



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0062188  
(43) 공개일자 2018년06월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/622 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2016-0162192  
(22) 출원일자 2016년11월30일  
심사청구일자 없음

(71) 출원인  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
울산과학기술원  
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50  
(72) 발명자  
김장배  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기  
술연구원)  
유자형  
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기  
술연구원)  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 7 항

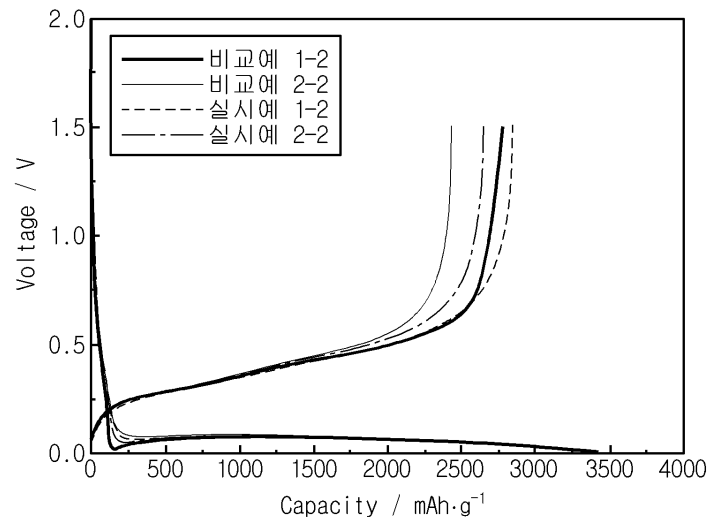
(54) 발명의 명칭 전극용 바인더, 이를 포함하는 애노드 및 상기 애노드를 포함하는 리튬 이차전지

### (57) 요약

본 발명은 붕소산 가교제; 및 2 이상의 구아검 분자들을 포함하되, 상기 붕소산 가교제는, 상기 2 이상의 구아검 분자들 각각에 존재하는 수산화기와 화학결합이 가능하고, 상기 2 이상의 구아검 분자들은 상기 붕소산 가교제에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성한 전극용 바인더, 이를 포함하는 애노드 및 상기 애노드를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명의 일 실시예에 따른 전극용 바인더는 실리콘계 애노드의 내구성을 향상시키는 역할을 하고, 본 발명에 따른 전극용 바인더가 적용된 애노드를 포함하는 리튬 이차전지의 초기 충방전 성능과 수명특성이 개선된다.

### 대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/134** (2013.01)

**H01M 4/386** (2013.01)

**H01M 2004/027** (2013.01)

**Y02E 60/122** (2013.01)

(72) 발명자

**김지민**

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술  
연구원)

**채중현**

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술  
연구원)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

붕소산 가교제; 및 2 이상의 구아검 분자들을 포함하되,  
상기 붕소산 가교제는, 상기 2 이상의 구아검 분자들 각각에 존재하는 수산화기와 화학결합이 가능하고,  
상기 2 이상의 구아검 분자들은 상기 붕소산 가교제에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성한 전극용 바인더.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 붕소산 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 단위체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극용 바인더.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 붕소산 가교제와 상기 구아검 분자의 중량비는 0.5:14.5 내지 2:13인 것을 특징으로 하는 전극용 바인더.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 붕소산 가교제의 중량 평균 분자량은, 10,551 g/mol 내지 15,678 g/mol인 것을 특징으로 하는 전극용 바인더.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 전극용 바인더는, 리튬 이차전지 애노드용 바인더인 것을 특징으로 하는 전극용 바인더.

#### 청구항 6

집전체; 및  
상기 집전체의 적어도 일면에 형성되고, 실리콘계 애노드 활물질, 도전재 및 전극용 바인더를 포함하는 애노드 활물질층을 포함하는 애노드로서,  
상기 전극용 바인더는 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전극용 바인더인 것을 특징으로 하는 애노드.

#### 청구항 7

캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,  
상기 애노드는, 제6항의 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 전극용 바인더, 이를 포함하는 애노드 및 상기 애노드를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 더욱 자세하게는 네트워크 구조를 형성한 구아검을 포함하는 전극용 바인더, 이를 포함하는 애노드 및 상기 애노드를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

## 배경 기술

- [0002] 리튬 이차전지는 에너지밀도가 높아 소형 IT 기기부터 전기자동차와 같은 중대형 전원으로 적용 분야가 확장됨에 따라 고에너지 밀도에 대한 요구가 늘어나고 있는데, 기존의 흑연을 활물질로 사용하는 애노드로는 이러한 니즈를 충족시키지 못한다.
- [0003] 차세대 애노드 활물질로서 실리콘계 활물질이 오래 전부터 고려되어 왔으나 충/방전시 리튬 이온의 흡장 및 탈리에 의한 극심한 부피팽창(~ 300%)은 전극 퇴화를 촉진하여 실리콘계 재료의 상용화에 있어 최대의 걸림돌이 되고 있다.
- [0004] 이러한 부피 변화는 실리콘계 활물질의 파쇄를 초래하여 새로운 계면을 노출시키고 노출된 계면은 전해액과의 부반응에 의한 새로운 SEI(부동태 피막)를 형성함으로써 지속적인 리튬 이온 및 전해액의 소모가 발생한다.
- [0005] 이렇게 파쇄된 실리콘 조각들은 원래의 도전구조로부터 이탈하여 충/방전에 참여할 수 없는 데드 페이스(dead phase)를 형성하고, 이는 수명 퇴화가 일어나는 원인이 되고 있다.
- [0006] 그리고, 외부적으로 극심한 부피팽창은 전극의 두께를 증가시켜 배터리의 물리적인 두께가 늘어나게 되고, 이로 인해 배터리 팩의 설계에도 중대한 문제를 유발하게 된다.
- [0007] 이러한 문제점들을 해결하고자 많은 시도가 있었으나 대부분은 복합체 또는 구조체 형태의 활물질을 제조하여 활물질 자체에서 부피변화를 수용하는 컨셉으로 개발이 진행되고 있다.
- [0008] 바인더는 전극의 일체성을 부여하는 매우 중요한 부재료로서, 활물질의 도전구조를 유지하는데 큰 역할을 함에도 기존의 바인더(SBR/CMC 등) 외에 적용할 만한 수계 바인더는 아직 부족한 것이 현실이다.
- [0009] 그리고, 상기 SBR/CMC 바인더는 흑연계 애노드 활물질에 사용하는 수계 바인더로서, 실리콘계 애노드처럼 부피 변화가 극심한 흡장 및 탈리 시스템에는 적절치 않아 신규한 바인더 시스템이 필요한 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 리튬 이온의 흡장 및 방출에 따라 부피변화가 큰 고용량의 전극 활물질과 함께 사용되는 전극용 바인더로서, 네트워크 구조를 형성한 구아검을 포함하는 전극용 바인더, 이를 포함하는 애노드 및 상기 애노드를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 붕소산 가교제; 및 2 이상의 구아검 분자들을 포함하되, 상기 붕소산 가교제는, 상기 2 이상의 구아검 분자들 각각에 존재하는 수산화기와 화학결합이 가능하고, 상기 2 이상의 구아검 분자들은 상기 붕소산 가교제에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성한 전극용 바인더가 제공된다.
- [0012] 여기서, 상기 붕소산 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 단위체를 포함하는 것일 수 있다.
- [0013] 그리고, 상기 붕소산 가교제와 상기 구아검 분자의 중량비는 0.5:14.5 내지 2:13일 수 있다.
- [0014] 한편, 상기 붕소산 가교제의 중량 평균 분자량은, 10,551 g/mol 내지 15,678 g/mol일 수 있다.
- [0015] 그리고, 상기 전극용 바인더는, 리튬 이차전지 애노드용 바인더일 수 있다.
- [0016] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되고, 실리콘계 애노드 활물질, 도전재 및 전극용 바인더를 포함하는 애노드 활물질층을 포함하는 애노드로서, 상기 전극용 바인더는 전술한 본 발명의 전극용 바인더인 것을 특징으로 하는 애노드가 제공된다.
- [0017] 한편, 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 애노드는, 전술한 본 발명의 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.

## 발명의 효과

- [0018] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극용 바인더는 실리콘계 애노드의 내구성을 향상시키는 역할을 한다.
- [0019] 그리고, 본 발명에 따른 전극용 바인더가 적용된 애노드를 포함하는 리튬 이차전지의 초기 충방전 성능과 수명 특성이 개선된다.

### 도면의 간단한 설명

- [0020] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- 도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 초기 충방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 리튬 이차전지의 수명특성을 나타낸 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명을 상세히 설명하기로 한다. 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [0022] 본 발명에 따른 전극용 바인더는, 붕소산 가교제; 및 2 이상의 구아검 분자들을 포함하되, 상기 붕소산 가교제는, 상기 2 이상의 구아검 분자들 각각에 존재하는 수산화기와 화학결합이 가능하고, 상기 2 이상의 구아검 분자들은 상기 붕소산 가교제에 의해 서로 가교되어 네트워크 구조를 형성한다.
- [0023] 구아검(Guar gum)은 자연에서 추출되는 천연 비이온성 다당류(natural nonionic polysaccharide)로서, 물에 잘 녹고 환경친화적이며 필름 형성이 용이하여 신규한 바인더로서 연구가 진행되고 있다. 이러한 구아검은 다당류 백본(polysaccharide backbone)을 가지므로, 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 구조가 유사한 특징이 있다.
- [0024] 종래에는, 주로 구아검 자체를 전극용 바인더로 적용한 실리콘계 애노드의 성능을 평가한 연구가 진행되었다.
- [0025] 그러나, 본 발명에서는 구아검의 다당류 링(polysaccharide ring)에 많이 존재하는 인접한 수산화기(vicinal hydroxyl group(-OH))에 화학적으로 결합할 수 있는 붕소산 가교제를 이용하여, 상기 2 이상의 구아검 분자들이 서로 가교되어 형성된 네트워크 구조의 전극용 바인더를 제공한다.
- [0026] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극용 바인더가 적용된 리튬 이차전지는, 가교되지 않은 구아검을 바인더로 사용하는 경우에 비해, 초기 충방전 성능과 수명특성이 개선되는 효과가 발생하는데, 이는 상기 전극용 바인더를 사용함으로써 전극의 내구성이 향상되었기 때문이다.
- [0027] 이때, 상기 붕소산 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 단위체를 포함하는 것일 수 있는데, 이러한 폴리에틸렌 글리콜 단위체를 포함함으로써 수용성을 증가시킬 수 있다는 장점이 있다.
- [0028] 그리고, 상기 붕소산 가교제와 상기 구아검 분자의 중량비는 0.5:14.5 내지 2:13일 수 있다. 이러한 수치범위를 만족하면, 가교의 밀도가 너무 높지 않고, 적절한 밀도로 가교가 되도록 조절함으로써, 전극 활물질의 큰 부피 변화에 상기 전극용 바인더가 완충작용을 하는 효과를 발휘할 수 있다.
- [0029] 한편, 상기 붕소산 가교제의 중량 평균 분자량은, 10,551 g/mol 내지 15,678 g/mol일 수 있다. 이처럼 고분자에 해당하는 붕소산 가교제는 다른 가교제와 달리 풍부한 가교연결 작용기를 가지고 있어, 하나의 분자로도 다량의 구아검 분자를 가교시킬 수 있다. 또한, 이러한 중량 평균 분자량을 갖는 붕소산 가교제는 외부장력에 대해 뛰어난 내구성을 가지고 있어, 가교 이후에도 일반적인 가교제에 비해 전극 활물질을 효과적으로 바인딩해주는 역할을 할 수 있다.
- [0030] 여기서, 상기 전극용 바인더는, 리튬 이차전지 애노드용 바인더일 수 있는데, 이에만 한정되는 것은 아니고, 리튬 이차전지 외의 다른 전기화학소자의 애노드 또는 캐소드의 바인더로도 사용될 수 있다.
- [0031] 한편, 본 발명의 다른 측면에 따르면, 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성되고, 실리콘계 애노드 활물질, 도전재 및 전극용 바인더를 포함하는 애노드 활물질층을 포함하는 애노드로서, 상기 전극용 바인더는 전술한 본 발명의 전극용 바인더인 것을 특징으로 하는 애노드가 제공된다.

- [0032] 그리고, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터 및 비수 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 애노드는, 전술한 본 발명의 애노드인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지가 제공된다.
- [0033] 리튬 이차전지의 애노드에 적용되어 사용되는 애노드 활물질은 리튬 이온의 흡장 및 방출에 따라 부피 팽창이 발생한다. 특히, 상기 애노드 활물질로서 실리콘계 애노드 활물질을 사용하는 경우 부피 팽창이 더욱 심화될 수 있다. 이러한 부피 팽창으로 인해 리튬 이차전지의 사이클이 진행될수록, 애노드 활물질층의 표면에 형성되어 있던 기공의 크기가 커지면서, 크랙이 형성될 수 있으며, 이러한 크랙의 형성으로 인해 애노드 활물질층의 탈리가 발생하여, 활물질과 집전체간의 도전성이 저하될 뿐만 아니라 애노드 활물질간의 도전성이 저하됨으로써, 리튬 이차전지의 충방전 특성을 저하시켜 결국엔 리튬 이차전지의 수명 특성을 저하시키게 된다.
- [0034] 여기서, 상기 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0035] 그리고, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 스택(stack, lamination), 폴딩(folding) 및 스택/폴딩 공정이 가능하다.
- [0036] 그리고, 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0037] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 적용될 캐소드로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 캐소드 활물질을 집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다.
- [0038] 상기 캐소드 활물질의 비제한적인 예로는 종래 리튬 이차전지의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드 활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간 산화물, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬철 산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합 산화물을 사용할 수 있다. 그리고 캐소드 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- [0039] 한편, 본 발명에서 사용되는 세퍼레이터는 당해 분야에서 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 고분자 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0040] 상기 폴리올레핀계 다공성 고분자 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [0041] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.
- [0042] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5  $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 다공성 고분자 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01  $\mu\text{m}$  내지 50  $\mu\text{m}$  및 10 내지 95 %일 수 있다.
- [0043] 또한, 상기 세퍼레이터의 기계적 강도 향상 및 리튬 이차전지의 안전성을 향상시키기 위해, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에, 무기물 입자와 고분자 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 더 포함할 수 있다.
- [0044] 이러한 다공성 코팅층에 포함되는 고분자 바인더는, 상기 무기물 입자들 표면의 일부 또는 전체에 코팅되며, 상기 무기물 입자들은 밀착된 상태로 상기 고분자 바인더에 의해 서로 연결 및 고정되며, 상기 무기물 입자들 사이에 존재하는 인터스티셜 볼륨(interstitial volume)으로 인해 기공들이 형성되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 서로 밀착된 상태로 존재하며, 무기물 입자들이 밀착된 상태에서 생기는 인터스티셜 볼륨이 다공성 코팅층의 기공이 될 수 있다.
- [0045] 한편, 본 발명에서 사용될 수 있는 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차

전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염의 음이온으로는  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $N(CN)_2^-$ ,  $BF_4^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $(CF_3)_2PF_4^-$ ,  $(CF_3)_3PF_3^-$ ,  $(CF_3)_4PF_2^-$ ,  $(CF_3)_5PF^-$ ,  $(CF_3)_6P^-$ ,  $CF_3SO_3^-$ ,  $CF_3CF_2SO_3^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2N^-$ ,  $(FSO_2)_2N^-$ ,  $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$ ,  $(CF_3SO_2)_2CH^-$ ,  $(SF_5)_3C^-$ ,  $(CF_3SO_2)_3C^-$ ,  $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$ ,  $CF_3CO_2^-$ ,  $CH_3CO_2^-$ ,  $SCN^-$  및  $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0046] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기 용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[0047] 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0049] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0050] 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[0051] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0052] 그리고 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\gamma$ -발레로락톤,  $\gamma$ -카프로락톤,  $\sigma$ -발레로락톤 및  $\epsilon$ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0053] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 리튬 이차전지의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 리튬 이차전지 조립 전 또는 리튬 이차전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0054] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

## [0056] 실리콘계 전극 활물질 슬러리의 제조

### [0057] (1) 실시예 1-1

[0058] 전극 활물질로서, 50 nm 이하의 실리콘 나노입자를 사용하였고, 도전재로는 수퍼-P를 사용하였으며, 바인더로서 네트워크 구조의 구아검을 혼합하여 전극 활물질 슬러리를 제조하였다. 물이 상기 바인더를 용해시키는 용매의 역할을 하였다. 이때, 상기 애노드 활물질, 도전재 및 바인더는 70:15:15의 중량비가 되도록 혼합하였으며, 상기 네트워크 구조의 구아검 바인더는 구아검과 붕소산 가교제가 14.25:0.75의 중량비로 혼합되어 가교가 이루어

졌다.

(2) 실시예 2-1

구아검과 붕소산 가교제가 13.5:1.5의 중량비로 혼합되어 가교되어 형성된 네트워크 구조의 구아검 바인더를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 활물질 슬러리를 제조하였다.

(3) 비교예 1-1

네트워크 구조의 구아검 바인더 대신, 같은 함량의 SBR/CMC(SBR과 CMC의 중량비는 7:3)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 활물질 슬러리를 제조하였다.

(4) 비교예 2-1

네트워크 구조의 구아검 바인더 대신, 같은 함량의 가교되지 않은 구아검을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 전극 활물질 슬러리를 제조하였다.

**반쪽 셀의 제조**

(1) 실시예 1-2

상기 실시예 1-1에서 제조된 실리콘계 전극 활물질 슬러리를 통상적인 방법으로 구리(Cu) 호일 집전체에 코팅하여, 전극을 제조하였다. 이렇게 제조된 전극을 양극으로, 리튬 금속을 음극으로 설정하였으며, 상기 전극 사이에 폴리에틸렌 다공성 고분자 막을 개재시켜 만든 전극조립체를 이용하여 코인형 반쪽 셀을 제조하였다. 이때, 비수 전해액으로는 EC:DEC = 3:7의 부피비가 되도록 혼합된 비수용매에, 1.3M LiPF<sub>6</sub> 리튬염과 10 중량% FEC가 첨가제로 혼합된 것을 사용하였다.

(2) 실시예 2-2

양극으로 실시예 2-1에서 제조된 전극 활물질 슬러리를 이용하여 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1-2와 동일한 방법으로 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

(3) 비교예 1-2

양극으로 비교예 1-1에서 제조된 전극 활물질 슬러리를 이용하여 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1-2와 동일한 방법으로 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

(4) 비교예 2-2

양극으로 비교예 2-1에서 제조된 전극 활물질 슬러리를 이용하여 제조된 양극을 사용하는 것을 제외하고 실시예 1-2와 동일한 방법으로 코인형 반쪽 셀을 제조하였다.

**반쪽 셀의 사이클 특성 평가**

상기 제조된 코인형 반쪽 셀을 이용하여, 초기 충방전 특성을 측정하여 아래의 표 1 및 도 1에 나타내었다.

**표 1**

|             | 실시예 1-2 | 실시예 2-2 | 비교예 1-2 | 비교예 2-2 |
|-------------|---------|---------|---------|---------|
| 충전용량(mAh/g) | 3,286   | 3,096   | 3,336   | 2,958   |
| 방전용량(mAh/g) | 2,958   | 2,655   | 2,702   | 2,432   |

|                                |      |      |      |      |
|--------------------------------|------|------|------|------|
| 1 <sup>st</sup> Efficiency (%) | 86.5 | 85.7 | 81.0 | 82.2 |
|--------------------------------|------|------|------|------|

[0084] 상기 표 1 및 도 1을 살펴보면, 네트워크 구조가 아닌 일반적인 구아점을 사용한 비교예 2-2의 경우, 충방전 용량이 가장 작다는 것을 알 수 있다.

[0085] 또한, 일반적인 수계 바인더를 사용한 비교예 1-2의 경우, 충전 용량이 가장 크기는 하지만, 실시예들에 비해 초기 충방전 효율은 떨어졌음을 알 수 있다.

[0087] 나아가, 상기 제조된 코인형 반쪽 셀을 이용하여, 연속적인 충방전 사이클을 진행한 후, 용량 유지율을 측정하여 아래의 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

|        |                 |         |         |         |         |
|--------|-----------------|---------|---------|---------|---------|
| [0088] |                 | 실시예 1-2 | 실시예 2-2 | 비교예 1-2 | 비교예 2-2 |
|        | 첫 번째 용량(mAh/g)  | 2,842   | 2,655   | 2,702   | 2,432   |
|        | 40 번째 용량(mAh/g) | 1,789   | 1,604   | 1,669   | 1,218   |
|        | 용량 유지율 (%)      | 63.0    | 60.4    | 61.8    | 50.1    |

[0089] 상기 표 2 및 도 2를 살펴보면, 네트워크 구조가 아닌 일반적인 구아점을 사용한 비교예 2-2의 경우, 용량 유지율이 50 % 정도로 가장 낮았다.

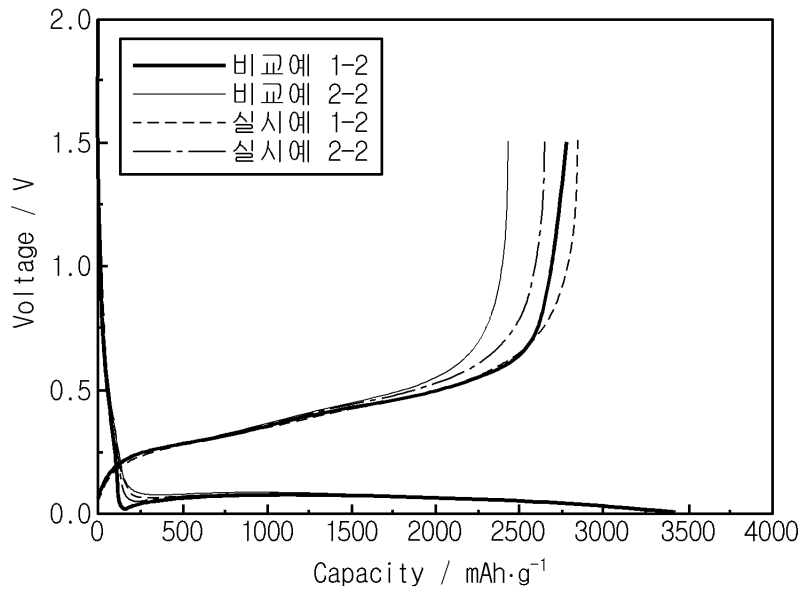
[0090] 한편, 실시예 1-2의 경우 용량 유지율이 63 % 정도로 측정되었는데, 다른 실험예들과 비교하여 가장 성능이 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

[0091] 참고로, 실시예 2-2의 경우, 비교예 2-2의 경우에 비해 현저히 향상된 용량 및 용량 유지율을 나타내지만, 비교예 1-2의 경우에 비해서는 낮은 용량과 용량 유지율을 보인다. 이러한 이유는, 가교밀도가 비교적 높아짐으로 인해, 전극용 바인더의 경도도 높아져, 전극 활물질의 큰 부피변화를 견디기에는 연성이 다소 부족해진 것으로 예측이 된다.

[0092] 이상의 설명은 본 발명의 기술 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과한 것으로서, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 수정 및 변형이 가능할 것이다. 따라서, 본 발명에 개시된 실시예들은 본 발명의 기술 사상을 한정하기 위한 것이 아니라 설명하기 위한 것이고, 이러한 실시예에 의하여 본 발명의 기술 사상의 범위가 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 보호 범위는 아래의 청구범위에 의하여 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술 사상은 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1



도면2

