



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0064790
(43) 공개일자 2019년06월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0163985
(22) 출원일자 2017년12월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
현대자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
기아자동차주식회사
서울특별시 서초구 현릉로 12 (양재동)
(72) 발명자
오승민
인천광역시 연수구 신송로118번길 6(송도동, 송도
풍림아이원1단지아파트) 113동 203호
여열매
경기도 안성시 양성면 덕봉길 102
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인세림

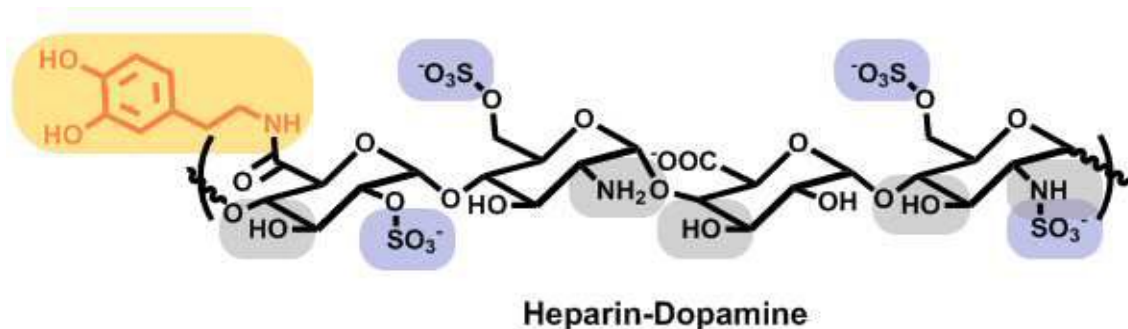
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지 및 리튬 이차전지 음극용 바인더

(57) 요약

개시된 실시예는 도파민 중합 헤파린을 포함하는 바인더를 사용하여 출력특성, 수명특성 및 전극접착 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다. 본 발명의 일 측면에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 Carboxymethyl cellulose(CMC), Styrene-butadiene Rubber(SBR) 및 Sulfonate작용기와 Amine기를 포함하는 Polysaccharide를 포함하는 바인더를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

(72) 발명자

고기석

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 73(권선동, 수원아이파크시티3단지) 314동 1204호

이윤성

경기도 수원시 권선구 동수원로145번길 23(권선동, 수원아이파크시티4단지) 413동 1103호

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트) 203동 1101호

문준영

인천광역시 연수구 아카데미로 119(송도동) 인천대학교 공대 A동 568호

이국주

인천광역시 계양구 주부토로496번길 20-1(계산동, 한성파크타운) 6동 202호

명세서

청구범위

청구항 1

양극;

음극;

상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및

전해질;을 포함하고,

상기 음극은 Carboxymethyl cellulose(CMC), Styrene-butadiene Rubber(SBR) 및 Sulfonate작용기와 Amine기를 포함하는 Polysaccharide를 포함하는 바인더를 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 CMC를 10wt% 이하(0은 제외)로 포함하는 리튬 이차전지

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 SBR을 10wt% 이하(0은 제외)로 포함하는 리튬 이차전지

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 CMC와 상기 SBR을 10wt% 이하(0은 제외)로 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Polysaccharide는 Dopamine이 중합된 Heparin을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 바인더는 Dopamine이 중합된 상기 Heparin을 20wt% 이하(0은 제외)로 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 Polysaccharide를 20wt% 이하(0은 제외)로 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 음극은 흑연 및 실리콘을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 9

10wt% 이하(0은 제외)의 Carboxymethyl cellulose (CMC);

10wt% 이하(0은 제외)의 Styrene-butadiene Rubber(SBR); 및

20wt% 이하(0은 제외)의 Dopamine중합Heparin;을 포함하는 리튬 이차전지 음극용 바인더.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 CMC와 상기 SBR의 함량의 합은 10wt% 이하(0은 제외)인 리튬 이차전지 음극용 바인더.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 CMC는 5wt%이하(0은 제외)로 포함되는 리튬 이차전지 음극용 바인더.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 SBR은 5wt%이하(0은 제외)로 포함되는 리튬 이차전지 음극용 바인더.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 Dopamine중합Heparin 은 10wt%이하(0은 제외)로 포함되는 리튬 이차전지 음극용 바인더.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로, 리튬 이차전지는 전기 활성 물질을 수용함으로써 납전지나 니켈/카드뮴전지에 비해 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 크다. 이에 따라, 리튬 이차전지는 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기차(Hybrid Electric Vehicle, HEV)의 에너지 저장수단으로 사용되고 있다.

[0003] 전기자동차의 주행거리 향상을 위해 전지 에너지 고밀도화가 요구되고 있고, 이를 달성하기 위해서는 사용되는 소재의 에너지밀도가 향상되어야 한다. 현재는 Ni, Co, Mn계열 양극소재 및 흑연 음극을 사용한 리튬 이차전지가 개발되고 있으나, 에너지밀도의 한계성을 극복하기 위해 이를 대체할 만한 소재들이 개발되고 있다. 그 중 실리콘의 경우 4000mAh/g이 넘는 용량으로 기존 흑연 (360mAh/g)대비 높은 에너지밀도를 가지고 있어 이를 개발하는 것이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 개시된 실시예는 실리콘이 포함된 음극에 도파민 중합 헤파린을 포함하는 바인더를 사용하여 출력특성, 수명특성 및 전극접착 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 개시된 실시예의 일 측면에 따른 리튬 이차전지는 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극은 Carboxymethyl cellulose(CMC), Styrene-butadiene Rubber(SBR) 및 Sulfonate작용기와 Amine기를 포함하는 Polysaccharide를 포함하는 바인더를 포함한다.

[0006] 또한, 상기 바인더는 상기 CMC를 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다.

[0007] 또한, 상기 바인더는 상기 SBR을 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다.

[0008] 또한, 상기 바인더는 상기 CMC와 상기 SBR을 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다.

- [0009] 또한, 상기 Polysaccharide는 Dopamine이 중합된 Heparin을 포함할 수 있다.
- [0010] 또한, 상기 바인더는 Dopamine이 중합된 상기 Heparin을 20wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 바인더는 상기 Polysaccharide를 20wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 음극은 흑연 및 실리콘을 포함할 수 있다.
- [0013] 개시된 실시예의 일 측면에 따른 리튬 이차전지 음극용 바인더는 10wt% 이하(0은 제외)의 Carboxymethyl cellulose (CMC); 10wt% 이하(0은 제외)의 Styrene-butadiene Rubber(SBR); 및 20wt% 이하(0은 제외)의 Dopamine중합Heparin;을 포함한다.
- [0014] 또한, 상기 CMC와 상기 SBR의 함량의 합은 10wt% 이하(0은 제외)일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 CMC는 5wt%이하(0은 제외)로 포함될 수 있다.
- [0016] 또한, 상기 SBR은 5wt%이하(0은 제외)로 포함될 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 Dopamine중합Heparin 은 10wt%이하(0은 제외)로 포함될 수 있다.

발명의 효과

- [0018] 개시된 실시예에 따른 바인더는 우수한 출력특성 및 수명특성과 우수한 전극접착 안정성을 제공할 수 있다.
- [0019] 또한, 개시된 실시예에 따른 바인더는 흑연과 실리콘 복합전극의 실리콘의 부피 팽창을 억제할 수 있다.
- [0020] 또한, 개시된 실시예에 따른 바인더는 리튬이온의 이온전도도를 상승시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 개시된 실시예에 따른 도파민이 중합된 헤파린을 도시한다.
- 도 2는 헤파린과 도파민이 중합된 헤파린의 흡광도를 도시한다.
- 도 3은 바인더의 종류에 따른 필로프 테스트의 결과를 도시한다.
- 도 4는 바인더의 종류에 따른 음극의 최초 충/방전 프로파일을 도시한다.
- 도 5는 바인더의 종류에 따른 음극의 사이클 성능 프로파일을 도시한다.
- 도 6은 바인더의 종류에 따른 음극의 방전 사이클 성능을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다. 본 명세서가 실시 예들의 모든 요소들을 설명하는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 일반적인 내용 또는 실시 예들 간에 중복되는 내용은 생략한다.
- [0023] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0024] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 예외가 있지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0025] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 첨부된 도면 및 표를 참조하여 상세히 설명한다. 우선 리튬 이차전지에 대해 설명한 후, 개시된 실시예에 따른 바인더에 대해 설명한다.
- [0026] 리튬 이차전지는 일반적으로, 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함한다. 전극 구조체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조에 통상적으로 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.
- [0027] 전극은 전극 활물질 및 개시되는 실시예에 따른 바인더를 포함한다. 구체적으로는 개시된 실시예에 따른 전극은 전극 집전체 위에 전극 활물질, 바인더 및 용매, 필요에 따라서 도전제를 혼합한 전극 슬러리를 일정 두께로 도포한 후, 그것을 건조 및 압연하여 형성될 수 있다. 개시된 실시예에 따른 바인더는 음극용 바인더로 구체적인 내용은 후술된다.
- [0028] 음극 제조에 사용되는 음극 활물질은 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 음극활물질이면 어느 것이나 가능하

다. 음극 활물질은 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 물질과, 리튬과 합금화가 가능한 금속물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합으로 이루어질 수 있다. 리튬을 가역적으로 흡장, 탈리할 수 있는 물질로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본 마이크로비드, 풀러렌(fullerene) 및 비정질탄소로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이 예시될 수 있다. 비정질탄소로는 하드카본, 코크스, 1500℃ 이하에서 소성한 MCMB, MPCF 등이 있다. 또한, 리튬과 합금화가 가능한 금속은 Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Ni, Ti, Mn 및 Ge로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 금속이 예시될 수 있다. 이들 금속 재료는 단독 또는 혼합 또는 합금화하여 사용될 수 있다. 또한, 상기 금속은 탄소계 물질과 혼합된 복합물로써 사용될 수 있다.

[0029] 개시된 실시예에 따르면, 음극 활물질은 전술한 흑연계 음극활물질과 실리콘(Si)계 음극 활물질의 복합체를 포함한다. 실리콘계 음극 활물질은 고용량이나, 충방전시 과도하게 팽창하여 바인더의 접착력에 영향을 미쳐, 수명특성이 낮아지는 문제점이 있다. 그러나, 개시된 실시예에 따른 바인더는 전술한 문제를 해결하여, 출력특성, 수명특성 및 전극접착 안정성이 우수한 리튬 이온 전지를 제공할 수 있다.

[0030] 실리콘계 음극 활물질은, 실리콘 산화물, 실리콘 입자 및 실리콘 합금 입자 등을 포함하는 의미이다. 상기 합금의 대표적인 예로는 실리콘 원소에 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 티타늄(Ti) 등의 고용체, 금속간 화합물, 공정합금 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0031] 개시된 실시예에 따른 양극 제조시 사용되는 양극 활물질은, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 포함한다. 구체적으로 양극활물질은 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것이 사용될 수 있다.

[0032] 개시된 실시예에 따른 전극에는 전술한 전극 활물질과 바인더 이외에도, 첨가제로서 분산매, 도전제, 점도 조절제, 충전제 등의 기타의 성분들이 더 포함될 수 있다.

[0033] 분리막은 양극 및 음극 사이의 단락을 방지하고 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 분리막은 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 등의 폴리올레핀계 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것이 사용될 수 있다. 또한 다공성의 폴리올레핀 필름에 안정성이 우수한 수지가 코팅된 필름이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0034] 전해질은 리튬염과 비수성 유기 용매를 포함하며, 충방전 특성 개량, 과충전 방지 등을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염으로는, 예를 들면, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{Li}(\text{SO}_2\text{F})_2\text{N}$ (LiFSI) 및 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[0035] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스터, 에테르 또는 케톤을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스터로는 γ -부티로락톤(GBL), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으나 이들에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 또한, 상기 비수성 유기 용매는 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 브로모벤젠, 클로로벤젠, 사이클로헥실벤젠, 이소프로필벤젠, n-부틸벤젠, 옥틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 메시틸렌 등이 사용될 수 있으며, 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[0037] 이하, 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지 음극용 바인더가 구체적으로 설명된다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 중량%(wt%)이다.

[0038] 개시된 실시예에 따른 바인더는, Carboxymethyl cellulose(이하 CMC), Styrene-butadiene Rubber(이하 SBR) 및 Sulfonate작용기와 Amine기를 포함하는 Polysaccharide를 포함할 수 있다. 개시된 실시예는 Sulfonate작용기와 Amine기를 포함하는 Polysaccharide로 Heparin 또는 Dopamine이 중합된 Heparin을 사용할 수 있으나, Dopamine이 중합된 Heparin이 사용되는 것이 바람직하다.

- [0039] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지는 음극으로 흑연과 실리콘 복합체를 포함하고, 흑연 및 실리콘 복합체를 포함하는 음극의 접착성 향상을 위해, 흑연계 음극에 사용되는 수계 바인더인 CMC/SBR과 실리콘계 음극의 접착 강도 및 부피팽창 억제를 위한 Heparin계열 고분자 바인더가 혼합된 바인더를 포함한다.
- [0040] 개시된 실시예에 따른 리튬 이차전지는 에너지 밀도의 증가를 위해 흑연보다 에너지 밀도가 높은 실리콘을 음극 재료로 포함한다. 그러나 실리콘은 충방전 과정에서 부피가 팽창하는 문제가 있다. 실리콘의 경우 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 까지 충전이 될 경우, 그 부피가 약 4배까지 팽창하게 되는데, 이는 전극의 탈리 및 크랙을 발생시키고, 전극의 수명 뿐만 아니라 안정성까지 위협하는 요소로 작용할 수 있다. 이에 개시된 실시예는 전술한 것처럼, CMC/SBR과 함께 도파민이 중합된 헤파린을 바인더로 포함하여, 실리콘의 부피팽창을 억제함으로써 흑연과 실리콘의 복합체를 음극으로 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0041] 개시된 실시예에 따른 바인더는 CMC를 포함하는데, CMC는 흑연을 사용하여 수용성 슬러리를 제조할 때 흑연과 물의 계면분산을 위해 사용될 수 있다. 개시된 실시예에 따른 바인더는 CMC를 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 5wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다. CMC의 함량이 전술한 범위를 벗어날 경우, 음극의 에너지밀도가 감소하거나 슬러리 경화가 발생하여 슬러리의 믹싱이 제대로 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 개시된 실시예에 따른 바인더에 포함되는 CMC의 함량은 전술한 범위에 속하는 것이 바람직하다.
- [0042] 개시된 실시예에 따른 바인더는 SBR을 포함하는데, SBR은 흑연, 도전재, 집전체 등의 결합을 위한 바인더이다. 개시된 실시예에 따른 바인더는 SBR을 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 5wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다. SBR의 함량이 전술한 범위를 벗어날 경우, 음극의 에너지밀도가 감소하거나 슬러리 경화가 발생하여 슬러리의 믹싱이 제대로 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 개시된 실시예에 따른 바인더에 포함되는 SBR의 함량은 전술한 범위에 속하는 것이 바람직하다.
- [0043] 전술한 CMC와 SBR은 개시된 실시예에 따른 바인더에 함께 포함되며, 그 함량의 합은 10wt% 이하(0은 제외)인 것이 바람직하다.
- [0044] 개시된 실시예에 따른 바인더는 도파민이 중합된 헤파린을 20wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 10wt% 이하(0은 제외)로 포함할 수 있다. 도파민 중합 헤파린의 함량이 전술한 범위를 벗어날 경우, 음극의 에너지밀도가 감소하거나 전지의 수명이 감소하며, 음극이 집전체에서 탈리되거나 부서지는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 개시된 실시예에 따른 바인더에 포함되는 도파민 중합 헤파린의 함량은 전술한 범위에 속하는 것이 바람직하다.
- [0045] 헤파린은 CMC와 수소결합 또는 공유결합을 할 수 있는 사이트들이 다수 존재하며, 이는 가교제의 역할을 수행할 수 있다. 또한, SO_3^- 작용기는 리튬 이온의 전달을 도울 수 있는 장점이 있다. 또한, 도파민의 카테콜 작용기는 실리콘 소재와의 강한 접착력을 지니고 있으므로, 도파민을 헤파린에 중합함으로써, 물리적으로 향상된 접착력이 제공될 수 있다.
- [0046] 이하, 개시된 실시예에 따른 도파민 중합 헤파린 고분자를 합성하는 방법과 리튬 이차전지의 전극을 제조하는 방법이 설명된다.
- [0047] <실시예1>
- [0048] 실시예 1은 도파민을 헤파린에 중합시키기 위해, 헤파린에 도파민을 그래프트(graft) 중합을 통해 접목시킨다. 도파민 중합 헤파린을 합성하기 위해, 우선 증류된 헤파린 1.0g을 pH6의 Phosphate 버퍼용액 (PBS 100ml)에 녹인다. 교반 후 EDC(1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide) 1.63g과 NHS(N-Hydroxysuccinimide) 0.98g을 pH6의 PBS용액에 녹인 후 헤파린이 녹은 용액과 혼합한다. 이렇게 혼합된 용액에 0.5g의 도파민 용액을 용해시킨후 9시간 동안 상온에서 교반한다. 반응이 끝난 후 cellulose membrane (MWCO = 12kDa)을 사용하여, 혼합용액을 증류수로 정제(purify)하고, 냉동건조하여 도파민 중합 헤파린을 합성한다. 합성된 도파민 중합 헤파린 고분자의 화학식은 도 1에 도시된 바와 같으며, 도 2에 도시된 것처럼, UV-vis spectrometer를 이용하여 도파민 중합 헤파린의 합성을 확인할 수 있다.
- [0049] 도 2에 도시된 것처럼, 헤파린만을 증류수에 녹인 후, UV-vis spectrometer로 확인하면, 도파민의 흡광파장인 280nm에서 피크가 검출되지 않는다. 반면, 실시예1에 따라 합성된 도파민 중합 헤파린의 경우, 도파민의 흡광파장인 280nm에서 피크가 검출되는 것을 확인할 수 있고, 따라서, 도파민 중합 헤파린이 합성된 것을 확인할 수

있다.

[0050] <실시예 2>

[0051] 실시예 2는 실시예 1에 따라 합성된 도파민 중합 헤파린을 이용하여 음극을 제조한다. 실시예 2에 따르면, 그래파이트(graphite)와 실리콘 산화물이 93:7로 혼합된 전극활물질, 카본 블랙(carbon black) 도전재 및 CMC+SBR 2.9wt%의 1차 바인더를 증류수에 분산시켜 슬러리를 준비한다. 준비된 슬러리에 2차 바인더인 도파민 중합 헤파린을 0.1wt%를 추가하여 전극 슬러리를 제조한다. 전극활물질, 도전재 및 바인더가 8:1:1의 비율로 마련될 수 있으며, 바인더는 도파민 중합 헤파린, CMC 및 SBR이 0.1:0.9:2로 마련될 수 있다. 집전체인 구리 호일에 상기 전극 슬러리를 두께가 80mm가 되도록 콤팩터 방식으로 도포한다. 전극 슬러리가 도포된 후 80℃의 온도에서 건조하여 리튬 이차전지용 음극을 제조한다.

[0052] 도 3은 개시된 실시예에 따라 제조된 음극에 필로프 테스트를 수행한 결과를 나타낸다. 도 3에 도시된 것처럼, 도파민 중합 헤파린이 CMC/SBR과 함께 사용된 바인더로 제조된 음극의 경우, 도파민 중합 헤파린이 포함되지 않은 바인더로 제조된 음극보다 박리강도가 큰 것을 알 수 있다. 즉, 도파민 중합 헤파린 고분자가 바인더에 사용될 경우, 전극의 접착력이 향상되는 것을 알 수 있다.

[0053] 도 4는 바인더의 종류에 따른 음극의 최초 정전류 충/방전 평가 프로파일을 도시한다. 도 4는 0.005 내지 2V(vs Li/Li+) 사이, 0.05 C에서 얻어진 최초 사이클 전압 프로파일을 보여준다. 도 4에 도시된 것처럼, 도파민 중합 헤파린이 CMC/SBR과 함께 사용된 바인더로 제조된 음극의 경우, 도파민 중합 헤파린이 포함되지 않은 바인더로 제조된 음극보다 리튬화(lithiation) 시에 가장 작은 저항을 보여준다. 이는 바인더가 충전 중의 실리콘 소재의 부피증가를 억제하면서 저항이 감소되는 것을 의미한다.

[0054] 도 5는 바인더의 종류에 따른 음극의 사이클 성능 프로파일을 도시한다. 도 5에 도시된 것처럼, 도파민 중합 헤파린이 CMC/SBR과 함께 사용된 바인더로 제조된 음극의 경우, 도파민 중합 헤파린이 포함되지 않은 바인더로 제조된 음극보다, 150번째 cycle retention은 71.5%로 가장 안정적인 성능을 보여준다.

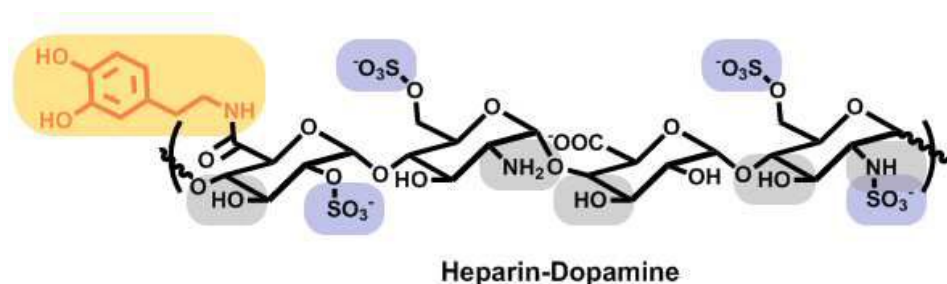
[0055] 도 6은 바인더의 종류에 따른 음극의 방전 사이클 성능을 도시한다.

[0056] 도 6은 0.5C 내지 20C 범위의 방전 C 레이트에서 각각의 바인더를 갖는 음극의 방전 사이클 성능을 나타내는데, 도 6에 도시된 것처럼, 도파민 중합 헤파린이 CMC/SBR과 함께 사용된 바인더로 제조된 음극의 경우, 도파민 중합 헤파린이 포함되지 않은 바인더로 제조된 음극보다, 우수한 rate performance를 보여준다. 이는, 도파민 중합 헤파린의 sulfonate 작용기가 리튬 이온의 확산에 도움을 주어 도파민 중합 헤파린이 사용되지 않은 전극보다 우수한 성능을 보여주는 것으로 볼 수 있다.

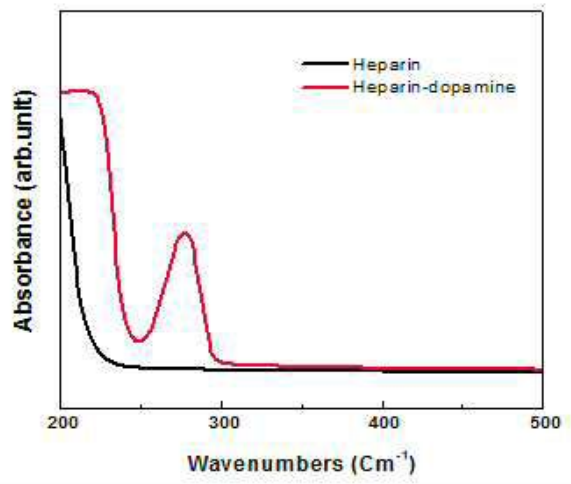
[0057] 이상에서와 같이 첨부된 도면을 참조하여 개시된 실시 예들을 설명하였다. 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고도, 개시된 실시예들과 다른 형태로 본 발명이 실시될 수 있음을 이해할 것이다. 개시된 실시예들은 예시적인 것이며, 한정적으로 해석되어서는 안 된다.

도면

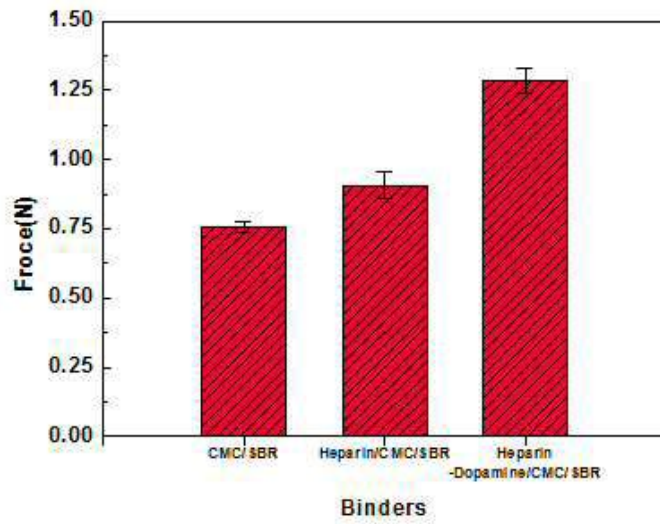
도면1



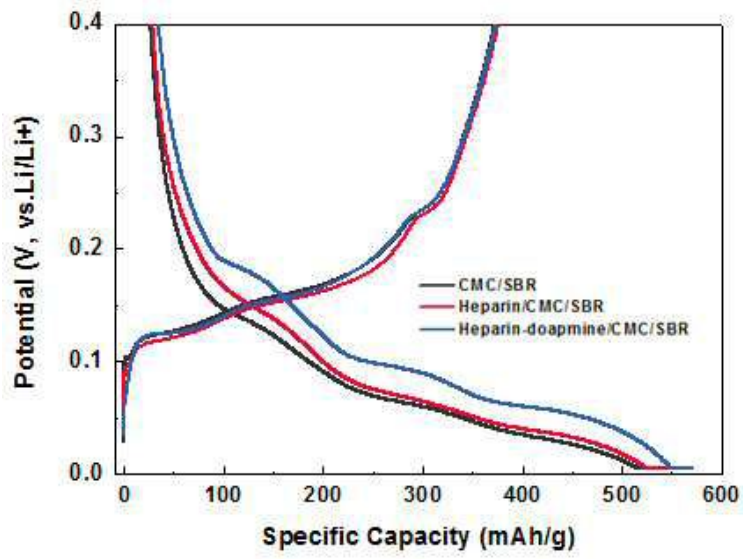
도면2



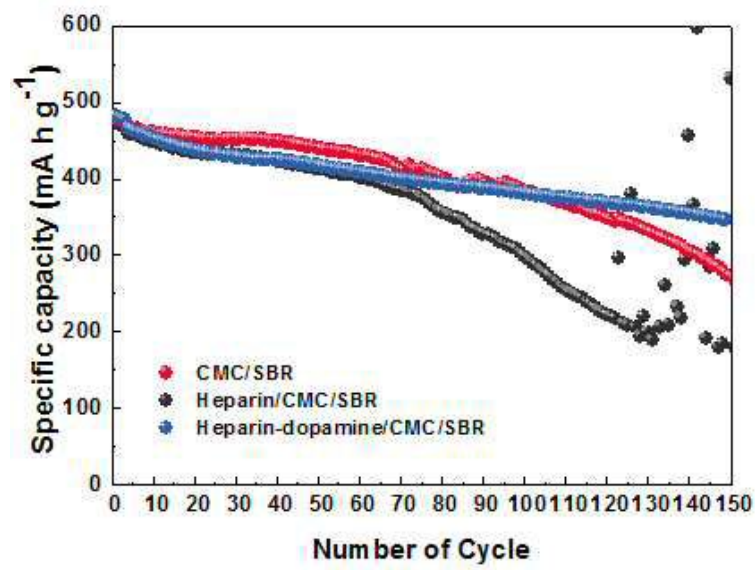
도면3



도면4



도면5



도면6

