및 탄소계 전극용 고분자 바인더의 무게비는 8:1:1로 설정하였다. 상기 슬러리를 집전체에 캐스팅하고 약 100 °C에서 진공건조를 6 시간 동안 수행하였다. 이후에 1 시간 동안 254 nm 자외선을 조사하여 이차전지용 전극을 제조하였다.

[0071] <실시예 3> 코인셀 제조

[0072] 상기 실시예 2의 이차전지용 전극을 양극으로, 리튬 금속 디스크(disk)를 음극으로 사용하여 코인셀을 제조하였다. 분리막은 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)을 사용하였고 액체 전해질은 2.5 M LiPF₆ in EMC + 2% VC 을 사용하였다.

[0074] <비교예 1>

[0075] 상기 실시예 1에서 상기 4-비닐벤질클로라이드를 제외한 것 이외에는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 바인더를 제조하였다.

[0077] <비교예 2>

[0078] 상기 실시예 2에서 상기 비교예 1의 고분자 바인더를 사용하고, 자외선을 조사하지 않은 것 이외에는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 이차전지용 전극을 제조하였다.

[0080] <비교예 3>

[0081] 상기 실시예 2에서 상용 Polyvinylidene fluoride(PVDF)를 바인더로 사용하고, 자외선을 조사하지 않은 것 이외에는, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 이차전지용 전극을 제조하였다.

[0083] <비교예 4>

[0084] 상기 실시예 3에서 양극으로 비교예 2에서 제조된 전극을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0086] <비교예 5>

[0087] 상기 실시예 3에서 양극으로 비교예 3에서 제조된 전극을 사용한 것 이외에는, 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 코인셀을 제조하였다.

[0089] <실험예 1>

[0090] 도 3은 본 발명에 따른 실시예의 적외선 분광(FT-IR) 스펙트럼 그래프이다. 도 3에서는, 실시예 1을 자외선 조사 전, 후에 대해 비교하였다. 자외선을 조사하기 전의 실시예 1은 약 2100 cm⁻¹ 부근에 아지드기(-N₃) 피크

(peak)를 확인하였다. 자외선을 조사한 후의 실시예 1에서는 아지드기 피크가 사라진 것을 확인하였다.

[0091] 도 4는 본 발명에 따른 실시예의 X선 광전자 분광분석(XPS) 그래프이다. 도 4에서는, 실시예 2를 자외선 조사 전, 후에 대해 XPS N 1s 스펙트럼을 비교하였다. 자외선을 조사하면, 아지드기가 사라지고 C-N-C(바인더-흑연 공유결합) 및 N=N(바인더 내 공유결합)피크가 형성되는 것을 확인하였다.

[0093] <실험예 2> 접착력 테스트

[0094] 도 5는 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 접착강도 그래프이다. 실시예 2는 비교예 2 내지 비교예 3보다 우수한 접착력을 가진 것을 확인하였다. 실시예 2는 흑연 활물질과의 공유결합, 사슬 내 가교 결합 및 이온-쌍극자 상호작용이 합쳐져 결합력이 우수하였다. 비교예 2는 이온-쌍극자 상호작용, 비교예 3은 반데르발스 상호작용만 존재하기 때문에 접착력이 다소 낮았다.

[0096] <실험예 2> 사이클 테스트

[0097] 충방전 사이클 과정에서의 오랜 용량 유지 특성(long term cycling performance)은 1.5 mg/cm²으로 제어된 매스 로딩레벨(mass loading level)을 갖는 전극들을 3.0 내지 5.3 V의 전압 범위에서 초기 형성 사이클을 진행하였다. 이후 사이클에서는 10 C의 전류 밀도로 충방전을 진행하였다.

[0098] 도 6은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 수명 안정성을 평가한 그래프이다. 실시예 3이 10 C(6분 충전/6분 방전)에서 3500 사이클까지 가장 우수한 용량 유지율을 가진 것을 확인하였다. 이는 흑연 전극 내 공유결합(흑연-바인더, 바인더-바인더)과 이온-쌍극자 상호작용은 흑연 입자와 전극의 구조 붕괴를 억제하고 우수한 수명 특성을 가지게 하였다. 비교예 4는 이온-쌍극자 상호작용만 존재하기 때문에 흑연 구조 붕괴를 억제하기 어렵고, 다소 부족한 수명 특성을 보였다. 비교예 5는 반데르발스 힘만 존재하기 때문에 흑연으로의 음이온 삽입 시 발생하는 큰 부피팽창을 온전히 잡아줄 수 없고 전극의 탈리를 일으켜 낮은 용량과 짧은 수명을 가지게 되었다.

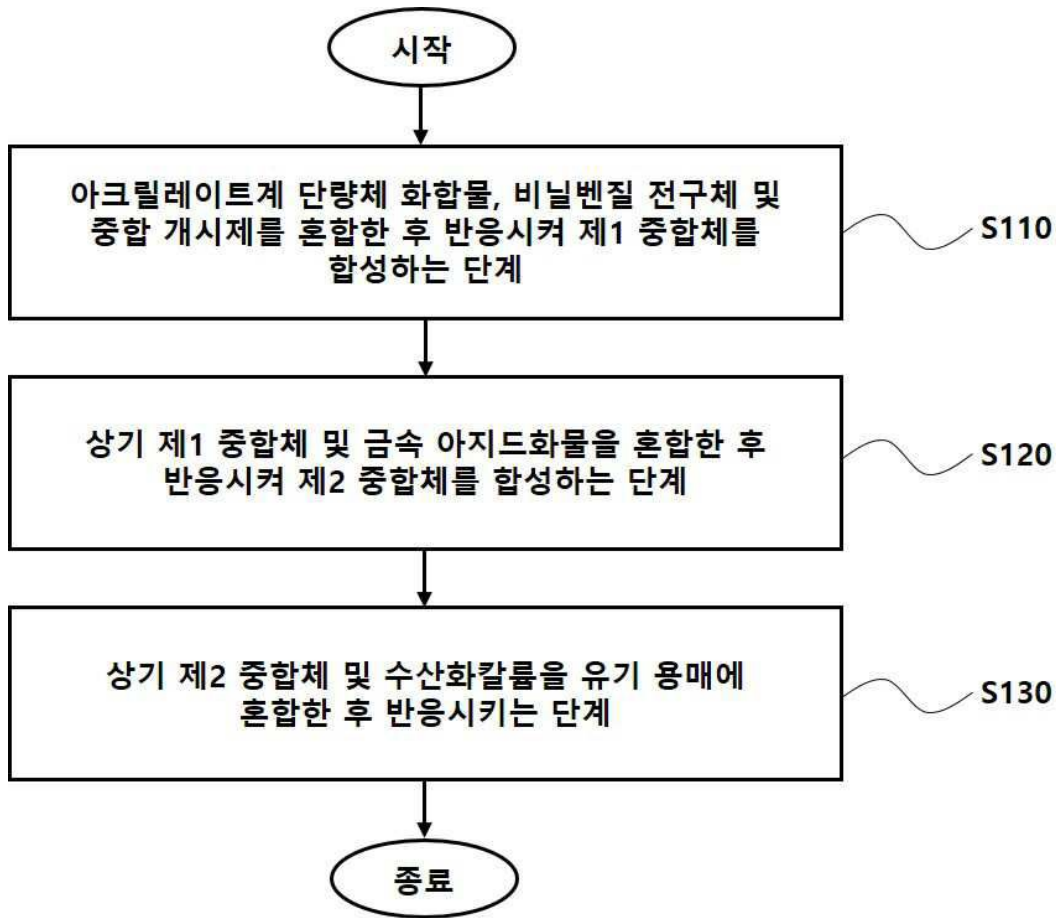
[0100] 도 7은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 임피던스 분광법(EIS) 그래프이다. 사이클 테스트 전, 첫 사이클 테스트 후 및 500 사이클 테스트 후의 저항을 측정하였다. 실시예 3은 사이클 전에는 다소 저항이 높지만 첫번째 사이클 이후 저항값이 급감하였고, 500 사이클 이후에도 흑연 전극의 무결성이 유지되기 때문에 낮은 저항값을 유지하였다. 비교예 4는 500사이클을 거치며 흑연 전극의 구조 붕괴와 이로 인한 과도한 전해질 분해/CEI 저항층 형성으로 인해 저항값이 증가하였다.

[0102] 도 8은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다. 실시예 3 및 비교예 4의 사이클 전, 후를 SEM을 촬영하여 부피 팽창의 진행 여부를 파악하였다. 실시예 3은 500사이클 동안 흑연 전극의 팽창이 거의 관찰되지 않고 전극 구조가 잘 유지되었다. 반면에, 비교예 4는 500사이클 동안 반복되는 흑연의 부피변화를 완전히 억제하지 못해 흑연의 구조 붕괴가 일어나고 전극 팽창 정도가 큰 것을 확인하였다. 추가적인 전해질 분해와 그로 인한 부산물들이 흑연 사이사이에서 관찰되었다.

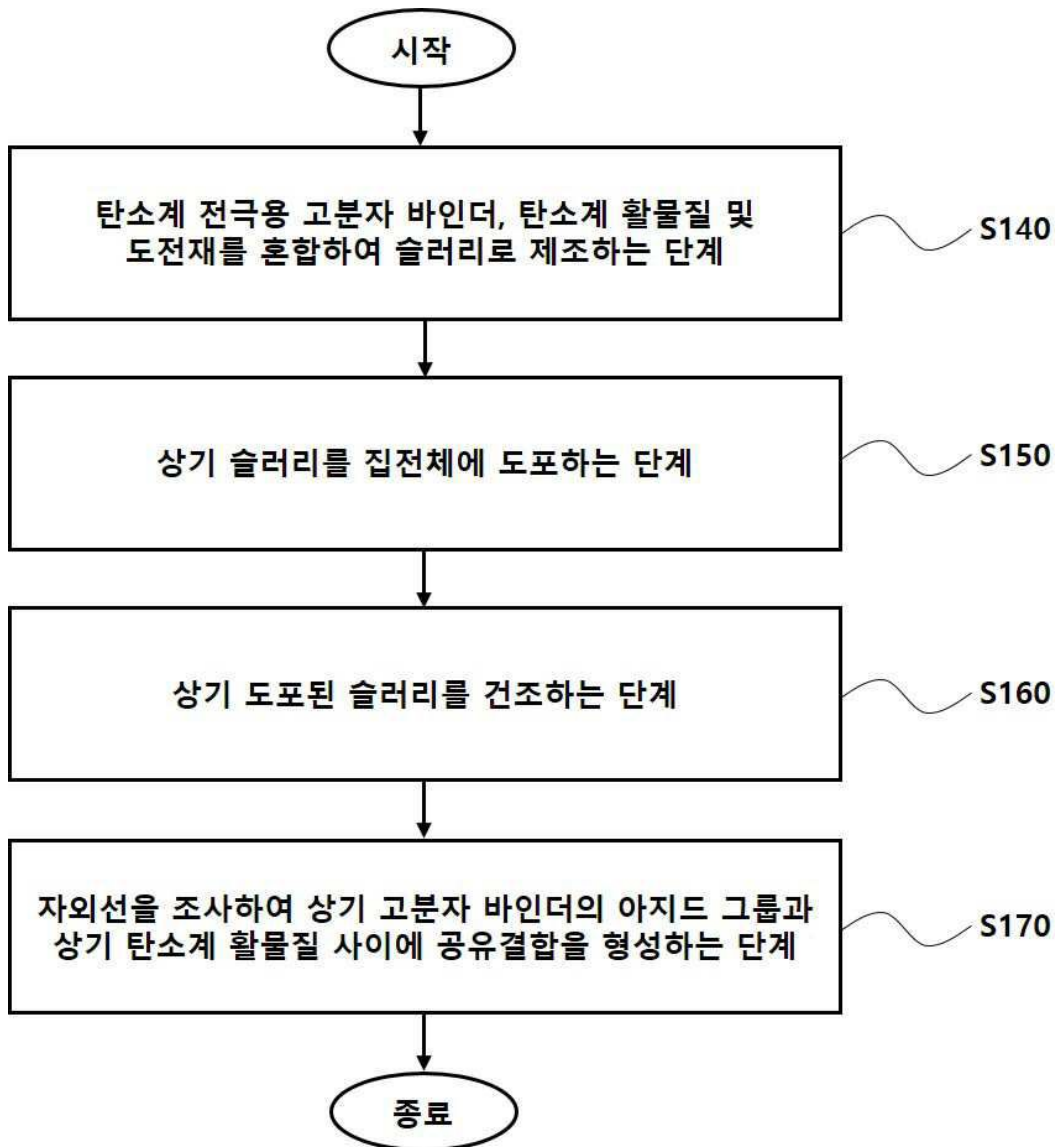
[0104] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

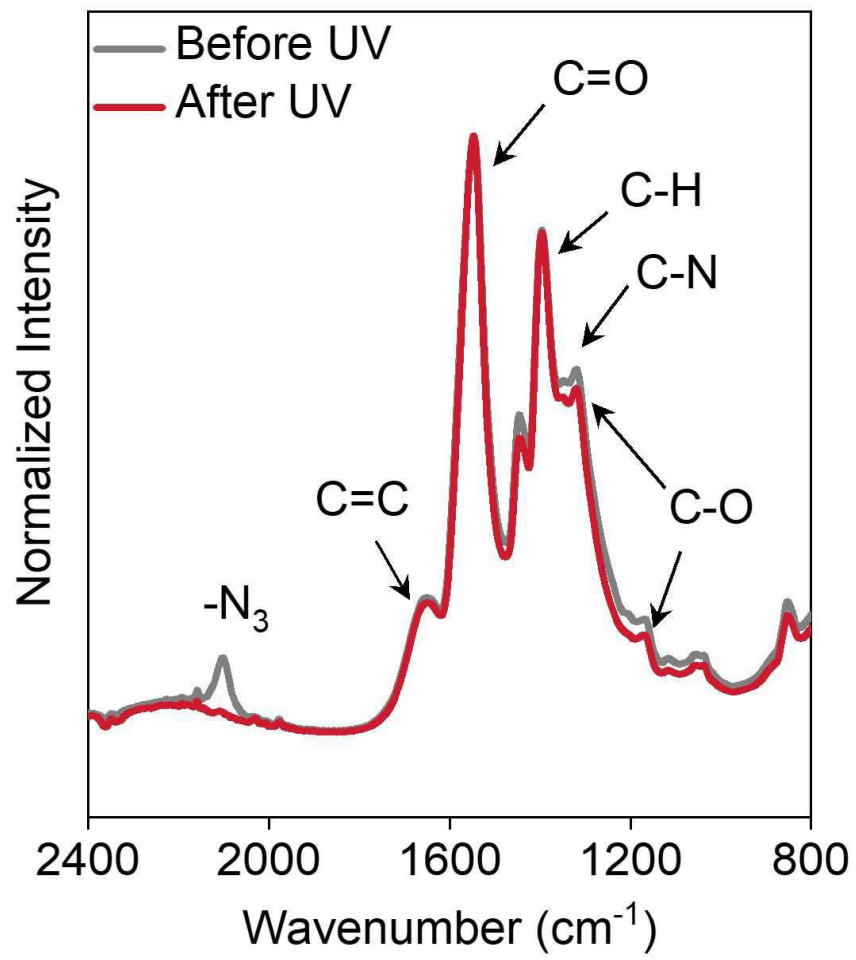
도면1



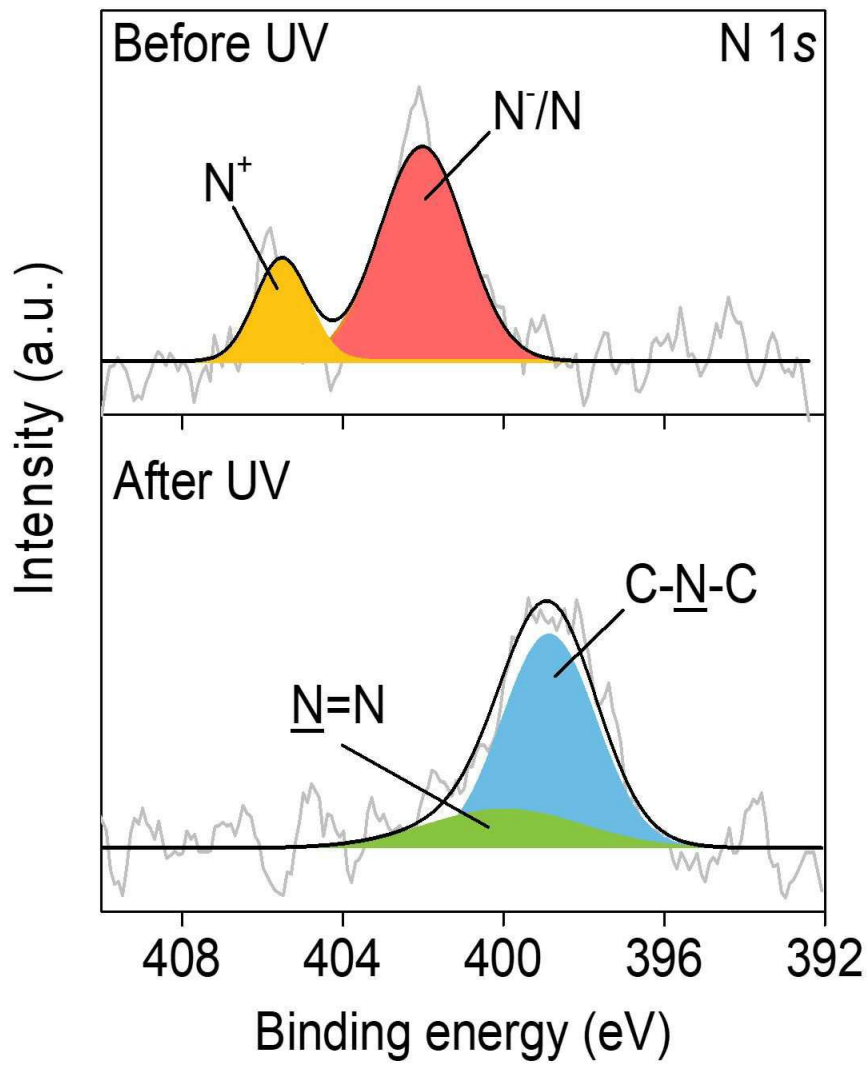
도면2



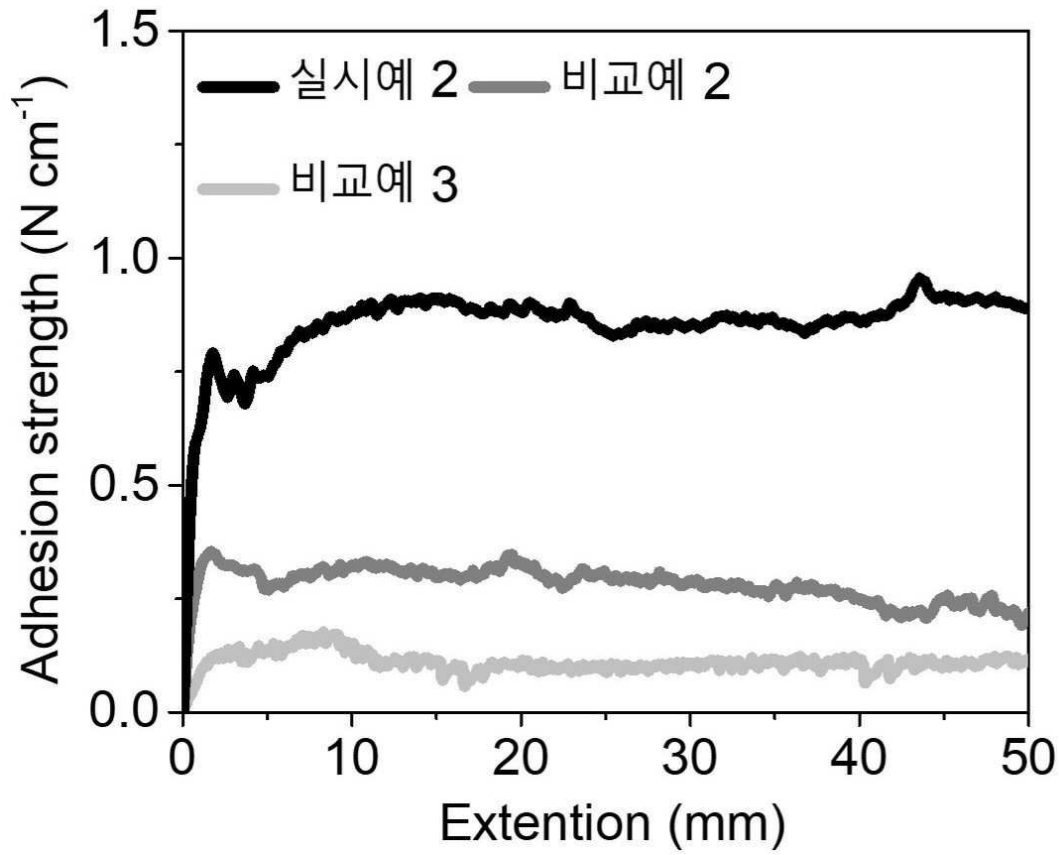
도면3



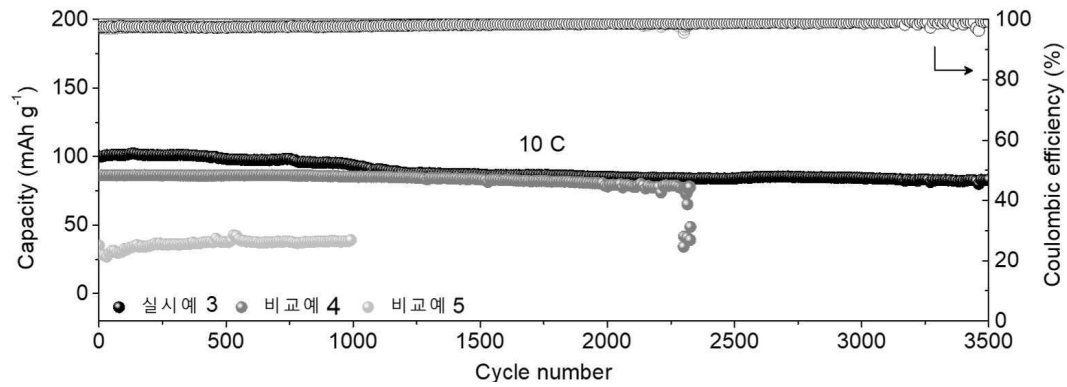
도면4



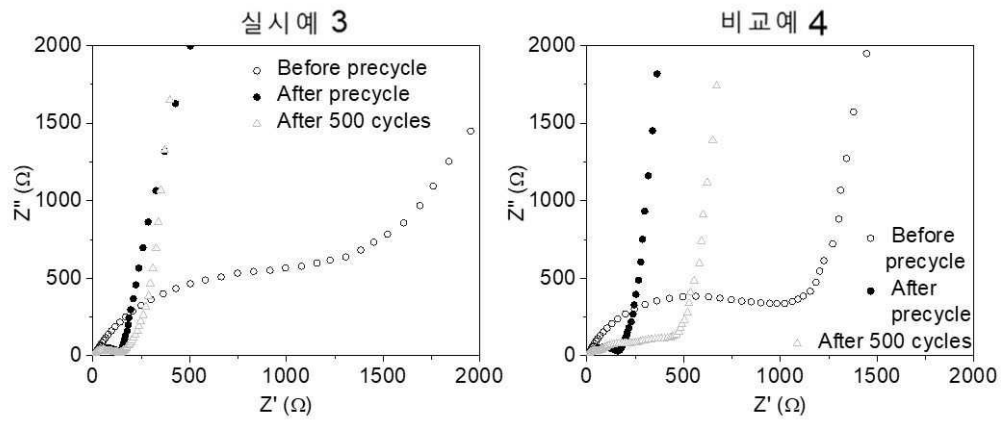
도면5



도면6



도면7



도면8

	사이클 전	500 사이클 후
실시예 3	Pristine 19.0 μm Al 10 μm	After 500th cycle 20.3 μm Al 20 μm
비교예 4	Pristine 15.9 μm Al 10 μm	After 500th cycle 31.0 μm Al 20 μm