



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0029327
(43) 공개일자 2023년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)
C08F 214/24 (2006.01) C08F 8/20 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/623 (2013.01)
C08F 214/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0111690

(22) 출원일자 2021년08월24일

심사청구일자 2021년08월24일

(71) 출원인

부산대학교 산학협력단

부산광역시 금정구 부산대로63번길 2 (장전동,
부산대학교)

부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연
동)

(72) 발명자

이진홍

부산 사하구 윤공단로 25-5

이승걸

부산 금정구 금샘로245번길 11

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김중석

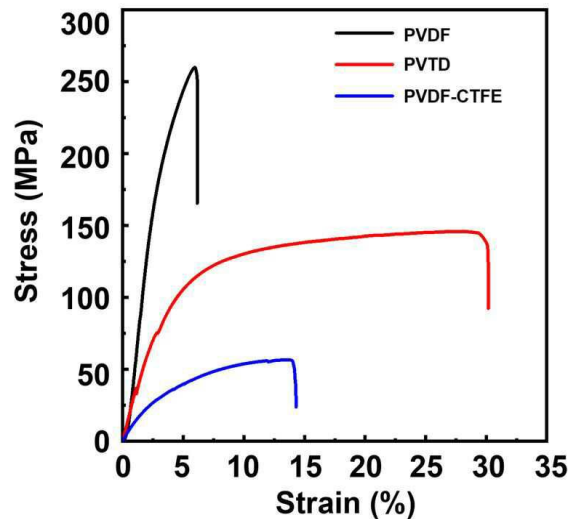
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 음극

(57) 요약

본 발명은 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 음극에 관한 것으로, 보다 구체적으로 유기촉매를 이용하여 불소계 고분자에 선택적으로 이중결합 기능을 형성하고, 이중의 첨가제 도입 없이 전극의 건조 과정만을 통해 상기 이중 결합에서 가교 구조 형성이 가능한 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 음극에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C08F 214/24 (2013.01)

C08F 8/20 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

(72) 발명자

조계용

부산 남구 용소로 45

최인혜

부산 금정구 금샘로18번길 56-21

김은지

경북 경산시 남천면 문화마을1길 43

서혁준

부산 해운대구 해운대로76번길 40

이용훈

부산 금정구 금강로 306

정호진

부산 남구 용소로 45

권영제

부산 남구 용소로 45

박재원

부산 남구 용소로 45

강선경

부산 금정구 장전온천천로101번길 22

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711130441
 과제번호 2020M3H4A3106354
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 나노·소재기술개발(R&D)
 연구과제명 반도체/전자산업 유해물질 제거용 반응형 나노복합필터 소재 기술 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 한국과학기술연구원
 연구기간 2021.01.25 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711126625
 과제번호 2019R1G1A1100122
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
 연구과제명 이온성 액정의 나노구조제어를 통한 이차전지 전해질 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 부산대학
 연구기간 2019.09.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711137669
 과제번호 2021R1A4A1022198
 부처명 과학기술정보통신부
 과제관리(전문)기관명 한국연구재단
 연구사업명 집단연구지원(R&D)
 연구과제명 신개념 광자-이온 융합 에너지저장 소재 설계 및 시스템 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 부산대학
 연구기간 2021.06.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415180148
 과제번호 20015987
 부처명 산업통상자원부
 과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
 연구사업명 소재부품기술개발
 연구과제명 MFR 10g10min 이상의 방사코팅용 mPVDF 수지 개발
 기 여 율 25/100
 과제수행기관명 원텍스
 연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

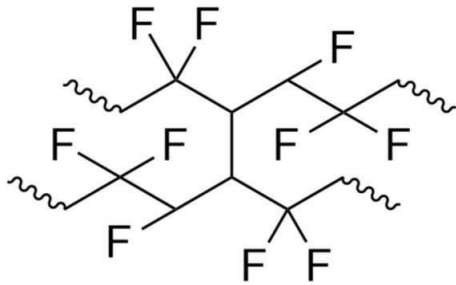
명세서

청구범위

청구항 1

하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더.

[화학식 1]



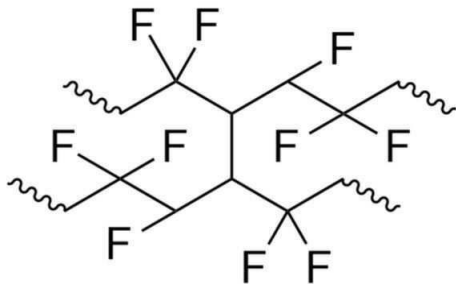
청구항 2

(A1) 불소계 고분자를 유기용매에 용해하여 용해물을 제조하는 단계;

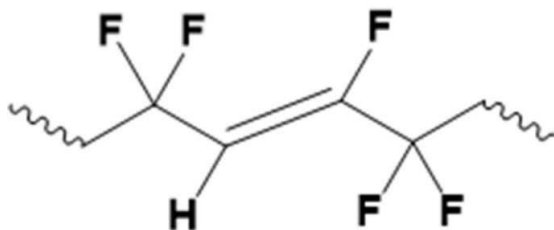
(A2) 상기 용해물에 촉매를 첨가하여 이중결합이 형성된 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

(A3) 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 열처리하여 가교(cross-linking)된 하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



청구항 3

제2항에 있어서,

상기 (A1) 단계는 불소계 고분자와 유기용매를 5 내지 20 : 80 내지 95 중량비 (불소계 고분자 : 유기용매)로

혼합하여 용해물을 제조하는 단계;인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 불소계 고분자는 P(VDF-CTFE) (poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 유기용매는 메틸피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 (A2) 단계는

(A2A) 상기 용해물에 촉매를 첨가하는 단계; 및

(A2B) 상기 촉매가 첨가된 용해물을 침전하여 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;로 구성되는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 (A2A) 단계는 용해물과 촉매를 1 내지 20 : 80 내지 99 부피비 (용해물 : 촉매)로 혼합하는 단계;인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 촉매는 트리에틸아민(triethylamine, TEA)인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 산은 염산(hydrochloric acid, HCl), 질산(nitric acid, HNO₃), 붕산(boric acid, H₃BO₃), 과염소산(perchloric acid, HClO₄), 아세트산(acetic acid, C₂H₄O₂) 및 인산(phosphoric acid, H₃PO₄)으로 이루어진 군 으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 10

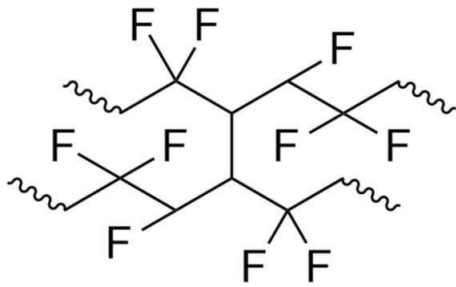
제6항에 있어서,

상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 진공 상태에서 100 내지 180 ℃로 열처리하여 가교(cross linking)된 상기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계;인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법.

청구항 11

상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

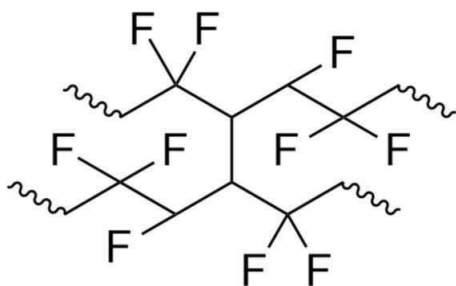
[화학식 1]



청구항 12

하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더, 음극 활물질 및 도전제를 혼합하여 이차전지용 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 13

제12항에 있어서,

상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물 5 내지 30 중량%; 음극 활물질 50 내지 90 중량%; 및 도전제 5 내지 20 중량%;를 혼합하는 단계;인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 14

제11항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 음극에 관한 것으로, 보다 구체적으로 유기촉매를 이용하여 불소계 고분자에 선택적으로 이중결합 기능을 형성하고, 이중의 첨가제 도입 없이 전극의 건조 과정만을 통해 상기 이중 결합에서 가교 구조 형성이 가능한 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지용 음극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지 중 하나인 리튬 이차 전지는 리튬 금속을 이용한 이차전지만만 아니라 리튬 이온 이차 전지를 포함하는 것으로, 높은 전압 및 에너지 밀도를 갖고 있어 전자기기의 구동용 전원으로서 주목을 받고 있다. 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막 등으로 이루어져 있으며, 전해질 내의 리튬 이온은 충전(charge) 시 음극으로, 방전(discharge) 시 양극으로 이동하여 각 극에서 잉여의 전자를 방출하거나 흡수하면서 화학 반응을 일으켜 전기 에너지를 발생시킨다.

[0003] 종래 리튬 이차전지의 양극 소재는 리튬 산화물을 포함하며, 음극 소재는 리튬 이온을 저장할 수 있는 흑연 등

과 같은 탄소계 소재를 포함하며, 분리막은 양극과 음극이 직접 접촉되는 것을 방지하며, 전해액은 양극과 음극에서 리튬 이온이 이동할 수 있도록 하는 매개체로서 역할을 한다.

[0004] 최근에는 이차전지의 음극 소재를 탄소계 소재로부터 실리콘계 소재로 변경하여 이차전지의 가역 용량을 증가시키는 기술이 연구되고 있다. 실리콘계 소재는 자연에 풍부하게 존재하며, 높은 이론 비전하용량 (4,200 mAh/g)을 가지고 있어 탄소계 소재의 대체재로 유망하게 여겨지고 있다.

[0005] 그러나 이차전지의 충방전 시 실리콘계 소재의 부피 팽창 및 수축에 의해 전극 구성요소가 탈리되어 전지 수명이 크게 감소되는 문제점을 갖는다. 일반적으로 사용되는 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더는 약한 결합력으로 인하여 실리콘 입자의 분해를 억제시키지 못하며 전극 구성요소를 집전체에 부착시키는 것에 한계가 있어 전지의 심각한 열화 현상을 초래한다.

[0006] 이를 해결하기 위하여, 이차전지의 실리콘계 음극의 바인더로서 폴리아크릴산을 갖는 바인더를 이용하여 음극 소재를 제조할 경우, 용매 내에서 고형분의 침강 현상이 발생되고, 상기 침강 현상이 발생된 음극 소재를 집전체에 도포하여 제조된 음극의 전극 밀도가 불균일해지는 문제점을 갖는다.

[0007] 또한, 이차전지의 실리콘계 음극의 바인더로서 폴리아미드이미드를포함하는 바인더를 포함하는 음극 소재를 사용할 경우, 폴리아미드이미드를 포함하는 음극 소재의 소결온도가 폴리아크릴산을 포함하는 음극 소재에 비하여 매우 높아 제조 공정 특성이 크게 저하되는 문제점을 갖는다.

[0008] 따라서, 전술한 문제점을 보완하기 위해 본 발명가들은 기존 공정 조건 하에서 전극의 제조가 가능하고, 우수한 전기화학적 특성을 가지게 하는 이차전지 음극용 바인더의 개발이 시급하다 인식하여, 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2059432호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 추가적인 가교제 없이 전극 건조-열처리 공정만을 통해 가교 구조가 형성되어 인장강도, 영률과 같은 기계적 성능이 향상된 이차전지 음극용 바인더 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 상기 제조된 바인더를 활용하여 장기 충·방전 동안 안정적으로 전극 구성요소의 결집이 가능하며, 다양한 전류 밀도 하에서 높은 사이클 안정성을 가지며, 부반응 없이 높은 쿨롱효율을 갖는 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지를 제공하는 것이다.

[0012] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

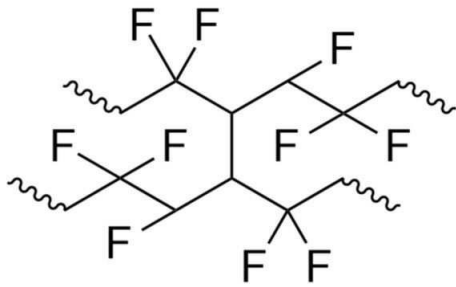
과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법, 이를 이용한 이차전지용 음극, 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지를 제공한다.

[0014] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0015] 본 발명은 하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더를 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

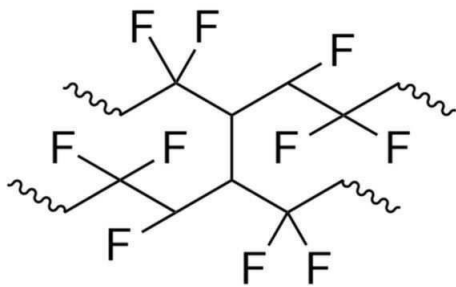
[0018] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법을 제공한다.

[0019] (A1) 불소계 고분자를 유기용매에 용해하여 용해물을 제조하는 단계;

[0020] (A2) 상기 용해물에 촉매를 첨가하여 이중결합이 형성된 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

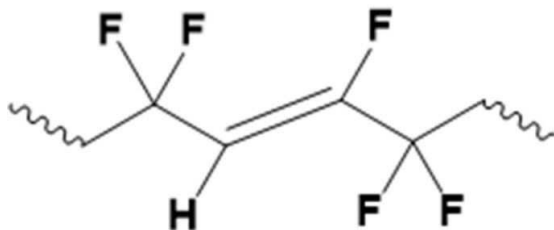
[0021] (A3) 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 열처리하여 가교(cross-linking)된 하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계.

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 본 발명에 있어서, 상기 (A1) 단계는 불소계 고분자와 유기용매를 5 내지 20 : 80 내지 95 중량비 (불소계 고분자 : 유기용매)로 혼합하여 용해물을 제조하는 단계;인 것을 특징으로 한다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 불소계 고분자는 P(VDF-CTFE) (poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 유기용매는 메틸피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 (A2) 단계는 하기의 단계로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0030] (A2A) 상기 용해물에 촉매를 첨가 후 반응하는 단계; 및

[0031] (A2B) 상기 촉매가 첨가된 용해물을 침전하여 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계.

[0032] 본 발명에 있어서, 상기 (A2A) 단계는 용해물과 촉매를 1 내지 20 : 80 내지 99 부피비 (용해물 : 촉매)로 혼합하는 단계;인 것을 특징으로 한다.

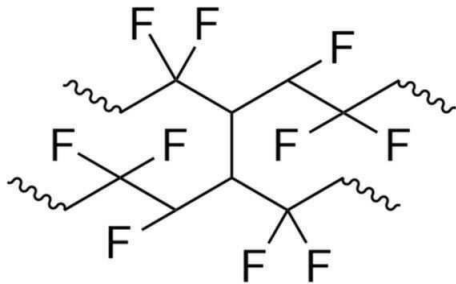
[0033] 본 발명에 있어서, 상기 촉매는 트리에틸아민(triethylamine, TEA)인 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에 있어서, 상기 산은 염산(hydrochloric acid, HCl), 질산(nitric acid, HNO₃), 붕산(boric acid, H₃BO₃), 과염소산(perchloric acid, HClO₄), 아세트산(acetic acid, C₂H₄O₂) 및 인산(phosphoric acid, H₃PO₄)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 한다.

[0035] 본 발명에 있어서, 상기 (A3) 단계는 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 진공 상태에서 100 내지 180 ℃로 열처리하여 가교(cross linking)된 상기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계;인 것을 특징으로 한다.

[0036] 또한, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극을 제공한다.

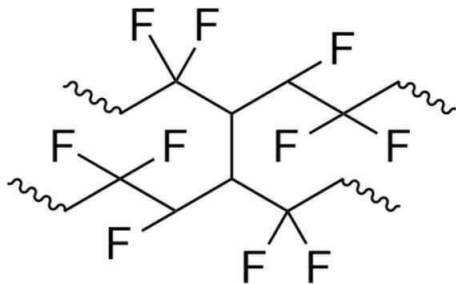
[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] 또한, 본 발명은 하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더, 음극 활물질 및 도전제를 혼합하여 이차전지용 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 본 발명에 있어서, 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물 5 내지 30 중량%; 음극 활물질 50 내지 90 중량%; 및 도전제 5 내지 20 중량%;를 혼합하는 단계;인 것을 특징으로 한다.

[0043] 또한, 상기 이차전지용 음극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

[0044] 상기 이차전지 음극용 바인더, 이의 제조방법, 이를 이용한 이차전지용 음극, 및 이의 제조방법 및 이를 이용한 이차전지에서 언급된 모든 사항은 모순되지 않는 한 동일하게 적용된다.

발명의 효과

[0045] 본 발명의 이차전지 음극용 바인더 및 이의 제조방법은 추가적인 가교제 없이 전극 건조 공정만으로 안정적인 네트워크 구조를 형성하여 인장강도, 영률과 같은 기계적 성능이 향상될 수 있다.

[0046] 또한, 본 발명의 이차전지 음극용 바인더를 포함하는 이차전지용 음극 및 이를 이용한 이차전지는 균일한 전극 형성이 가능하고, 충·방전 시 전극 내의 부피 팽창이 억제되어 균열이 적게 발생되어 다양한 전류 밀도 하에서 높은 사이클 안정성을 가져 초기 용량 대비 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다.

[0047] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

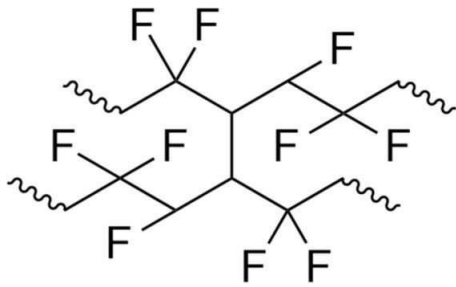
도면의 간단한 설명

- [0048] 도 1은 실시예 1에서 제조된 이차전지 음극용 바인더(black line) 및 실시예 2에서 제조된 이차전지용 음극에서 적용된 가교된 바인더(red line)를 확인한 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 제조된 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line) 및 가교되지 않은 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물(black line)의 응력-변형률(stress strain)을 확인한 그래프이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 제조된 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line) 및 가교되지 않은 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물(black line)의 열적 안정성(TGA, thermogravimetric analysis)을 확인한 그래프이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line), 비교예 1의 바인더(black line) 및 비교예 2의 바인더(blue line)의 응력-변형률(stress strain)을 확인한 그래프이다.
- 도 5는 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지의 전류밀도에 따른 용량 및 사이클 안정성을 확인한 그래프이다.
- 도 6은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지의 장기 수명 특성 및 쿨롱효율을 확인한 그래프이다.
- 도 7은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지에 대한 충방전 10 사이클 전후에서 실리콘 전극의 부피 팽창율을 확인한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0049] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.
- [0050] 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 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0051] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.
- [0052] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.
- [0053] **이차전지 음극용 바인더 및 이의 제조방법**
- [0054] 본 발명은 하기 [화학식 1]의 구조를 갖는 이차전지 음극용 바인더를 제공한다.

[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더는 인장강도, 영률과 같은 기계적 성능이 향상될 수 있다.

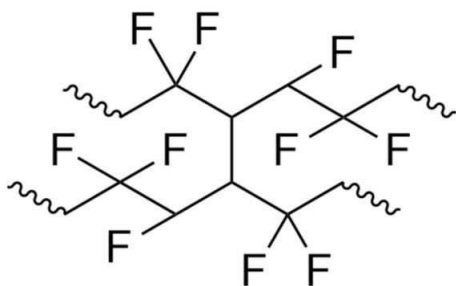
[0058] 또한, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 이차전지 음극용 바인더의 제조방법을 제공한다.

[0059] (A1) 불소계 고분자를 유기용매에 용해하여 용해물을 제조하는 단계;

[0060] (A2) 상기 용해물에 촉매를 첨가하여 이중결합이 형성된 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

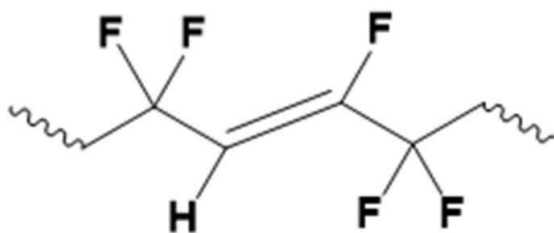
[0061] (A3) 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 열처리하여 가교(cross-linking)된 하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계.

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] [화학식 2]

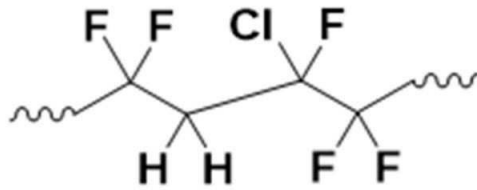


[0065]

[0066] 상기 (A1) 단계는 상기 불소계 고분자와 유기용매를 5 내지 20 : 80 내지 95 중량비 (불소계 고분자 : 유기용매)로 혼합하여 용해물을 제조할 수 있으며, 바람직하게는 상기 불소계 고분자와 유기용매를 5 내지 15 : 85 내지 95 중량비 (불소계 고분자 : 유기용매)로 혼합하여 용해물을 제조할 수 있다.

[0067] 상기 불소계 고분자는 염소 원자(chlorine, Cl)를 포함하는 P(VDF-CTFE) (poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene))일 수 있으며, 하기의 구조를 가질 수 있다.

[0068] [P(VDF-CTFE) 구조]



[0069]

[0070] 상기 유기용매는 극성을 갖는 용매일 수 있으며, 바람직하게는 아민기(amine group)를 갖는 유기용매일 수 있고, 가장 바람직하게는 메틸피롤리돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)일 수 있다. 상기 유기용매의 극성이 강함에 따라 HCl 탈착이 빨라, 후술할 촉매의 사용을 최소화하면서 HCl의 탈착능을 향상시킬 수 있다.

[0071] 상기 (A1) 단계는 불활성 기체 하에서 수행될 수 있으며, 상기 불활성 기체는 아르곤 기체일 수 있다.

[0072] 상기 (A2) 단계는 상기 용해물에 촉매를 첨가하여 이중결합이 형성된 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;로서, 하기의 단계로 구성될 수 있다.

[0073] (A2A) 상기 용해물에 촉매를 첨가 후 반응하는 단계; 및

[0074] (A2B) 상기 촉매가 첨가된 용해물을 침전하여 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계.

[0075] 보다 구체적으로, 상기 (A2A) 단계는 유기용매에 불소계 고분자가 용해된 용해물에 촉매를 첨가하는 단계로, 상기 용해물과 촉매를 1 내지 20 : 80 내지 99의 몰비 (용해물 : 촉매)로 혼합할 수 있으며, 바람직하게는 상기 용해물과 유기촉매를 10 내지 20 : 80 내지 90의 몰비 (용해물 : 유기촉매)로 혼합할 수 있다.

[0076] 상기 촉매는 아민기(amine group)를 포함하는 유기촉매일 수 있고, 바람직하게는 유기촉매일 수 있으며, 가장 바람직하게는 트리에틸아민(triethylamine, TEA)일 수 있다.

[0077] 상기 (A2A) 단계는 불활성 기체 하에서 수행될 수 있으며, 상기 불활성 기체는 아르곤 기체일 수 있다.

[0078] 또한, 상기 (A2A) 단계는 상기 용해물과 촉매를 혼합하고 30 내지 60 °C에서 12 내지 120 시간 동안 100 내지 1,000 rpm의 속도로 교반하면서 수행할 수 있다.

[0079] 상기 (A2B) 단계는 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;로서, 보다 구체적으로, 상기 촉매가 첨가된 용해물에 알코올을 첨가하여 침전을 형성할 수 있다. 그리고, 상기 침전을 유기용매로 재용해시키고 재침전을 3회 이상 반복하여 수행할 수 있다.

[0080] 상기 알코올은 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 부탄올 및 이소부탄올로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 상기 유기용매는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 및 아세톤(acetone)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0081] 상기 재침전 시 산(acid)을 추가적으로 첨가하여 수행될 수 있으며, 상기 산은 염산(hydrochloric acid, HCl), 질산(nitric acid, HNO₃), 붕산(boric acid, H₃BO₃), 과염소산(perchloric acid, HClO₄), 아세트산(acetic acid, C₂H₄O₂) 및 인산(phosphoric acid, H₃PO₄)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 염산(hydrochloric acid, HCl), 질산(nitric acid, HNO₃) 및 아세트산(acetic acid, C₂H₄O₂)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0082] 상기 (A2B) 단계 수행 후, 수득된 침전물을 건조하는 단계;를 추가적으로 포함할 수 있다.

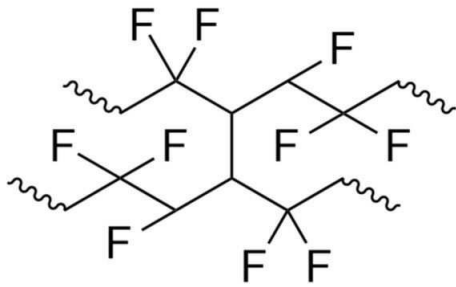
[0083] 상기 건조는 진공 상태에서 30 내지 80 °C에서 12 내지 120 시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 진공 상태에서 40 내지 70 °C에서 12 내지 72 시간 동안 수행될 수 있다.

[0084] 상기 (A3) 단계는 최종적으로 상기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계로, 보다 구체적으로 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 진공 상태에서 100 내지 180 °C로 열처리하여 가교(cross linking)된 상기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더를 제조하는 단계;일 수 있다.

[0085] **이차전지용 음극 및 이의 제조방법**

[0086] 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극을 제공한다.

[0087] [화학식 1]



[0088]

[0089] 본 발명의 이차전지 음극용 바인더를 포함하는 이차전지용 음극은 다양한 전류 밀도 하에서 높은 사이클 안정성을 가져 초기 용량 대비 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다.

[0090] 또한, 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더, 음극 활물질 및 도전제를 혼합하여 이차전지용 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

[0091] 상기 이차전지용 음극은 [화학식 1]로 표시되는 화합물 5 내지 30 중량%; 음극 활물질 50 내지 90 중량%; 및 도전제 5 내지 20 중량%;를 혼합하여 제조될 수 있다.

[0092] 상기 음극 활물질은 실리콘, 실리콘 산화물, 실리콘과 탄소재의 복합체 및 실리콘 산화물과 탄소재의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이차전지용 음극활물질로 적용될 수 있는 물질이라면 이에 한정되는 것은 아니다.

[0093] 상기 도전제는 상기 이차전지용 음극에서 상기 음극 활물질 입자 간 또는 금속 집전체와의 전자 전도도 향상을 목적으로 첨가되는 물질로서, 슈퍼 피(Super P), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(Ketjen Black) 등일 수 있으나, 이차전지용 도전제로 적용 가능한 물질이라면 이에 한정되는 것은 아니다.

[0094] 상기 혼합물을 집전체(current collector) 상에 코팅하는 단계;를 추가적으로 포함할 수 있다.

[0095] 본 발명의 이차전지용 음극 및 이의 제조방법은 높은 효율과 낮은 독성을 갖는 유기촉매를 이용하여 반응 속도 조절이 가능하며, 추가적인 가교제 없이 전극 건조 공정만으로 네트워크 구조를 형성하여 인장강도, 영률과 같은 기계적 성능이 향상될 수 있다.

[0096] **이차전지**

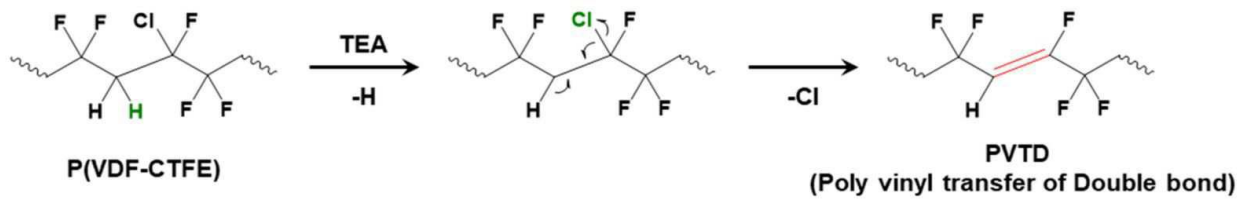
[0097] 본 발명은 상기 [화학식 1]로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0098] 본 발명의 이차전지는 가교된 바인더를 사용하여 균일한 전극 형성이 가능하고, 실리콘의 부피 팽창을 완화시킴으로써 전극의 균열 발생이 적어지며 높은 전류 밀도 하에서 높은 사이클 안정성을 가져 초기 용량 대비 높은 용량유지율을 나타낼 수 있다.

[0100] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해 질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려 주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0101] **실시예 1. [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더 제조**

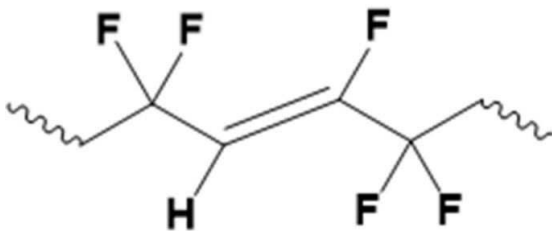
[0102] 1.1. [화학식 2]로 표시되는 화합물 제조



[0103]

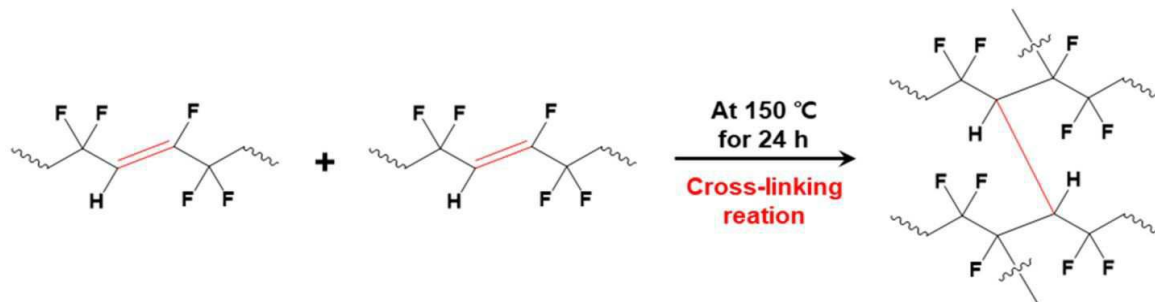
[0104] 불소계 고분자인 P(VDF-CTFE) (poly(vinylidene fluoride-co- chlorotrifluoroethylene, Solef 32008/1001)를 유기용매인 NMP(N-methylene pyrrolidone)에 10/90(w/w) 중량비로 아르곤 기체 존재 하에 4시간 동안 400 rpm의 속도로 교반하면서 완전히 용해시켜 용해물을 제조하였다. 상기 용해물에 유기촉매인 트리에틸아민 (triethylamine, TEA)을 [Catalyst]/[Cl] = 5 : 1로 첨가하여 아르곤 기체 존재 하에서 50 ℃ 4일 동안 400 rpm 속도로 교반하였다. 그리고, 상기 유기촉매가 포함된 용해물에 염산(HCl · H₂O 3 wt%)을 점적하여 침전물을 형성하였다. 그리고 상기 침전물을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 다시 용해하고, 이를 에탄올 (Ethanol*?H₂O 50 wt%)로 재침전하는 과정을 3번 반복하였다. 최종적으로 제조된 침전물을 50 ℃에서 24 시간 동안 진공 상태에서 건조하여, 이중 결합이 형성된 하기 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 제조하였다.

[0105] [화학식 2]



[0106]

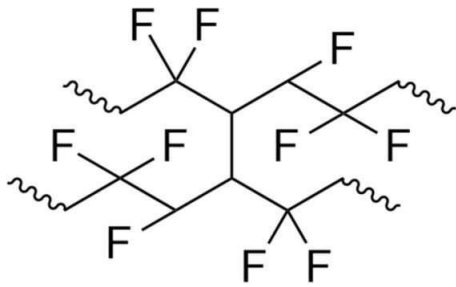
[0107] 1.2. [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더 제조



[0108]

[0109] 상기 제조된 [화학식 2]로 표시되는 화합물을 진공 오븐을 통해 150 ℃에서 24시간 동안 열처리하여 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물이 가교 결합됨으로써 하기 [화학식 1]로 표시되는 이차전지 음극용 바인더로 전환되었다.

[0110] [화학식 1]



[0111]

[0112] 실시예 2. 이차전지 음극 제조

[0113] 상기 실시예 1에서 제조된 이차전지 음극용 바인더를 이차전지용 음극의 구성요소로 이용하였다. 50 nm 사이즈의 실리콘 활물질, 상기 바인더 및 슈퍼 피(Super P)를 6:2:2의 중량비로 혼합하여 균질한 슬러리를 제조하고, 상기 슬러리를 집전체(current collector) 상에 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용하여 코팅하고 열처리하여 이차전지용 음극을 제조하였다.

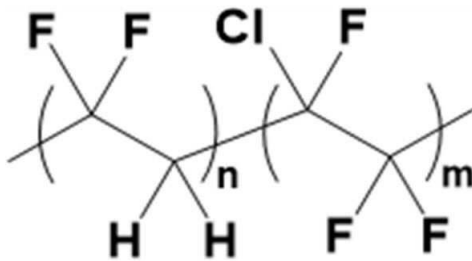
[0114] 비교예 1. 상용 PVDF 바인더를 이용한 비교 이차전지용 음극 1 제조

[0115] 상용 PVDF 바인더(Polyvinylidene fluoride)를 이용하여 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 비교 이차전지용 음극 1을 제조하였다.

[0116] 비교예 2. P(VDF-CTFE)를 이용한 비교 이차전지용 음극 2 제조

[0117] 가교되지 않은 하기 구조를 갖는 P(VDF-CTFE)를 이차전지 음극용 바인더로 이용하여, 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 비교 이차전지용 음극 2를 제조하였다.

[0118] [P(VDF-CTFE) 구조]



[0119]

[0120] 실험예 1. 이차전지 음극용 바인더의 기계적 성능 및 열적 안정성

[0121] 1.1. 가교 결합 유무에 따른 기계적 성능 및 열적 안정성 확인

[0122] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1)의 기계적 성능 효과 및 열적 안정성을 확인하기 위해, 본 발명에 따라 제조된 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line) 및 가교되지 않은 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물(black line)을 NMP로 제조한 용액으로 필름을 캐스팅하여 필름을 제조하고, 상기 두 개의 필름에 대해 응력-변형률(stress strain) 및 열적 안정성 (TGA, thermogravimetric analysis)을 확인하였으며, 이를 도 2 및 도 3에 나타내었다.

[0123] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]의 구조를 갖는 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line)는 가교되지 않은 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물(black line)과 비교하여 가교 결합의 존재로 인장강도 및 영률이 향상되었음을 확인할 수 있다. 또한, 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]의 구조를 갖는 이차전지 음극용 바인더(실시예 1)는 가교되지 않은 상기 [화학식 2]로 표시되는 화합물(black line)과 비교하여 가교 결합의 존재로 인해 열적 안정성이 증가한 것을 확인할 수 있다.

[0124] 상기 결과는 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1)가 가교됨으로서 기계적 성능이 향상되었음을 알 수 있으며, 이로 인해 이차전지에 적용될 때 실리콘의 부피 팽창을 효과적으로 억제하여 실리콘의 분해를 저감시킬 수 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다.

[0125] **1.2. 기존 이차전지 음극용 바인더 대비 기계적 성능 확인**

[0126] 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1)의 기계적 성능 효과 및 열적 안정성을 확인하기 위해, 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line), 비교예 1(black line) 및 비교예 2(blue line)에서 이용된 상용 PVDF 바인더 및 P(VDF-CTFE)를 150℃ 및 20 MPa에서 Melt processing을 통해 만들어진 필름을 150℃에서 24시간 열처리하여 응력-변형률(stress strain)을 비교하였으며, 이를 도 4에 나타내었다.

[0127] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 상기 [화학식 1]의 구조를 갖는 이차전지 음극용 바인더(실시예 1, red line)가 상기 비교예 1(black line) 및 비교예 2(blue line)에 이용된 종래 바인더와 비교하여 인장강도가 훨씬 더 높은 것을 확인 할수 있다.

[0128] 상기 결과는 본 발명에 따른 이차전지 음극용 바인더(실시예 1)가 기존의 이차전지 음극용 바인더에 비해 인장강도가 향상되었음을 알 수 있으며, 이로 인해 이차전지에 적용 시, 실리콘의 부피 팽창으로 인한 파괴를 저감시킬 수 있음을 시사하는 것이라 할 수 있다.

[0129] **실험예 3. 전류 밀도에 따른 용량 및 사이클 안정성**

[0130] 상기 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지용 바인더를 포함하는 이차전지용 음극을 사용하여 글로브 박스(glove box)에서 2032 type coin cell을 조립하였다. 리튬 금속을 상대 전극으로 하였으며, 1.0 M의 LiPF₆ 리튬염이 첨가된 EC:DEC=50:50 (v/v) 용액에 10 %의 FEC 첨가제가 첨가된 용액을 전해질로 사용하였다. 상기 조립한 cell을 사용하여 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5 A/g의 전류 밀도로 각각 5 사이클씩 실온에서 battery cycler(Biologic BCS-805)를 사용하여 0.01-1.2 V의 전압범위에서 충방전을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0131] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지(실시예 2)가 상용 바인더를 이용한 비교 이차전지 1(비교예 1)과 가교되지 않은 P(VDF-CTFE)를 이용한 비교 이차전지 2(비교예 2)과 비교하여 현저히 높은 용량을 가지며, 전류 밀도가 증가함에 따라 낮은 용량 감퇴되는 확인할 수 있다. 또한, 0.2 A/g의 전류 밀도로 되돌아왔을 때, 높은 리텐션(retention)을 보여 우수한 용량 가역성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0132] 상기 결과로부터, 본 발명의 가교된 형태의 불소계 바인더가 적용됨으로써 향상된 용량 및 사이클 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0133] **실험예 4. 이차전지의 장기수명**

[0134] 상기 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지용 음극을 사용하여 제조된 이차전지를 1 A/g의 전류 밀도로 100 사이클의 충·방전을 수행하여 장기 수명 특성과 충방전 효율(coloumbic efficiency, %)을 확인하였으며, 이를 도 6에 나타내었다.

[0135] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 이차전지용 음극을포함하는 이차전지(실시예 2)가 상용 바인더를 이용한 비교 이차전지 1(비교예 1) 및 가교되지 않은 P(VDF-CTFE)를 이용한 비교 이차전지 2(비교예 2)의 초기 용량과 비교하여 100 사이클 후 가장 높은 용량유지율을 보이고 있으며, 98% 이상의 쿨롱 효율을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0136] 상기 결과로부터, 본 발명의 가교된 형태의 불소계 바인더가 적용됨으로써 우수한 결합력을 통하여 실리콘의 부피 변화를 억제시킬 수 있으며, 이로 인해 이차전지의 수명을 연장할 수 있음을 입증한 것이라 할 수 있다.

[0137] **실험예 5. 전극 부피 팽창률**

[0138] 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 이차전지 내의 실리콘 전극의 모폴로지(morphology) 및 부피 팽창 정도를 확인하기 위해, 상기 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조된 이차전지용 음극을 이용하여 1 A/g의 전류 밀도로 10 사이클 동안 충·방전을 수행하였다. 이때, 사이클 전과 10 사이클 후에 대한 실리콘 음극의 단면을 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM, Supra 25)을 통해 이미지를 촬영하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

[0139] 도 7을 참조하면, 상기 비교예 1의 이차전지 내의 실리콘 전극 부피 팽창 정도는 101.92 %이고, 상기 비교예 2의 이차전지 내의 실리콘 전극 부피 팽창 정도는 90.52 %임을 확인할 수 있다. 반면, 본 발명에 따른 이차전지(실시예 2) 내의 실리콘 전극 부피 팽창 정도는 52.90 %로 상기 비교예 1 및 2와 비교하여 현저한 차이를 갖는 것을 확인할 수 있다. 특히, 상용 바인더를 이용한 비교예 1과 비교하여 약 2배 가까운 부피 팽창 저하를 갖는

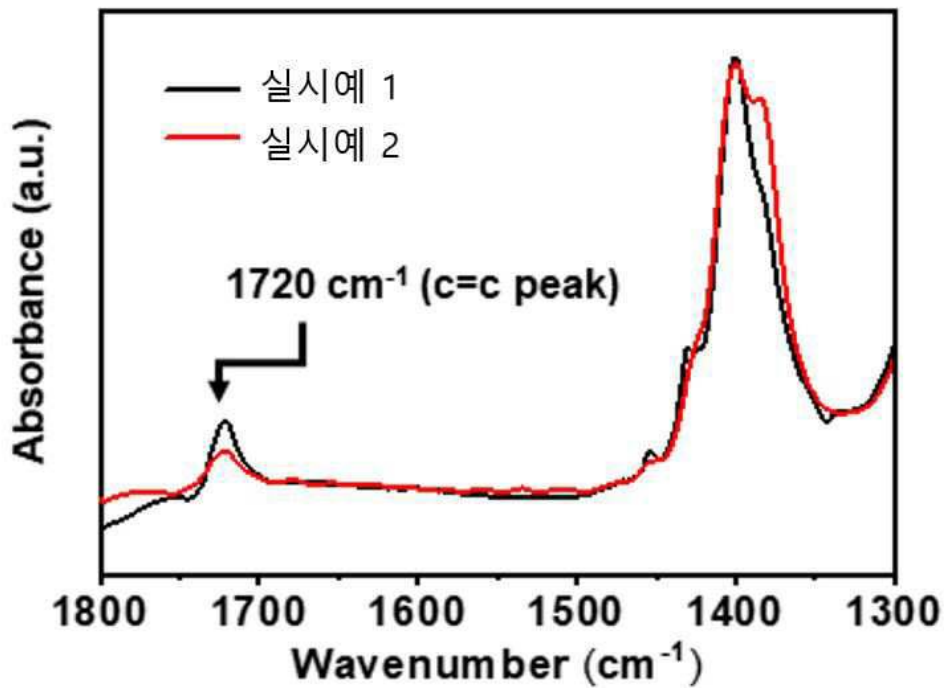
것을 확인할 수 있다.

[0140] 상기와 같은 결과는 가교된 형태의 본 발명에 따른 바인더에 의해 형성된 네트워크 구조가 충방전 시 부피 팽창을 억제하여 전극의 균열을 완화할 수 있음을 확인하였고, 사이클에 따라 우수한 용량유지율을 가질 수 있음을 뒷받침해줌을 확인하였다.

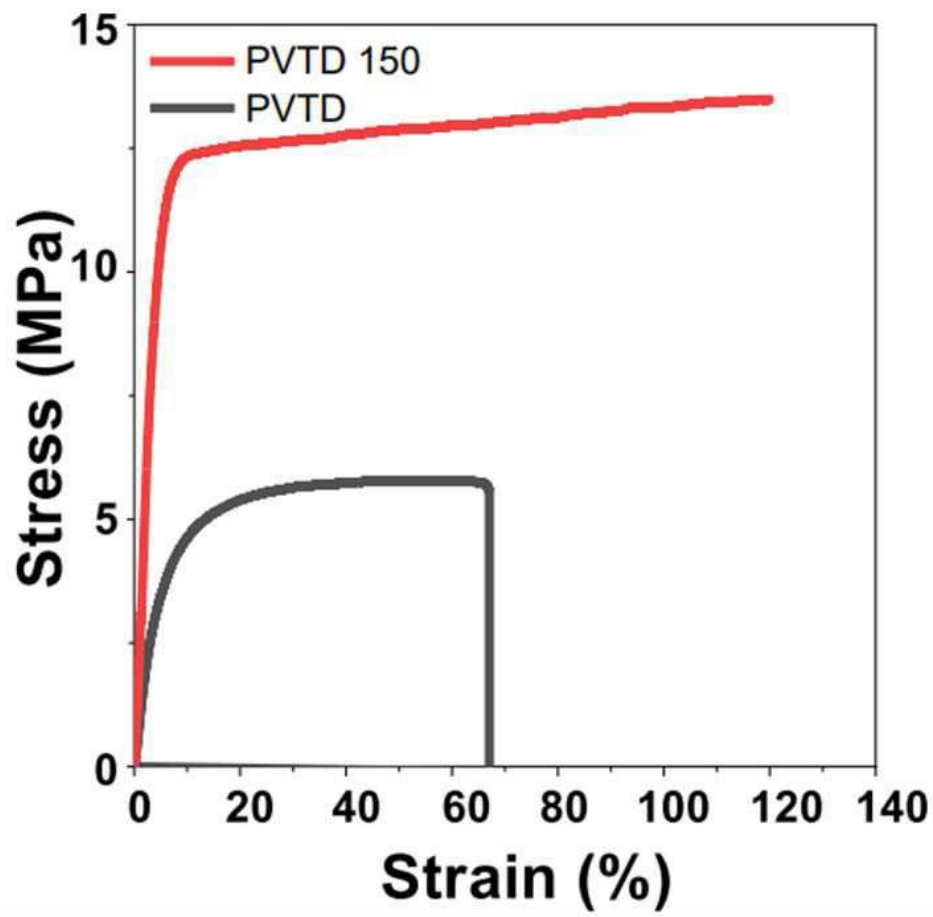
[0141] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

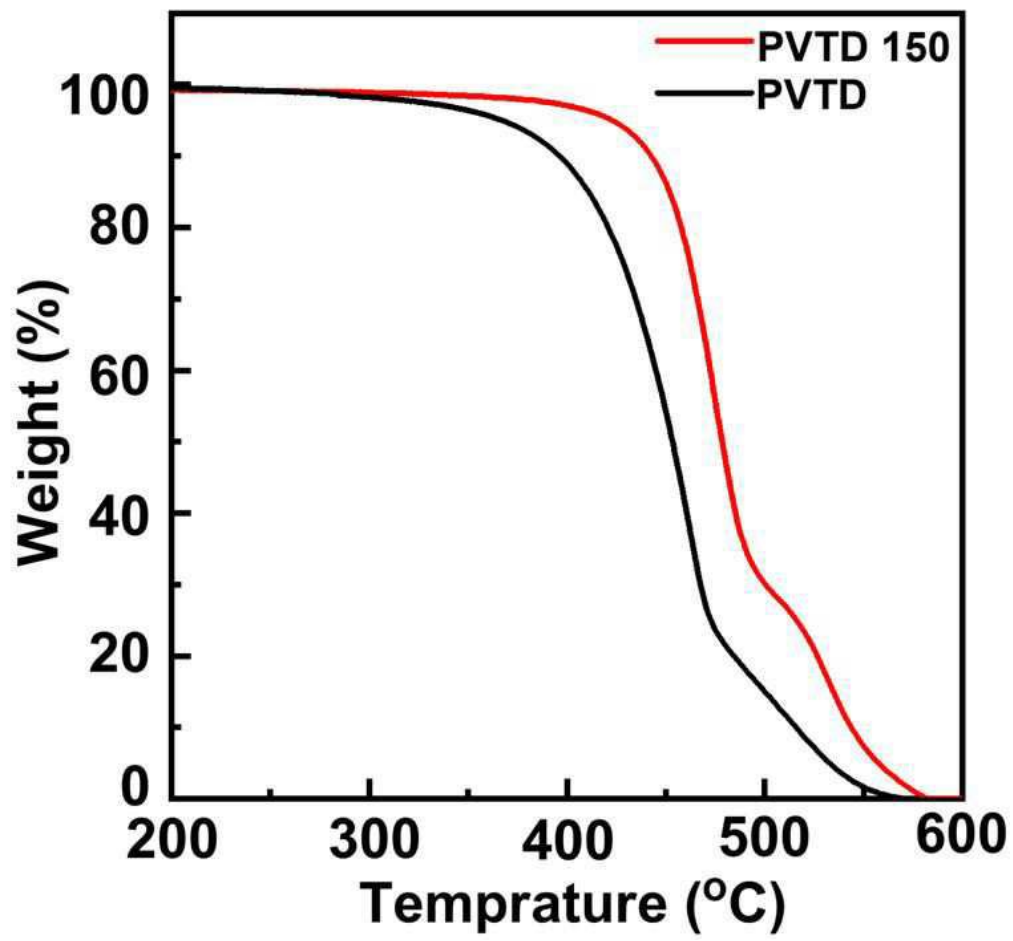
도면1



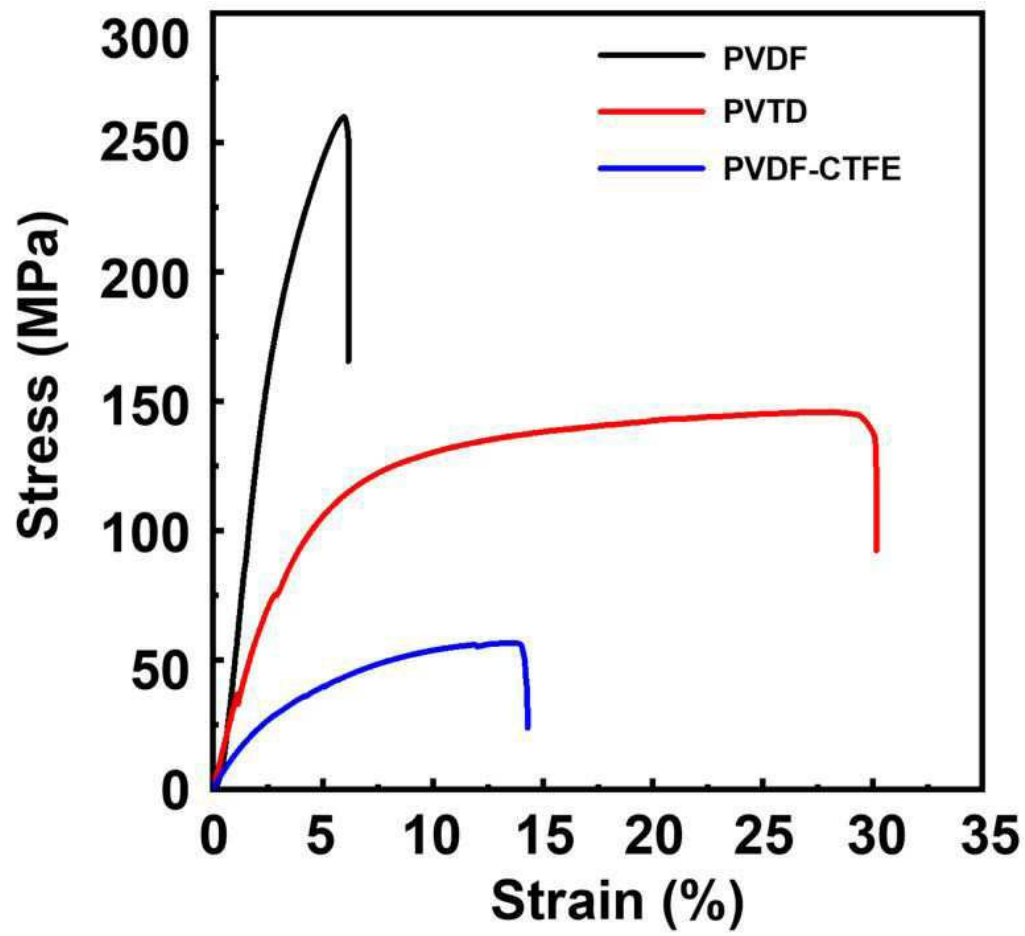
도면2



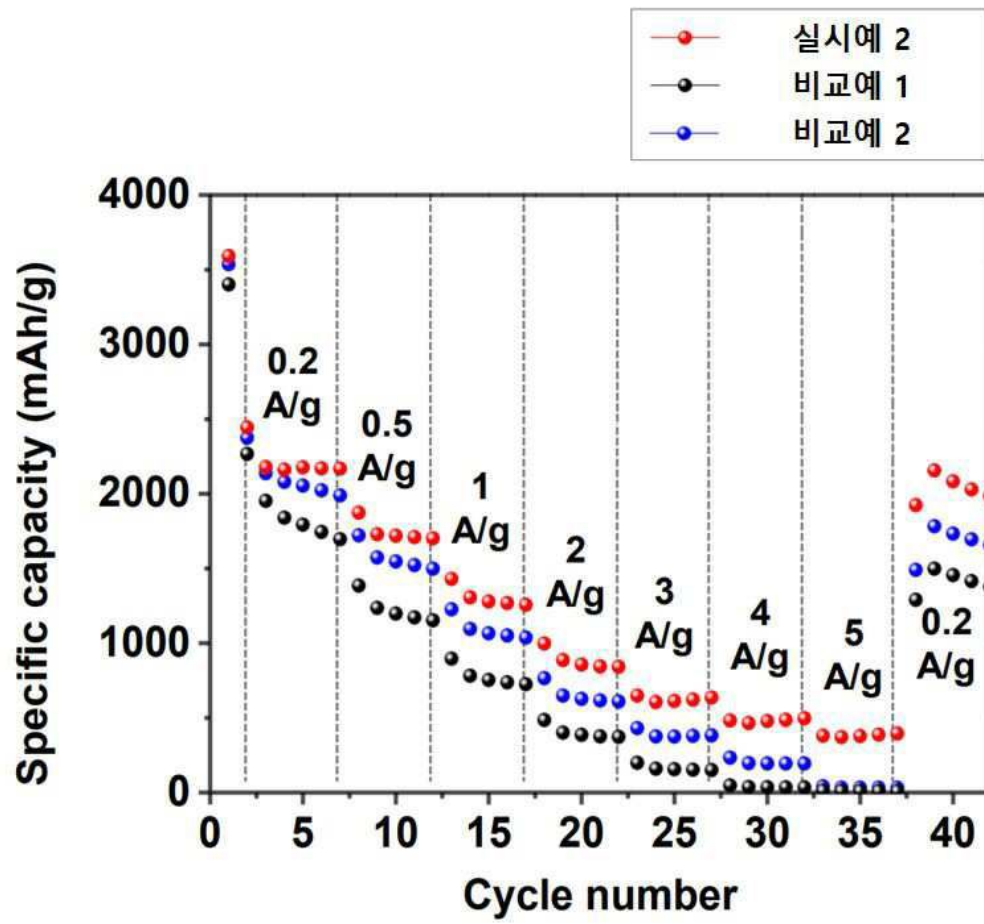
도면3



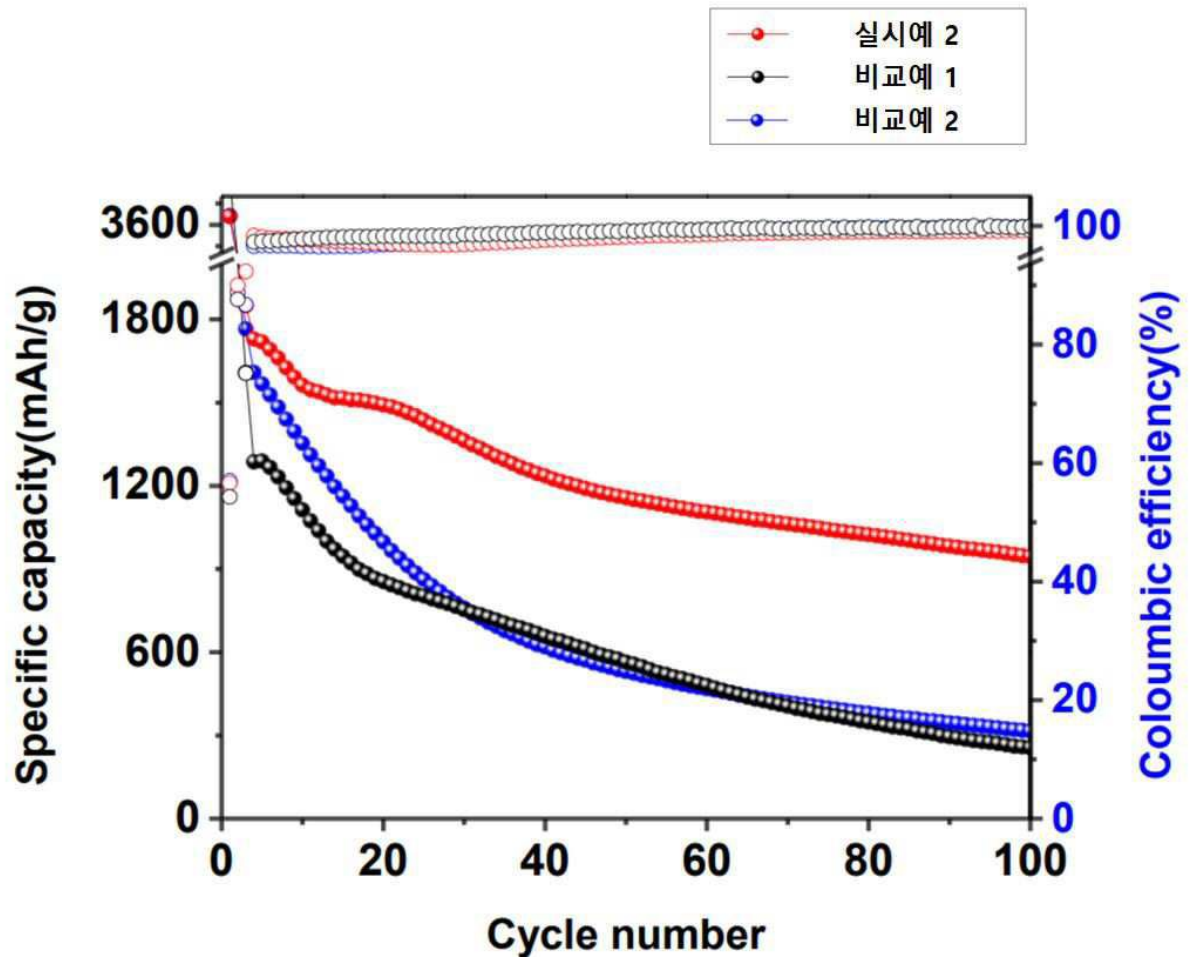
도면4



도면5



도면6



도면7

