



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0037964
(43) 공개일자 2013년04월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08K 3/04 (2006.01)
C01B 31/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2011-0102551

(22) 출원일자 2011년10월07일

심사청구일자 2012년04월05일

기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인

울산대학교 산학협력단

울산 남구 무거2동 산29

주식회사 케이씨씨

서울특별시 서초구 사평대로 344 (서초동)

(72) 발명자

오은석

울산광역시 남구 대학로 164, 101동 601호 (무거동, 웰츠타워)

정동원

경상북도 군위군 의흥면 연계리 351

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 충정

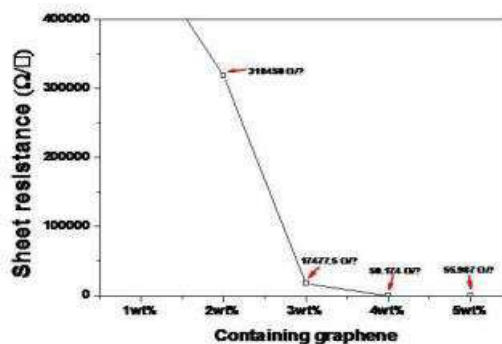
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 그래핀 함유 복합체 바인더 및 이를 포함하는 리튬이차전지

(57) 요약

본 발명은 고용량 및 고속충전이 가능한 그래핀 함유 복합체 바인더 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 고분자 내에 분산된 그래핀으로 구성된 나노 복합체를 음극 합체의 바인더로 사용하는 경우, 복합체 바인더의 성능을 개선시킴으로써 충방전 과정에서 음극활물질의 큰 체적 변화에도 불구하고 활물질 상호간 및 집전체와의 결합력이 안정적으로 유지시킬 수 있고, 바인더 자체가 높은 도전성을 갖게 되므로 전기적 성능이 개선된 고용량의 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

정재훈

경상남도 창원시 진해구 해원로8번길 15, 404호 (이동, 대풍빌리지)

박혜경

울산광역시 중구 구루미2길 11 (다운동)

공병선

경기도 용인시 기흥구 중동 초당마을현진에버빌아파트 5204-802

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0093307

부처명 교육과학기술부

연구사업명 기후변화대응 기초원천기술개발사업

연구과제명 그린에너지 저장용 고효율 리튬이차전지 핵심소재 개발

주관기관 강원대학교

연구기간 2009.09.30 ~ 2015.09.29

특허청구의 범위

청구항 1

이차전지의 전극 합제용 바인더로서,
고분자 수지 내에 그래핀이 분산되어 구성된 나노 복합체 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐아세테이트(PVAC) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 나노 복합체 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 그래핀은 용매열 환원법으로 제조된 것을 특징으로 하는 나노 복합체 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 그래핀은 그래핀을 산 용액으로 처리해 산화시키는 단계;
상기 산화된 그래핀을 초음파 분산 처리하는 단계; 및
여과 처리 후 진공 건조하는 단계를 포함하여 제조된 것을 특징으로 하는 나노 복합체 바인더.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 그래핀은 바인더 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 30 중량%로 함유되어 있는 것을 특징으로 하는 나노 복합체 바인더.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 나노 복합체 바인더를 포함하는 리튬이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 나노 복합체 바인더는 실리콘계, 주석계 및 흑연계 중 어느 하나의 음극활물질로 이루어진 음극 합제에 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 8

제6항에 있어서,
촉매량으로서의 광개시제, 열 개시제 또는 이들의 혼합물이 전극 합제에 더 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

본 발명은 고용량 및 고속충전이 가능한 그래핀 함유 복합체 바인더 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 들어 전자기기 등의 소형화, 경량화 및 무선화가 급속하게 진행되고, 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 이러한 전자기기들의 구동용 전원으로 이차전지가 주목받고 있다. 이차전지 중에서도 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고 있으며, 급속 충전이 가능해 그 동안 많은 연구대상이 되어 왔으며 현재는 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [0003] 이러한 리튬이차전지의 음극활물질로 초기에는 리튬 금속이 풍부한 전지 용량으로 인해 많은 연구의 대상이 되었다. 리튬 금속은 에너지 밀도가 매우 높아 고용량을 구현할 수 있지만, 반복된 충방전시 리튬 표면에 많은 수 지상 리튬이 석출하게 되어 충방전 효율이 저하되거나, 양극과 단락을 일으킬 수 있고 또한 리튬 자체의 불안정성 즉 높은 반응성으로 인해 열이나 충격에 민감하며 폭발의 위험성 있는 등 안전성 문제와 사이클 수명이 짧은 문제점이 있어 상용화에 걸림돌이 되었다.
- [0004] 이러한 종래 리튬 금속의 문제점을 해결한 것이 탄소계 음극이다. 탄소계 음극은 리튬 금속을 사용하지 않고 전해액에 존재하는 리튬 이온이 탄소 전극의 결정면 사이를 충방전시에 흡장 방출(intercalation)하면서 산화 환원 반응을 수행하는 소위 흔들의자(rocking-chair)방식이다. 그러나, 탄소계 음극은 이론적 최대 용량이 372 mAh/g(844 mAh/cc)으로 용량 증대에 한계가 있어서, 빠르게 변모하는 차세대 모바일 기기의 에너지원으로서의 충분한 역할을 감당하기는 어려운 실정이다.
- [0005] 이외에도 탄소 나노튜브가 음극활물질로 사용되었으나, 탄소 나노튜브의 낮은 생산성 및 높은 가격, 50% 이하의 낮은 초기 효율 등의 문제를 가지고 있다.
- [0006] 이에 최근 들어서는 탄소계 물질보다도 고용량을 나타내는 음극 재료로서 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 이들의 산화물이 리튬과의 화합물 형성반응을 통해 다량의 리튬을 가역적으로 흡장 및 방출할 수 있음이 알려지면서 이에 대한 많은 연구가 수행되고 있다. 예를 들어, 실리콘은 이론적 최대 용량이 약 4020 mAh/g(9800 mAh/cc, 비중 2.23)으로서 흑연계 물질에 비해서 매우 크기 때문에 고용량 음극 재료로서 유망하다. 관련 선행특허로서는 대한민국특허공개공보 제2010-0028766호 등이 있어, 중량당 용량 및 충방전 효율 특성이 우수한 실리콘, 금속재료 및 비금속재료를 포함하여 실리콘계 합금입자와 탄소계 재료를 포함하는 비수계 리튬이차전지용 음극활물질이 공개된바 있다.
- [0007] 그러나, 실리콘, 주석 등의 리튬과 합금이 가능한 물질은 리튬과의 합금 반응시 결정구조의 변화를 야기시켜 부피 팽창을 수반하고, 전극 내에서 전기적으로 고립되는 활물질을 발생시키며, 비표면적 증가에 따른 전해질 분해 반응을 심화시키는 등의 문제점이 있다. 또한, 충방전시 리튬과의 반응에 의한 체적 변화가 200 ~ 300%로 매우 크므로, 지속적인 충방전시 음극 활물질이 집전체로부터 탈리되거나 음극활물질 상호간 접촉 계면의 큰 변화에 따른 저항 증가로 인해, 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되어 사이클 수명이 짧아지는 문제점을 가지고 있다. 실리콘의 경우 리튬을 최대량 흡수저장하면, $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 로 전환되어, 충전에 의한 부피 팽창이 이루어지며 이 경우 충전에 의한 체적 증가율은 부피 팽창 전 실리콘의 부피에 비해 약 4.12배까지 팽창한다. 한편 현재 음극재료로 사용되고 있는 흑연의 부피 팽창율은 약 1.2배 정도이다.
- [0008] 이러한 문제로, 기존의 탄소계 음극 활물질용 바인더(binder)를 실리콘계 또는 주석계 음극 활물질에 그대로 사용하는 경우에는 소망하는 효과를 얻을 수 없다. 또한, 충방전시 부피 변화를 줄이기 위하여 과량의 고분자를 바인더로 사용하게 되면, 바인더인 전기절연성 고분자에 의해 음극의 전기 저항이 높아지고, 이로 인해 전지의 용량 감소 및 충방전 속도가 저하되는 문제가 발생한다.
- [0009] 따라서, 실리콘 또는 주석계 음극 활물질을 사용하는 리튬이차전지에서 충방전 시 음극활물질의 큰 체적 변화를 견딜 수 있는 접착력 및 기계적 특성을 가지면서 전기 저항이 낮은 바인더의 개발이 필요한 실정이다. 또한, 기존의 흑연계 리튬이차전지에 있어서도 바인더의 도전성을 더욱 높여 고속 충전이 가능하도록 해야 할 필요성이 대두되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 이에 본 발명자들은 이러한 종래기술의 문제점을 해결하고자 전기전도도가 매우 우수한 것으로 알려져 있는 그라핀을 고분자에 분산시켜 강한 결합력 및 기계적 특성과 높은 도전성을 갖는 나노 복합체 바인더를 개발함으로써

써 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 따라서 본 발명의 목적은 이차전지의 전극 합제용 바인더로서 고분자 수지 내에 그래핀이 분산되어 구성된 나노 복합체 바인더를 제공하는 것이다.

[0012] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 나노 복합체 바인더를 음극 활물질과 혼합하여 리튬이차전지의 음극을 제조함으로써 차세대 모바일 기기의 에너지원으로 사용될 수 있는 고속충전이 가능한 고용량 리튬이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위해서, 본 발명은 이차전지의 전극 합제용 바인더로서, 고분자 수지 내에 그래핀이 분산되어 구성된 나노 복합체 바인더를 제공한다.

[0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐아세테이트(PVAC) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 중에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀은 용매열 환원법으로 제조될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀은 그래핀을 산 용액으로 처리해 산화시키는 단계; 상기 산화된 그래핀을 초음파 분산 처리하는 단계; 및 여과 처리 후 진공 건조하는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

[0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 그래핀은 바인더 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 30 중량%로 함유될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기와 같은 나노 복합체 바인더를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 나노 복합체 바인더는 실리콘계, 주석계 및 흑연계 중 어느 하나의 음극활물질로 이루어진 음극 합제에 포함될 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 촉매량으로서의 광개시제, 열 개시제 또는 이들의 혼합물이 전극 합제에 더 포함될 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따르면 고분자 내에 분산된 그래핀으로 구성된 나노 복합체를 음극 합제의 바인더로 사용하는 경우, 복합체 바인더의 성능을 개선시킴으로써 충방전 과정에서 음극활물질의 큰 체적 변화에도 불구하고 활물질 상호간 및 집전체와의 결합력이 안정적으로 유지시킬 수 있고, 바인더 자체가 높은 도전성을 갖게 되므로 전기적 성능이 개선된 고용량의 리튬 이차전지를 제조할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 본 발명의 일실시예에 따른 고분자에 그래핀이 분산된 나노 복합체 바인더의 Sheet resistance 측정 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일실시예에 따른 고분자에 그래핀이 분산된 나노 복합체 바인더를 이용하여 제조한 이차전지의 임피던스(Impedance) 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 고분자에 그래핀이 분산된 나노 복합체 바인더를 이용하여 제조한 이차전지의 CV 테스트 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일실시예에 따른 고분자에 그래핀이 분산된 나노 복합체 바인더를 이용하여 제조한 이차전지의 충방전 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 고용량 및 고속충전이 가능한 그래핀 함유 복합체 바인더 및 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로, 그래핀을 기존의 바인더 재료와 결합시켜 새로운 나노 복합체를 제조하고, 이를 음극의 바인더로 사용함으로써 바인더의 전기적 저항을 감소시켜 음극의 전도성을 향상시킬 뿐만 아니라 바인더의 기계적 물성을 강화시켜 충방전시 부피변화로 인해 음극활물질이 집전체에서 분리되는 것을 방지할 수 있다는 점에 그 특징이 있다.

- [0024] 실리콘과 같은 고용량 음극활물질은 전극의 충방전 동안 높은 부피변화를 수반하여 음극활물질이 집전체에 탈리되거나 충방전 동안 음극활물질 사이에 크랙이 발생하여 음극활물질 간의 저항을 증가시킨다. 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는 고접착능을 지닌 고분자 바인더가 필요하며 또한 기존의 흑연계 활물질에 비하여 과량의 고분자 바인더를 사용할 필요가 있다. 하지만 이와 같은 과량의 절연성 고분자 사용은 전극의 전기전도도를 낮추므로 전지 특성을 저해하는 요소가 될 수 있다. 따라서 고용량 활물질용 바인더의 경우 고분자의 전기전도도를 향상시키며 궁극적으로는 리튬이차전지의 도전성을 향상시킬 수 있도록 하여야 한다.
- [0025] 이에 본 발명에서는 2차원 나노탄소 구조체인 그래핀(graphene)을 기존의 고분자에 첨가하여 바인더의 전기전도도를 향상시킬 뿐만 아니라 바인더의 기계적 물성을 강화시키고자 하였다.
- [0026] 따라서, 본 발명은 이차전지의 전극 합제용 바인더로서, 고분자 수지 내에 그래핀이 분산되어 구성된 나노 복합체 바인더를 제공한다. 이러한 나노 복합체 바인더는 고분자들 사이에 그래핀이 위치하거나, 고분자들 사이에 물리적 또는 화학적 결합에 의해 그래핀이 포획되어 나노 복합체 바인더를 구성함으로써 기계적으로 높은 강도를 갖는다.
- [0027] 본 발명에 따른 나노 복합체 바인더는 고분자 재료와 그래핀이 매우 강력하게 결합된 복합체를 이루고 있다. 따라서, 본 발명의 나노 복합체 바인더를 적용할 경우 충방전시 큰 체적 변화를 나타내는 실리콘 또는 주석계 음극활물질 상호간 및 음극활물질과 집전체에 대한 결합을 유지시킬 수 있어, 충방전시 부피변화를 최소화할 수 있고, 이에 따라 충방전 사이클 특성이 향상되고 고속 충전이 가능한 고용량의 리튬이차전지를 제공할 수 있는 장점이 있다.
- [0028] 또한, 일반적으로 리튬이차전지에 사용되는 바인더는 전기절연성 고분자의 형태로 포함되어 있으므로, 리튬이온 및 전자 등의 이동을 저해하여 전지의 성능을 저하시킨다. 반면에, 본 발명에 따른 나노 복합체 바인더는 전기전도도가 매우 우수한 그래핀이 바인더에 포함되어 있으므로 바인더 자체의 도전성을 확보할 수 있어 바인더의 성능이 개선되고, 따라서 전극의 성능 또한 개선시킬 수 있다.
- [0029] 최근 신소재로 부각되고 있는 “그래핀(graphene)”은 1 ~ 5층의 흑연 육각벌집무늬의 관상으로 이루어진 흑연의 구조체를 말하는데, 이 세상에서 가장 얇은 두께를 가진 원자 한 개의 두께를 가진 2차원 탄소 구조체이다. 이러한 그래핀은 탄소나노튜브보다 더 뛰어난 물성을 갖는 것으로 알려져 있으며, 특히 매우 우수한 전기적 특성을 가지고 있다.
- [0030] 본 발명에서 그래핀은 용매열 환원법으로 제조된 그래핀을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 그래핀을 산 용액으로 처리해 산화시키는데, 이때 산 용액으로는 H_2SO_4 와 HNO_3 의 혼합 용액을 사용할 수 있다. 다음으로 산처리된 그래핀을 초음파 분산 처리하는데, 바람직하게는 5 ~ 20분간 초음파를 처리한 후, 70 ~ 90℃의 온도에서 3 ~ 5시간 동안 분산시킨다. 다음으로, 여과하고 세척한 후 70 ~ 90℃ 온도에서 완전히 건조시킨다. 그래핀을 산처리하게 되면 표면에 -OH, -COOH와 같은 작용기들이 형성되고, 이와 같은 작용기들은 물리, 화학적인 방법으로 결합을 통하여 고분자들과 강한 상호작용을 지니는 계면을 형성할 수 있게 된다.
- [0031] 본 발명에서 그래핀은 바인더 전체 중량을 기준으로 0.1 ~ 30 중량%, 바람직하게는 1 ~ 5 중량%로 함유할 수 있는데, 본 발명의 일실시예에 따르면 그래핀을 소량 첨가함에도 불구하고 바인더의 전기적 특성을 크게 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다(도 1 참조).
- [0032] 또한, 본 발명에서 사용하는 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알콜(PVA), 폴리비닐아세테이트(PVAC) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 중에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하다.
- [0033] 본 발명에서는 이러한 고분자 내에 그래핀이 분산되어 있는 것을 특징으로 하는데, 고분자 내에 그래핀을 분산시킬 때는 1 ~ 3시간 동안 초음파 분산 처리하는 것이 좋다.
- [0034] 나아가 본 발명은 상기와 같은 나노 복합체 바인더를 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0035] 앞서 설명한 바와 같은 이러한 나노 복합체는 이를 전극 합제용 바인더로서 사용하여 리튬 이차전지를 구성할 수 있으며, 바람직하게는, 실리콘계, 주석계, 또는 흑연계 음극 활물질 등과 혼합하여 리튬 전지의 음극을 형성할 수 있다. 그 중에서도, 큰 용량을 가지지만 충방전 시의 부피 변화가 큰 실리콘 또는 주석계 음극 활물질을 사용하는 이차전지에 특히 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0036] 상기 실리콘 또는 주석계 음극 활물질은 실리콘(Si) 입자, 주석(Sn) 입자, 실리콘-주석 합금, 이들 각각의 합금 입자, 실리콘/흑연 복합체, 주석/흑연 복합체 등을 포함하는 의미이다. 상기 실리콘 합금의 대표적인 예로는 실

리콘 원소에 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 티타늄(Ti) 등의 고용체, 금속간 화합물, 공정합금 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0037] 바람직하게는, 상기 나노 복합체를 바인더로서 음극 합제의 일 성분으로 첨가할 수 있다. 나노 복합체는 음극 합제 전체 중량을 기준으로 대략 1 ~ 50 중량%, 바람직하게는 2 ~ 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 복합체의 함량이 너무 적으면 충방전시 발생하는 체적 변화를 견딜 수 있는 바인더로서의 역할을 기대하기 어렵고, 반대로 함량이 너무 많으면 음극내의 용량 감소 및 저항 증가를 유발하므로 바람직하지 않다.

[0038] 본 발명에서는 촉매로서 광 또는 열 개시제가 음극 합제에 더 포함될 수 있다. 광 개시제로는 라디칼을 생성하는 라디칼계 광 개시제와 양이온을 생성하는 양이온계 광 개시제가 사용될 수 있으며, 이러한 라디칼계 광 개시제의 예로는 디알콕시아세토펜온(dialkoxyacetophenone), 벤질케탈(benzilketal), 하이드록시알킬페닐케톤(hydroxyalkylphenyl ketone), 벤조일옥심에스테르(benzoyl oxime ester), 아미노케톤(amino ketone) 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 양이온계 광 개시제로는 오니움 염(onium salt)을 사용할 수 있고, 많이 사용되는 오니움 염으로는 디알킬아이오도늄 염(dialkylidonium salt), 트리알킬설포니움 염(triarylsulfonium salt) 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기 열 개시제는 열에 의하여 라디칼을 생성할 수 있는 물질로서, 바람직하게는 200℃ 이하의 비교적 낮은 온도에서 라디칼을 생성할 수 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 벤조일퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 포타슘 퍼설페이트(potassium persulfate), 아조비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile) 등이 사용될 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0040] 광 개시제와 열 개시제 각각 단독으로 사용되거나, 다종의 개시제를 혼합하여 사용할 수 있으며, 광 개시제와 열 개시제를 혼합하여 사용할 수도 있다. 또한, 효율을 높이기 위해 광민감제(photosensitizer)를 더사용할 수 있다. 광민감제로는 치옥산손(thioxanthone), 아민 등을 들 수 있지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0041] 상기 광 개시제를 분해하기 위해 사용되어지는 광원으로는 자외선, 가시광선, 전자광선(electron beam), X-선, 감마선, 레이저 등을 들 수 있다.

[0042] 상기 음극 합제에는, 앞서 설명한 바와 같은, 실리콘, 주석, 또는 흑연계 음극 활물질, 나노 복합체 바인더 및 개시제 이외에, 점도 조절제, 도전제, 충전제, 가교 촉진제, 커플링제, 접착 촉진제 등의 기타의 성분들이 선택적으로 또는 둘 이상의 조합으로서 더 포함될 수 있다.

[0043] 상기 점도 조절제는 음극 합제의 혼합 공정과 그것의 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 음극 합제의 점도를 조절하는 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 0 ~ 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 점도 조절제의 예로는, 카르복시메틸셀룰로오즈, 폴리비닐리덴폴로라이드, 폴리비닐알콜 등이 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 점도 조절을 위해 N-메틸피리돈(N-methyl pyrrolidon, NMP) 등의 용매를 음극 합제 전체 중량을 기준으로 0 내지 30 중량%로 사용할 수도 있으나, 이는 중합 또는 경화의 전후에 건조시켜 음극을 제조하게 된다.

[0044] 상기 도전제는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제 전체 중량을 기준으로 1 ~ 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0045] 상기 충전제는 음극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0046] 상기 가교 촉진제는 바인더의 가교를 촉진시키는 물질로서 바인더 중량을 기준으로 0 ~ 50 중량%로 첨가할 수 있다. 이러한 가교 촉진제로서 디에틸렌 트리아민(diethylene triamine), 트리에틸렌 테트라아민(triethylene tetramine), 디에틸아미노 프로필아민(diethylamino propylamine), 자일렌 디아민(xylene diamine), 이소포론 디아민(isophorone diamine) 등의 아민류, 도데실 쉼시닉 안하이드리드(dodecyl succinic anhydride), 프탈릭 안하이드리드(phthalic anhydride) 등의 산무수물 등이 사용될 수 있다. 이외에도 폴리아미드 수지, 폴리설페이트 수지, 페놀수지 등이 사용될 수 있다.

- [0047] 상기 커플링제는 활물질과 바인더 사이의 접착력을 증가시키기 위한 물질로서, 두 개 이상의 기능성기를 가지고 있는 것을 특징으로 하며, 바인더 중량을 기준으로 0 ~ 30 중량%로 첨가할 수 있다. 하나의 기능성기는 실리콘, 주석, 또는 흑연계 활물질 표면의 히드록실기나 카르복실기와 반응하여 화학적인 결합을 형성하고, 다른 기능성기는 본 발명에 따른 나노 복합체와의 반응을 통하여 화학결합을 형성하는 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 트리에톡시시릴프로필 테트라설파이드(triethoxysilylpropyl tetrasulfide), 메르캡토프로필 트리에톡시실란(mercaptopropyl triethoxysilane), 아미노프로필 트리에톡시실란(aminopropyl triethoxysilane), 클로로프로필 트리에톡시실란(chloropropyl triethoxysilane), 비닐 트리에톡시실란(vinyl triethoxysilane), 메타아크릴옥시프로필 트리에톡시실란(methacryloxypropyl triethoxysilane), 글리시독시프로필 트리에톡시실란(glycidoxypropyl triethoxysilane), 이소시아나토프로필(isocyanatopropyl triethoxysilane), 시안아토프로필 트리에톡시실란(cyanatopropyl triethoxysilane) 등의 실란계 커플링제가 사용될 수 있다.
- [0048] 상기 접착 촉진제는 바인더 대비 10 중량% 이하로 첨가할 수 있고, 집전체에 대한 음극 활물질의 접착력을 향상시키는 재료라면 특별히 제한을 두는 것은 아니며, 예를 들어, 옥살산(oxalic acid), 아디프산(adipic acid), 포름산(formic acid), 아크릴산(acrylic acid) 유도체, 이타콘산(itaconic acid) 유도체 등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명에 따른 이차전지는 상기와 같은 음극 합제를 집전체 상에 도포, 압연, 건조 및 경화하여 제조된다. 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0050] 이하, 본 발명을 실시예 및 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0051] <실시예 1>
- [0052] 그래핀 함유 나노 복합체 바인더의 제조
- [0053] 먼저 그래핀을 4M H_2SO_4 와 4M HNO_3 의 혼합 용액($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3 = 3:1(\text{vol}\%)$)에 넣고 10분 동안 초음파 분산 처리한 후, 80℃의 온도에서 4시간 동안 교반하였다.
- [0054] 다음으로, 필터를 이용하여 여과시키고, 물과 에탄올을 이용하여 세척한 후 80℃의 온도에서 4시간 동안 완전히 건조하였다.
- [0055] 다음으로, 고분자(PVDF)에 그래핀을 첨가하여 2시간 동안 초음파 분산을 실시하였다.
- [0056] <실시예 2>
- [0057] 그래핀 함유 나노 복합체 바인더의 전기적 특성
- [0058] 본 발명자들은 그래핀 함유 나노 복합체 바인더의 전기적 특성을 살펴보기 위해, PVDF에 그래핀을 각각 1, 2, 3, 4 및 5 중량%로 첨가하여 Sheet resistance를 측정하였다.
- [0059] 그 결과 도 1에 나타난 바와 같이, PVDF 필름에서 그래핀의 함량이 증가할수록 저항이 감소하였으나, 4 중량% 이상을 첨가하는 경우 전기전도도의 큰 향상은 없는 것으로 나타났다.
- [0060] 상기와 같은 결과를 통해, 소량의 그래핀을 첨가하는 경우 바인더의 전기적 특성을 향상시키는 것을 확인하였다. 그러나 이와 같은 percolation threshold는 고분자 바인더의 종류에 따라서 약간씩 다를 수 있다.
- [0061] <실시예 3>

[0062] 임피던스 특성

[0063] 상기 실시예 1에서 제조한 그래핀 함유 나노복합체 바인더와 흑연 활물질을 이용하여 전극(graphite : VGCF : PVDF/graphene = 85 : 5 : 10)을 제조하여 임피던스(Impedance)를 측정하였다.

[0064] 그 결과, 도 2에 나타낸 바와 같이, 고분자(PVDF) 내의 그래핀 함량이 증가하여도 임피던스에는 큰 영향이 없는 것으로 나타났다.

[0065] <실시예 4>

[0066] Cyclic Voltammetry 특성

[0067] 상기 실시예 1에서 제조한 그래핀 함유 나노복합체 바인더와 흑연 활물질을 이용하여 전극(graphite : VGCF : PVDF/graphene = 85 : 5 : 10)에 대한 Cyclic Voltammetry를 측정하였다.

[0068] 그 결과, 도 3에 나타낸 바와 같이, 각각의 그래프에서 환원과정 중 0.25V 이하 및 산화과정 중 0.35V 부근에서 나타나는 피크들은 리튬이온이 graphite 내부로 insertion/desertion함에 따라 생성된 것이다. 고분자(PVDF) 내의 그래핀 함량이 증가해도 cyclic voltammogram에서 변화는 없는 것으로 나타났다.

[0069] <실시예 5>

[0070] 충방전 특성

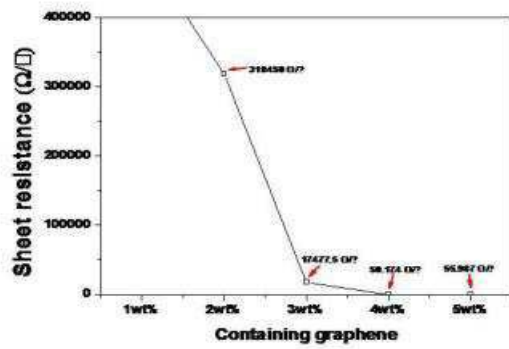
[0071] 극판위에 올린 음극의 무게를 측정 한 뒤, 음극활물질 함량을 결정하고 이를 통하여 코인셀 전지의 이론용량(1C 용량)을 계산하고 이를 바탕으로 전지의 충방전을 수행하였다. 전극내에서 고체전해질막의 고른 형성을 위하여 초기 충방전은 0.1 C 전류를 흘려주며 충방전을 2회 수행한 뒤, 나머지 48회는 0.5 C로 수행하였다. 이 때 cut-off voltage는 0.005~1 V로 하였다.

[0072] 전지의 충방전 특성을 측정한 결과, 도 5에 나타낸 바와 같이, 그래핀의 함량이 증가할수록 면저항은 낮아지는 결과를 보였다. 또한, 충방전 테스트 결과로는 그래핀의 함량 증가에 따른 전지 용량은 향상되지 않았지만, 사이클 횟수가 증가할수록 전지용량이 증가하는 것으로 나타났다. 이는 충방전이 반복됨에 따라 고분자(PVDF) 내의 그래핀과 반응하여 용량이 증가하기 때문인 것으로 사료되었다.

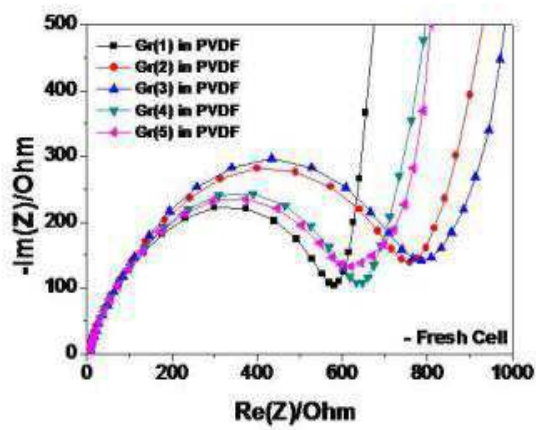
[0073] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

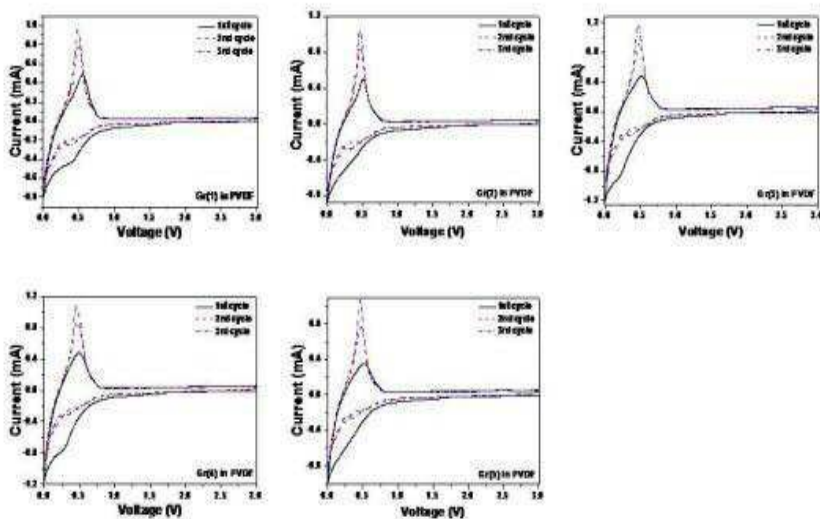
도면1



도면2



도면3



도면4

