



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0130108
(43) 공개일자 2017년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) C08L 5/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/621 (2013.01)
C08L 5/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0060725
(22) 출원일자 2016년05월18일
심사청구일자 2016년05월18일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
오은석
울산광역시 남구 대학로 164, 101-601호 (무거동, 웰츠타워)
최인영
울산광역시 울주군 언양읍 반천강변길 51, 101동 1207호 (반천현대아파트)
이화진
경상남도 양산시 덕계11길 12, 102동 904호 (덕계동, 부영벽산아파트)
(74) 대리인
김종선, 이형석

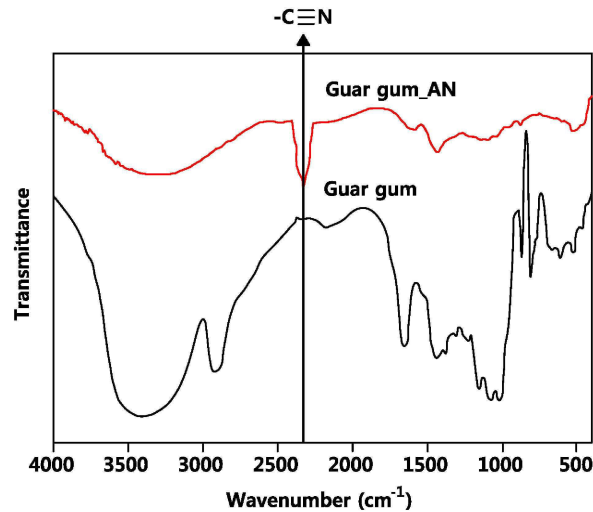
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 신규한 시아노에틸 구아검, 이를 이용한 이차전지용 음극과 이를 포함하는 이차전지, 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 신규한 시아노에틸 구아검 및 이를 바인더로 사용하는 이차전지의 음극 전극과 그 이차전지에 대한 것이다. 본 발명에 따른 이차 전지는 그 전지 효율을 향상시키면서도 친환경적인 효과를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

C08L 2203/20 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415140830

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 지역특화산업육성

연구과제명 전기자동차용 이차전지 고분자 바인더 소재 기술개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주)에스에이티

연구기간 2015.05.01 ~ 2016.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711037607

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 고용량 리튬 이차전지용 실리콘 기반 나노 구조 음극활물질 개발

기 여 율 1/2

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

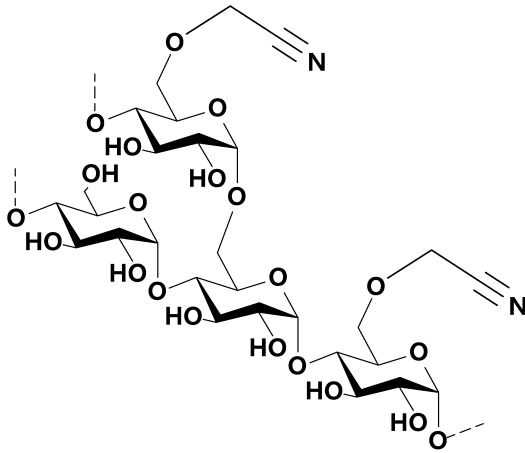
명세서

청구범위

청구항 1

다음의 화학식 1을 갖는 것을 특징으로 하는 신규한 시아노에틸 구아검:

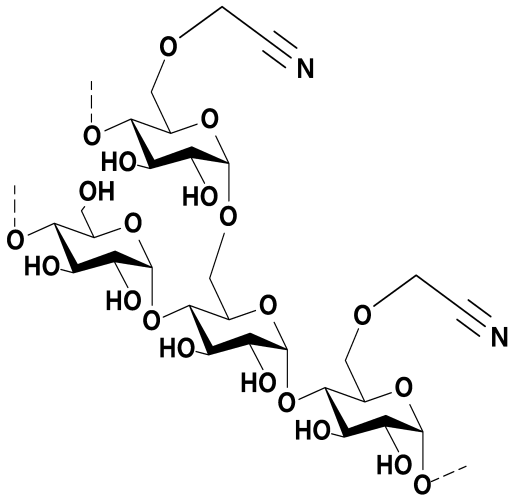
[화학식 1]



청구항 2

다음의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검:

[화학식 1]



을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 음극전극용 바인더.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지의 음극전극용 바인더.

청구항 4

제 3항에 있어서,

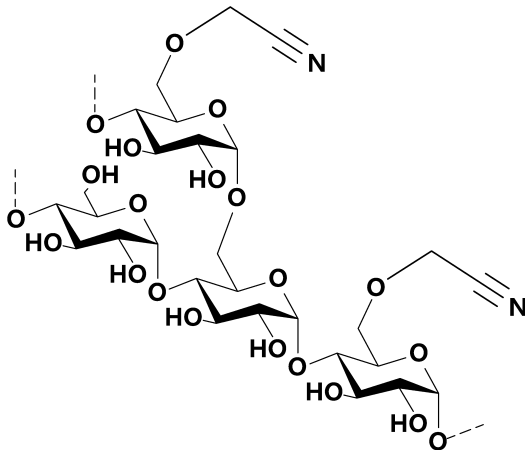
상기 리튬이차전지의 음극활물질은 리튬티탄산화물인 것을 특징으로 하는 이차전지의 음극전극용 바인더.

청구항 5

리튬티탄산화물을 포함하는 활물질;

다음의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검,

[화학식 1]



을 포함하는 바인더; 및

도전제;

를 포함하는 음극을 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 이차전지의 양극전극의 활물질은 리튬망간계 양극활물질, 리튬코발트계 양극활물질, 또는 리튬철인산염계 양극 활물질인 것을 특징으로 하는 이차전지.

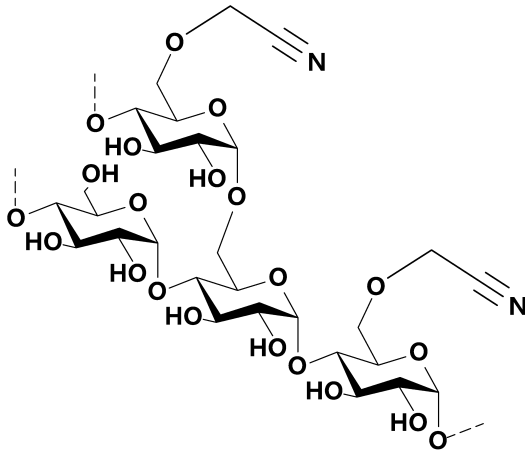
청구항 7

구아검을 수중에 용해시켜 구아검 용해액을 제공하는 단계;

상기 구아검 용해액에 아크릴로니트릴을 첨가하여 반응시키는 단계; 및

상기 반응으로부터의 반응물을 세척하여 고형물을 분리하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 다음의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 제조하는 방법:

[화학식 1]



청구항 8

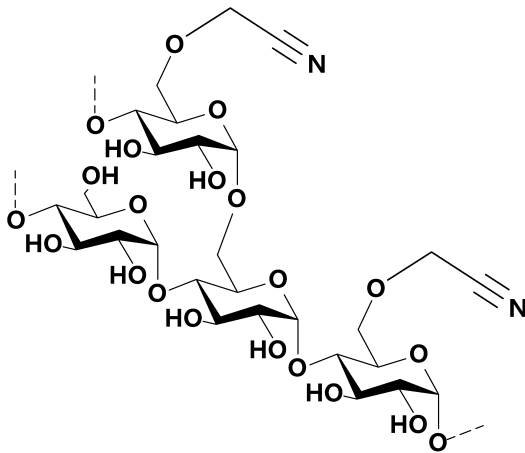
제 7항에 있어서,

상기 고형물을 분리하는 단계 후 상기 고형물을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 시아노에틸 구아검을 제조하는 방법.

청구항 9

다음의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검,

[화학식 1]



을 수중에 용해시켜 바인더를 제조하는 단계;

리튬티탄산화물 및 도전제와 상기 바인더를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 전극을 제조하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계는 상기 혼합물을 집전체 상에 코팅하는 단계인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극 전극을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극 바인더로서 사용할 수 있는 신규한 물질에 대한 것으로, 구체적으로는 신규한 시아노에틸 구아검과 그의 제조 방법, 이 신규한 시아노에틸 구아검을 음극 바인더로 포함하는 이차전지 및 그의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근의 전자 기술의 발전에 따라, 소형 휴대기기의 고기능화가 진행되고 있고, 이에 사용되는 전원에 대해서 소형 및 경량화, 즉 고에너지 밀도화가 요구되고 있다. 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서, 리튬이온 이차전지 등으로 대표되는 이차전지가 널리 사용되고 있다. 소형 휴대기기의 고기능화가 진행됨에 따라 이차전지의 추가적인 고에너지 밀도화, 내구성의 향상 등이 기대되고 있다.

[0003] 또한, 지구 환경 문제나 에너지 절약의 관점에서 이차전지와 엔진을 조합한 하이브리드 자동차나 이차전지를 전원으로 하는 전기 자동차 등이 개발되고 실용화가 진행되고 있다. 하이브리드 자동차나 전기 자동차 등의 전원으로 사용되는 차량 탑재용 전원은 소형 휴대기기용 전원으로 사용되고 있는 이차전지와 비교하여, 대형이고 고가이며 자동차의 주요 부품이 되기 때문에 사용 도중에 전지 교환이 곤란하여 높은 내구성이 요구되고 있다. 또한, 자동차가 사용되는 지역이나 계절이 다양하기 때문에, 고온이나 저온시의 내구성이나 성능 유지도 요구된다. 또한, 이들 자동차에서는 연비 향상을 위하여 브레이크 시의 제동 에너지를 전지에 축적하는 것이 중요하며, 이를 위해 높은 급속 충전이 요구된다. 자동차의 가속성 향상에는 단시간에 에너지를 방출하는 능력, 즉 고출력 밀도화도 요구된다. 이와 같이, 차량 탑재용 이차전지에서는 소형 휴대기기용 이차전지에 요구되는 성능 이외에도 안전성을 포함하는 다양한 성능 향상이 요구되고 있다.

[0004] 이러한 특성을 갖는 이차전지를 얻기 위하여 이 전지를 구성하는 각 부재에 대하여 여러가지 연구, 개발이 이루어지고 있다. 이차전지는 주로 양극, 음극, 이들을 칸막음하는 세퍼레이터, 그리고 전해액으로 구성되어 있다. 양극이나 음극은 각각 분말상의 활물질을 집전판에 접착함으로써 구성되어 있고, 활물질의 성능을 전지 성능으로서 인출하기 위해서는 이들 활물질의 접착제가 되는 바인더의 성능 향상이 필수적이다.

[0005] 종래 전형적인 리튬 이차전지는 음극 활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입되고 탈리되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극 활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다.

[0006] 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이가 분리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져 나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 충방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다.

[0007] 특히, 방전 용량을 높이기 위해, 이론적 방전 용량이 372 mAh/g인 천연 흑연에 방전 용량이 큰 실리콘, 주석, 실리콘-주석 합금 등과 같은 재료를 복합하여 사용하는 경우, 충전 및 방전이 진행됨에 따라 재료의 부피 팽창이 현저히 증가하게 되고, 이로 인해 전극재로부터 음극재의 이탈이 발생하여, 결과적으로, 반복적인 사이클이 진행되면서 전지의 용량이 급격히 저하되는 문제점이 야기되었다.

[0008] 따라서, 강한 접착력으로, 전극의 제조시 전극 활물질간 또는 전극 활물질과 집전체 사이의 분리를 방지하고, 강한 물성으로 반복되는 충방전시 발생하는 전극 활물질의 부피 팽창을 제어하여 전극의 구조적 안정성 및 이로 인한 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 바인더 및 전극 재료에 대한 연구가 당업계에서 절실히 요구되고 있다.

[0009] 기존의 유기용매계 바인더인 폴리불화비닐리덴(PVdF)이 위와 같은 요구를 충족시키지 못함에 따라, 최근에는 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber: SBR)와 같은 수계 바인더를 수상에서 중합하여 유화 입자를 제조하고, 증점제 등과 혼합하여 사용하는 방법이 제시되었으며 현재 상업적으로도 사용되고 있다. 이러한 바인더의 경우, 환경 친화적이고 바인더 사용 함량을 줄여 전지 용량을 높일 수 있다는 장점이 있다.

[0010] 그러나, 기존에 사용되는 카르복시 메틸 셀룰로오스(carboxy methyl cellulose)와 같은 증점제의 경우, 점도가

높고 안정적이지만 전극 슬리리의 고형분 증가가 어려워 전지의 공정성을 저하시키며, 또한, 고온에서 카르복실기가 분해되어 고온에서 발생하는 가스로 인하여 고온 방치시 전극 조립체가 팽창하는 스웰링 현상이 나타나는 문제점이 있다.

[0011] 따라서, 전지의 제반 특성을 향상시키면서도 전극의 구조적 안정성을 도모하고, 또한 접착력이 우수한 수계 바인더를 포함하는 리튬 이차전지에 대한 필요성이 높은 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0013] (특허문헌 0001) 특허문헌1: 국제특허출원 2013/122352 A1
(특허문헌 0002) 특허문헌2: 미국공개특허 US2009/0117473 A1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서 안출된 것으로서, 이차전지의 제반 특성을 향상시키면서도 전극의 구조적 안정성을 도모하고, 또한 접착력이 우수한 바인더로 사용할 수 있는 신규한 시아노에틸 구아검과 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

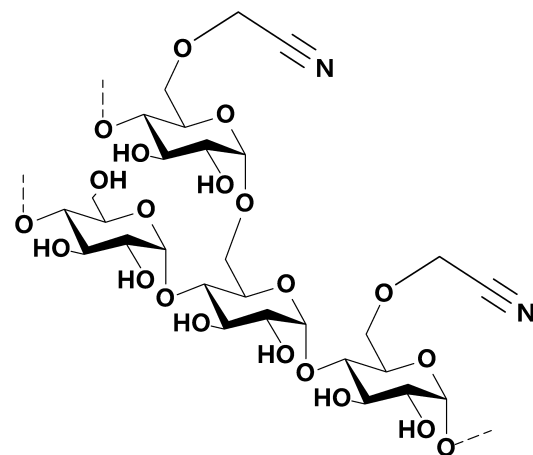
[0015] 또한, 본 발명은 상기 신규한 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용하는 이차전지의 음극 전극과 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0016] 또한, 본 발명은 상기 신규한 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용하는 리튬이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0017] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 신규한 시아노에틸 구아검은 다음의 화학식 1을 갖는 것이다.

화학식 1



[0018]

[0019] 여기에서, 본 발명에 따른 이차전지의 음극전극용 바인더는 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 포함하는 것이 바람직하다.

[0020] 여기에서, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬이차전지인 것이 바람직하다.

- [0021] 여기에서, 본 발명에 따른 리튬이차전지의 음극활물질은 리튬티탄산화물인 것이 바람직하다.
- [0022] 두번째 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬티탄산화물을 포함하는 활물질; 상기 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 포함하는 바인더; 및 도전제;를 포함하는 음극을 구비한다.
- [0023] 여기에서, 상기 이차전지의 양극전극의 활물질은 리튬망간계 양극활물질, 리튬코발트계 양극활물질, 또는 리튬철인산염계 양극 활물질인 것이 바람직하다.
- [0024] 세번째 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 상기의 화학식 1을 갖는 신규한 시아노에틸 구아검을 제조하는 방법은,
- [0025] 구아검을 수중에 용해시켜 구아검 용해액을 제공하는 단계;
- [0026] 상기 구아검 용해액에 아크릴로니트릴을 첨가하여 반응시키는 단계; 및
- [0027] 상기 반응으로부터의 반응물을 세척하여 고형물을 분리하는 단계;를 포함한다.
- [0028] 여기에서, 상기 고형물을 분리하는 단계 후 상기 고형물을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.
- [0029] 네번째 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에 따른 이차전지용 음극 전극을 제조하는 방법은 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 수중에 용해시켜 바인더를 제조하는 단계;
- [0030] 리튬티탄산화물 및 도전제와 상기 바인더를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계;를 포함한다.
- [0031] 여기에서, 상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계는 상기 혼합물을 집전체 상에 코팅하는 단계인 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0033] 상기와 같은 본 발명에 따르면, 전지의 제반 특성을 향상시키면서도 전극의 구조적 안정성을 도모하고, 또한 접착력이 우수한 이차전지용 수계 바인더를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 또한, 본 발명에 따르면, 친환경성이 우수한 이차전지용 수계 바인더를 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0035] 또한, 본 발명에 따르면, 접착력과 친환경성이 우수한 이차전지용 바인더를 포함하면서도 전지의 제반 특성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검의 FT-IR을 측정한 것이다.
- 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 충방전 테스트의 비교결과를 도시한 것이다.
- 도 3a 및 도 3b는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 순환전압주사법 테스트의 비교결과를 도시한 것이다.
- 도 4는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 임피던스를 측정한 비교결과를 도시한 것이다.
- 도 5a 및 도 5b는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 주사속도별 순환전압주사법 테스트의 비교결과를 도시한 것이다.
- 도 6은 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 랜들-세빅 방정식에 의한 비교 결과를 도시한 것이다.
- 도 7은 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지에 대한 접촉각 테스트의 비교 결과를 도시한 것이다.

도 8a 및 도 8b는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 접촉각 이미지를 각각 나타낸 것이다.

도 9a 및 도 9b는 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 음극 전극 표면의 xps를 촬영한 비교 결과를 도시한 것이다.

도 10은 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 접착 강도를 간략히 도시한 것이다.

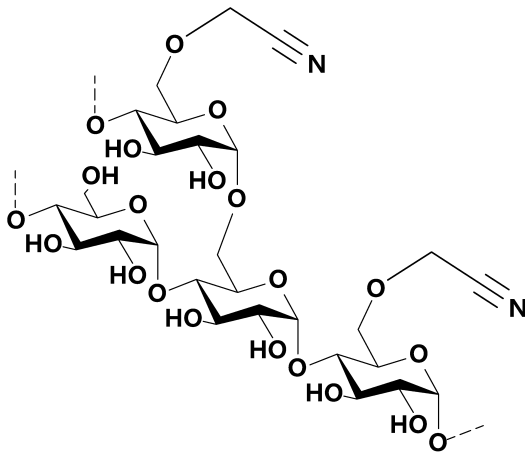
도 11은 본 발명에 따라 제조된 시아노에틸 구아검을 바인더로 사용한 이차전지 및 대조군인 구아검을 바인더로 사용한 이차전지의 전해액 함침율에 대한 비교 결과를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하에서는 실시예 등을 참조하여 본 발명을 더욱 상술하지만, 본 발명의 범위가 이에 의해서 한정되는 것은 아니다.

본 발명은 다음의 화학식 1을 갖는 신규한 시아노에틸 구아검 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

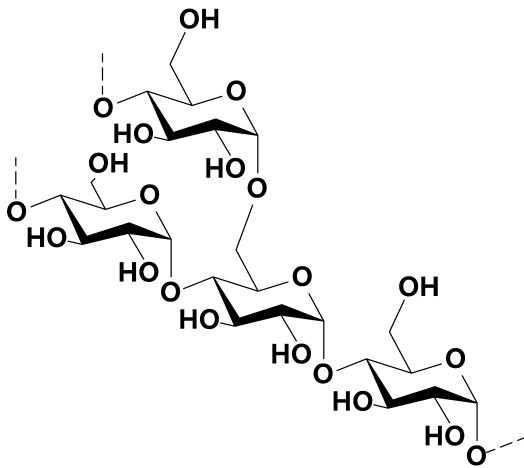
[화학식 1]



구아검(guar gum)은 식품 첨가물의 일종으로, 콩과 구아의 종자 배유 부분을 분쇄하여 얻어지는 것 또는 이를 온수나 열수로 추출하여 얻어지는 것으로, 주성분은 다당류이다. 백색 내지 황백색으로 거의 냄새가 없는 분말이며, 증량제, 안정제, 유화제 등으로 널리 쓰이고 있다. 식품 첨가물로도 흔히 사용되고 있는 바와 같이, 인체에 무해하며 친환경적인 것으로 알려져 있다.

구아검의 화학식은 다음과 같다.

화학식 2



[0046]

[0047] 구아검은 그 점성으로 인해서 증점제로서의 사용 가능성에 대해서도 논의되고 있다.

[0048] 본 발명의 시아노에틸 구아검은, 구아검에 시아노기를 도입함으로써, 리튬 이온의 전도성을 향상시키고, 증점의 효과도 같이 부여할 수 있다.

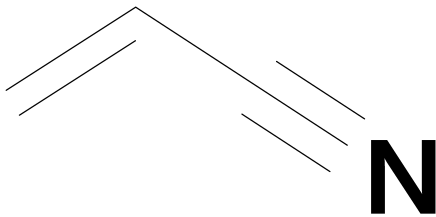
[0049] 본 발명의 시아노에틸 구아검의 제조 방법은 다음과 같다.

[0050] 먼저, 구아검을 수중에 용해시켜 구아검 용해액을 제공한다. 구아검이 물에 녹으면, 촉매를 더 추가할 수 있다. 촉매로서는 수산화나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 칼슘, 암모니아수, 수산화 마그네슘과 같은 염기성 촉매를 사용할 수 있다. 바람직하기로는 수산화나트륨 또는 수산화칼륨과 같은 강한 염기성 촉매를 사용할 수 있다.

[0051] 그 다음, 아크릴로니트릴을 구아검 용해액에 첨가하여 아크릴로니트릴과 구아검을 반응시킨다.

[0052] 아크릴로니트릴은 다음의 화학식을 갖는다.

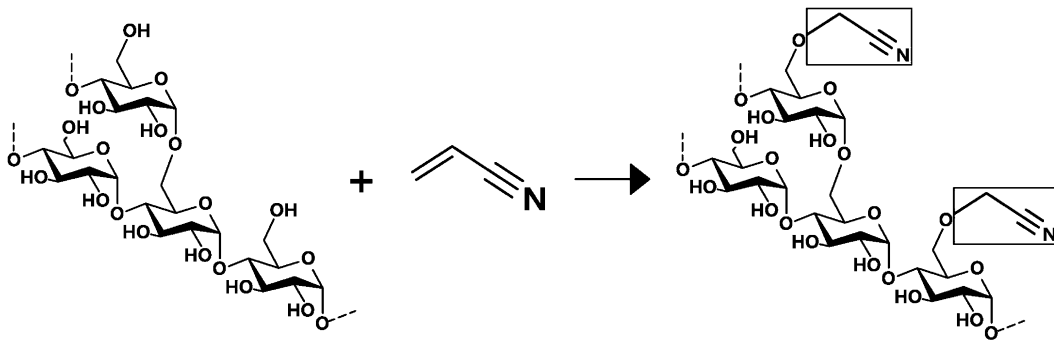
화학식 3



[0053]

[0054] 이 반응을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.

[0056] [반응식 1]



[0057]

[0059] 구아검과 아크릴로니트릴의 반응에 의하여 제조된 시아노에틸 구아검은 시아노기가 도입되어 있다.

[0060] 아크릴로니트릴을 첨가할 때는 그 반응성을 고려하여 일정 시간 동안 반응기에 천천히 떨어뜨리는 것이 바람직하다. 또한, 반응기의 온도는 40°C 내지 80°C 의 범위 내로 유지하는 것이 바람직하다. 반응기의 온도가 너무 낮으면 수율이 좋지 않고, 반응기의 온도가 너무 높으면 원치 않는 부반응이 발생하게 되어 원하는 반응물을 얻기가 곤란하다.

[0061] 그런 다음, 상기 반응으로부터의 반응물을 세척하여 고형물을 분리함으로써 본 발명의 신규한 시아노에틸 구아검을 얻을 수 있다.

[0062] 여기에서, 반응물인 고형물을 알코올로 세척하여 불순물과 미반응의 잔여 아크릴로니트릴을 제거하는 것이 바람직하다.

[0063] 세척은 유기 용매를 이용하여 진행할 수 있으며, 이러한 유기 용매로는 아세톤류, 알코올류, 에테르류, 메틸렌 클로라이드류, 크실렌류 등을 사용할 수 있으며, 바람직하기로는 알코올류를 사용할 수 있다.

[0064] 불순물을 제거하는 세척 후에, 고형물을 필터링하여 분리해 낼 수 있으며, 분리해 낸 고형물을 건조시킴으로써 고체형태의 시아노에틸 구아검을 얻을 수 있다.

[0065] 본 발명에 따른 이차전지의 음극전극용 바인더는 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 포함하며, 여기에 추가적으로 증점제 등의 첨가제를 더 포함시킬 수 있다.

[0066] 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 수중에 용해시킴으로써 이차전지의 전극에 사용할 수 있는 바인더를 제조할 수 있다.

[0068] 본 발명은 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 바인더로 포함하는 음극 전극을 갖는 이차전지에 대한 것이다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 음극 전극을 제조하는 방법은 상기의 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 수중에 용해시켜 바인더를 제조하는 단계;

[0070] 리튬티탄산화물 및 도전제와 상기 바인더를 혼합하는 단계; 및 상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계;를 포함한다.

[0071] 여기에서, 상기 혼합물을 집전체 상에 제공하는 단계는 상기 혼합물을 집전체 상에 코팅하는 단계인 것이 바람직하다.

[0072] 여기에서, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬이차전지인 것이 바람직하다.

[0073] 리튬 이차전지, 또는 리튬 이온 전지(-電池, Lithium-ion battery, Li-ion battery)는 이차 전지의 일종으로서, 방전 과정에서 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하는 전지이다. 충전시에는 리튬 이온이 양극에서 음극으로 다시 이동하여 제자리를 찾게 된다. 리튬 이온 전지는 충전 및 재사용이 불가능한 일차 전지인 리튬 전지와는 다르며, 전해질로서 고체 폴리머를 이용하는 리튬 이온 폴리머 전지와도 다르다.

[0074] 리튬 이온 전지는 에너지 밀도가 높고 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자가방전이 일어나는 정도가 작기 때문에 시중의 휴대용 전자 기기들에 많이 사용되고 있다. 이 외에도 에너지밀도가 높은 특성을 이용하여 방산업이나 자동화시스템, 그리고 항공산업 분야에서도 점점 그 사용 빈도가 증가하는 추세이다. 그러나 일반적인 리튬 이온 전지는 잘못 사용하게 되면 폭발할 염려가 있으므로 주의해야 한다.

[0076] 본 발명에 따른 리튬이차전지는 활물질, 상기 화학식 1을 갖는 시아노에틸 구아검을 포함하는 바인더, 및 도전제를 포함하는 음극을 구성할 수 있다.

[0077] 본 발명에 따른 음극 활물질로는 제한이 없으며, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑연화성 탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄 등의 탄소 및 흑연재료; 리튬과 합금이 가능한 Al, Si, Sn, Ag, Bi, Mg, Zn, In, Ge, Pb, Pd, Pt, Ti 등의 금속 및 이러한 원소를 포함하는 화합물; 금속 및 그 화합물과 탄소 및 흑연재료의 복합물; 리튬 함유 질화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도 탄소계 물질이 더욱 바람직하며, 이의 비제한적인 예로, 상기 탄소계 물질은 흑연계 탄소, 코크스계 탄소 및 하드 카본으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상일 수 있다.

[0078] 바람직하기로는 리튬티탄산화물을 사용할 수 있다.

[0079] 본 발명에 사용할 수 있는 리튬티탄산화물은 하기 화학식 4로 표현될 수 있고,

화학식 4



[0080]

[0081] 구체적으로 Li_{0.8}Ti_{2.2}O₄, Li_{2.67}Ti_{1.33}O₄, LiTi₂O₄, Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄, Li_{1.14}Ti_{1.71}O₄ 등 일 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 더욱 상세하게는, 충방전시 결정 구조의 변화가 적고 가역성이 우수한 스피넬 구조의 Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄ 또는 LiTi₂O₄일 수 있다.

[0082] 음극 활물질은 리튬 티타늄 산화물(LTO) 외에, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; Li_xFe₂O₃ (0 ≤ x ≤ 1), Li_xWO₂ (0 ≤ x ≤ 1), Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0 < x ≤ 1; 1 ≤ y ≤ 3; 1 ≤ z ≤ 8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, and Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 등을 함께 사용할 수도 있다.

[0084] 상기 도전제는 통상적으로 음극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 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. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 볼칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

[0086] 상기 음극 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0088] 본 발명의 이차 전지의 음극에는 충진제를 추가해서 제조할 수도 있다.

- [0089] 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0091] 상기 음극 전극을 위한 혼합물을 집전체 상에 도포함으로써 이차전지용 음극을 구성할 수 있다. 상기 음극은 상기기와 같은 음극 활물질을 포함하는 음극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0093] 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, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 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.
- [0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은 양극전극의 활물질은 리튬망간계 양극활물질, 리튬코발트계 양극활물질, 또는 리튬철인산염계 양극 활물질인 것이 바람직하다.
- [0096]
- [0097] 이하에서는 본 발명의 다른 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상술한다.
- [0099] {실시예}
- [0100] 실시예 1: 시아노에틸 구아검의 제조
- [0102] 반응기에 120mL의 증류수를 준비하고, 여기에 4g의 구아검 파우더를 첨가한 후 용해시켰다.
- [0103] 구아검이 완전히 용해된 후, 1g의 50% NaOH 용액을 반응기에 첨가하고 교반하였다.
- [0104] 그 다음, 50℃의 온도를 유지하면서 1g의 아크릴로니트릴을 약 30분 동안 반응기에 천천히 떨어뜨렸다. 이 반응을 질소 퍼지 하에서 3시간 동안 진행시켰다.
- [0105] 그 다음, 반응이 종결된 합성물을 알코올로 세척하고 반응하지 않은 아크릴로니트릴을 제거한 후 필터링 해서 고형물만 분리하였다.
- [0106] 그 다음, 분리해 낸 고형물을 60℃의 오븐에서 건조시켰다.
- [0107] 이렇게 해서, 시아노에틸 구아검을 제조하였다.
- [0109] 비교예 1
- [0110] 상기 실시예 1에 사용된 구아검 파우더를 준비하였다.
- [0112] 실시예 2: 시아노에틸 구아검을 이용한 전극 제조
- [0113] 상기 실시예 1에서 제조된 시아노에틸 구아검을 물에 용해하여 바인더를 준비하였다.
- [0114] 그 다음, LTO 활물질 85 중량%, 바인더 5 중량%, super P 도전제 10 중량%를 유성 볼밀을 이용하여 320rpm의 속도로 1시간 동안 혼합하였다.
- [0115] 혼합된 전극 슬러리를 코팅 머신을 이용해서 20 μm 두께의 구리 집전체에 코팅하고, 60℃의 오븐에서 30분동안

건조시켰다.

[0116] 전극의 수분을 제거하기 위해서 70℃의 진공 오븐에서 하루 동안 건조시켰다.

[0117] 이렇게 하여 로딩값이 $4.0 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$ 인 LTO 전극을 제조하였다.

[0119] 비교예 2:

[0120] 상기 실시예 2에서, 시아노에틸 구아검 대신에 구아검 파우더로 바인더를 준비하는 것을 제외하고는 동일한 방법으로 LTO 전극을 제조하였다.

[0122] {평가}

[0123] 1. FT-IR 측정

[0124] 실시예 1에 따라 제조된 시아노에틸 구아검과 비교예 1에 따라 준비된 구아검 파우더의 FT-IR을 측정하여 피크를 확인하였다.

[0125] 그 결과, 실시예 1에 따라 제조된 시아노에틸 구아검의 경우, 파장 수 2200 내지 2250에서 피크값이 확인됨으로써 시아노기가 생성되었음을 확인할 수 있었다. 도 1에 이 FT-IR 측정 그래프를 나타내었다.

[0127] 2. 충방전 테스트

[0128] PNE 솔루션 장비를 이용해서, 1V에서 2.6V의 전압 범위에서 CC(constant current)모드를 이용하여 첫 2 사이클은 0.1C, 그 후 100 사이클은 1C로 충방전 테스트를 진행하였다. 또한, rate capability 측정을 위해서 0.1C부터 20C까지의 다양한 전류 속도에서의 충방전 테스트를 진행하였다.

[0129] 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.

[0130] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 실시예 2에 따라 제조된 전극(시아노에틸 구아검 바인더)의 경우가 비교예 2에 따라 제조된 전극(구아검 바인더)의 경우 보다 전극의 용량이 우수하며, 높은 C rate에서도 좋은 성능을 보임을 알 수 있었으며, 대략 40% 정도의 성능 향상을 확인할 수 있었다.

[0132] 3. CV 및 임피던스 측정

[0133] 실시예 2에 따라 제조된 전극(시아노에틸 구아검 바인더)의 경우가 비교예 2에 따라 제조된 전극(구아검 바인더)의 순환전압주사법(Cyclic Voltammetry, CV)를 측정한 결과를 각 도 3a 및 도 3b(CV), 도 4(임피던스)에 나타내었다.

[0134] 도 3a 및 도 3b, 도 4를 비교하면, 시아노에틸 구아검의 우수한 이온 전도성으로 인해 실시예 2에 따른 전극의 경우가 전기화학적 반응성이 뛰어나고, 전자 전달 저항이 작음을 알 수 있다.

[0136] 4. 주사속도별 순환전압주사법 테스트

[0137] 도 5a 및 도 5b는 실시예 2에 따라 제조된 전극(시아노에틸 구아검 바인더)와 비교예 2에 따라 제조된 전극(구아검 바인더)의 주사속도별 순환전압주사법으로 테스트한 결과를 나타낸 것으로, 실시예 2에 따라 제조된 전극(시아노에틸 구아검 바인더)이 비교예 2에 따라 제조된 전극(구아검 바인더)보다 전기화학적 반응성이 뛰어남을 확인할 수 있다.

[0139] 5. 랜들-세빅 방정식에 의한 리튬이온전극의 확산도 평가

[0140] 랜들-세빅 방정식은 다음과 같다.

수학식 1

$$I_p / m = 0.4463F(F/RT)^{1/2} C_{Li} V^{1/2} A D_{Li}^{1/2}$$

[0141]

[0142]

$$I_p / m = 0.4463F(F/RT)^{1/2} C_{Li} V^{1/2} A D_{Li}^{1/2}$$

[0143]

상기 식에서,

[0144]

I_p / m = the peak current per unit mass

[0145]

F = the Faraday`s constant

[0146]

R = the gas constant

[0147]

T = the absolute temperature

[0148]

V = scan rate

[0149]

A = the surface area of the electrode

[0150]

C_{Li} = the initial concentration of Li-ion

[0151]

D_{Li} = the diffusion coefficient

[0152]

이다.

[0153]

도 6과 상기 방정식을 참조해서 리튬 이온의 전극에서의 확산도 계수를 구하면, 실시예 2에 따른 전극의 경우 $3.19E-08\text{cm}^2/\text{s}$ 이고, 비교예 2에 따른 전극의 경우 $1.03E-08\text{cm}^2/\text{s}$ 였다.

[0154]

따라서, 실시예 2에 따른 전극에서의 확산도가 더 큼을 알 수 있다.

[0156]

6. 접촉각 테스트

[0157]

도 7은 접촉각 테스트를 통해서 바인더 필름과 전해액과의 습윤성을 알아본 결과를 나타낸 것이고, 도 8a 및 도 8b는 10초 후의 바인더 필름의 wqjchrrkr 이미지를 나타낸 것으로, 이를 참조하면 실시예 2에 따른 전극의 바인더의 습윤성이 더 우수함을 알 수 있다.

[0159]

7. XPS 테스트

[0160]

도 9a 및 도 9b는 음극 전극 표면의 xps를 촬영한 비교 결과를 도시한 것이고, 도 10은 접착 강도를, 도 11은 전해질 함침율을 나타낸 것이다.

[0161]

XPS를 통해 LTO 전극 표면의 티타늄의 노출 정도를 확인할 수 있는데, 바인딩이 적을 수록 티타늄의 노출이 늘어나고 접착력은 감소한다. 따라서, 실시예 2에 따른 전극이 접착력이 감소함을 알 수 있다.

[0162]

그러나, 접착력은 LTO 전극에 있어서 중요한 요소가 아니고, 접착력이 적은 실시예 2에 따른 전극이 리튬 이동도가 더 우수함을 알 수 있다.

[0164]

이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 바인더는 전지의 제반 특성을 향상시키면서도 전극의 구조적 안정성을 도모할 수 있는 효과가 있다.

[0165]

또한, 본 발명에 따른 이차전지용 바인더는 접착력이 우수하면서도 친환경성이 우수한 효과가 있다.

[0166]

또한, 본 발명에 따르면, 접착력과 친환경성이 우수한 이차전지용 바인더를 포함하면서도 전지의 제반 특성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

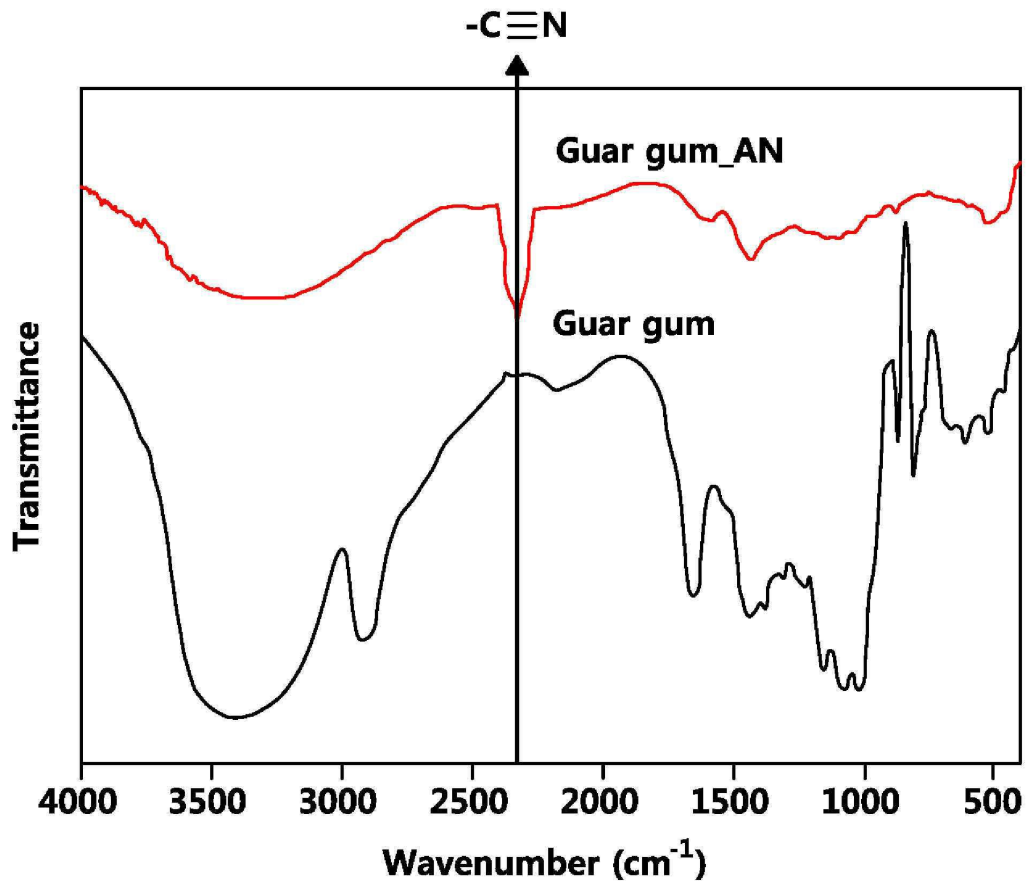
[0167] 상기와 같은 설명에 따른 본 발명은 상기 설명에 의해서 그 범위가 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속한 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능하며, 그러한 응용 및 변형은 본 발명의 범위 내에 속하는 것이다.

산업상 이용가능성

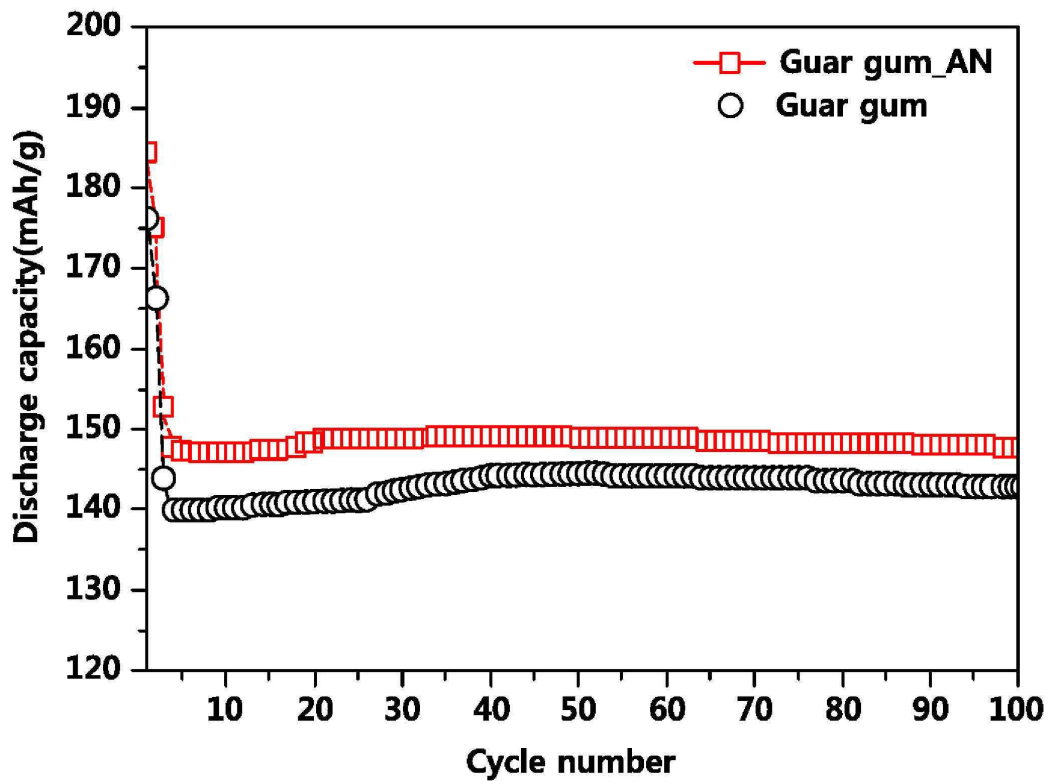
[0169] 본 발명은 리튬 이차 전지에 적용될 수 있는 발명으로서, 배터리 산업에 이용될 수 있다.

도면

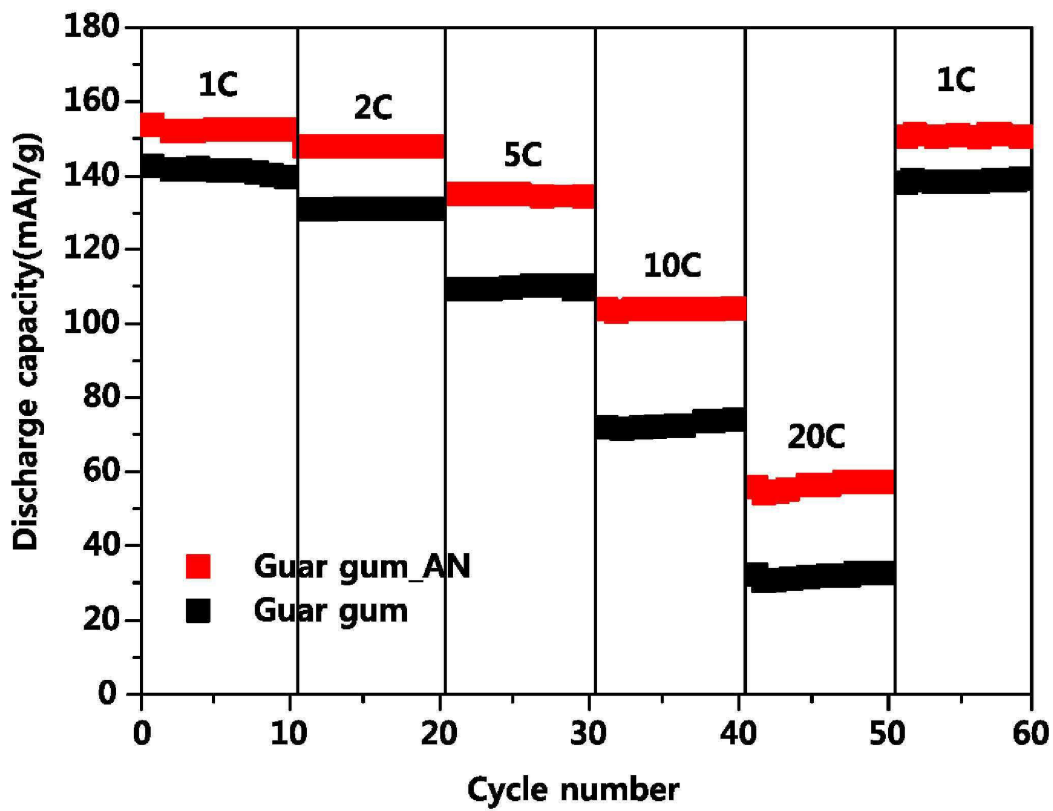
도면1



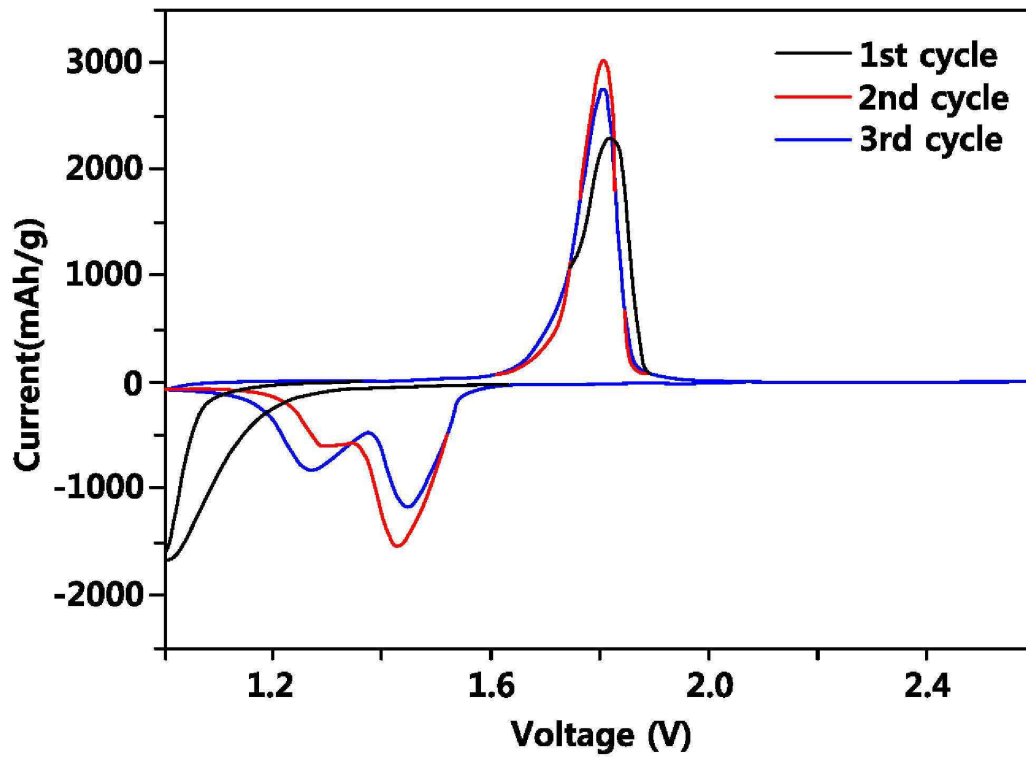
도면2a



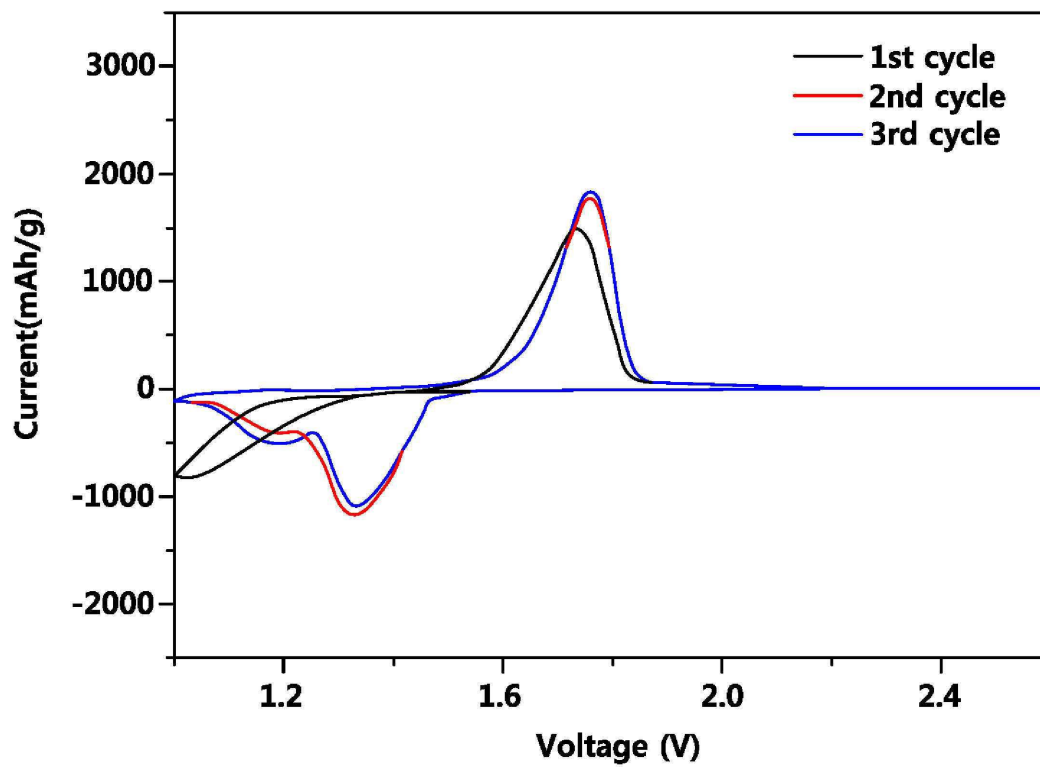
도면2b



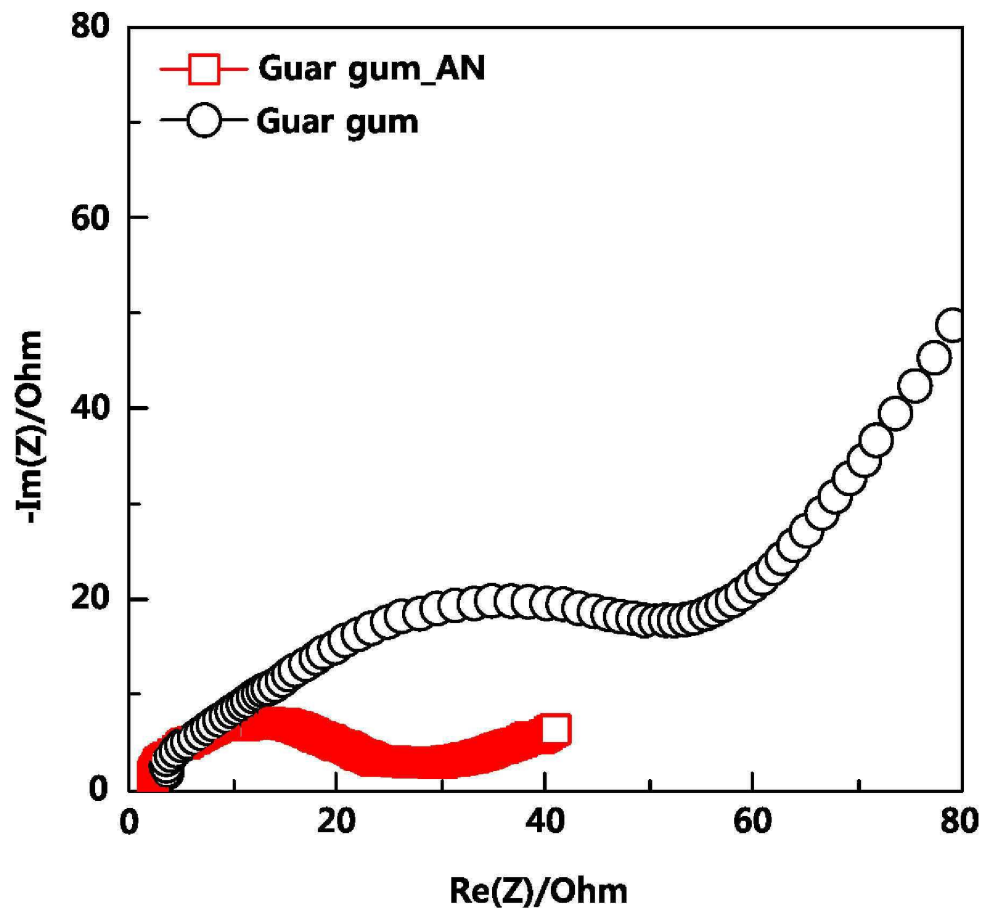
도면3a



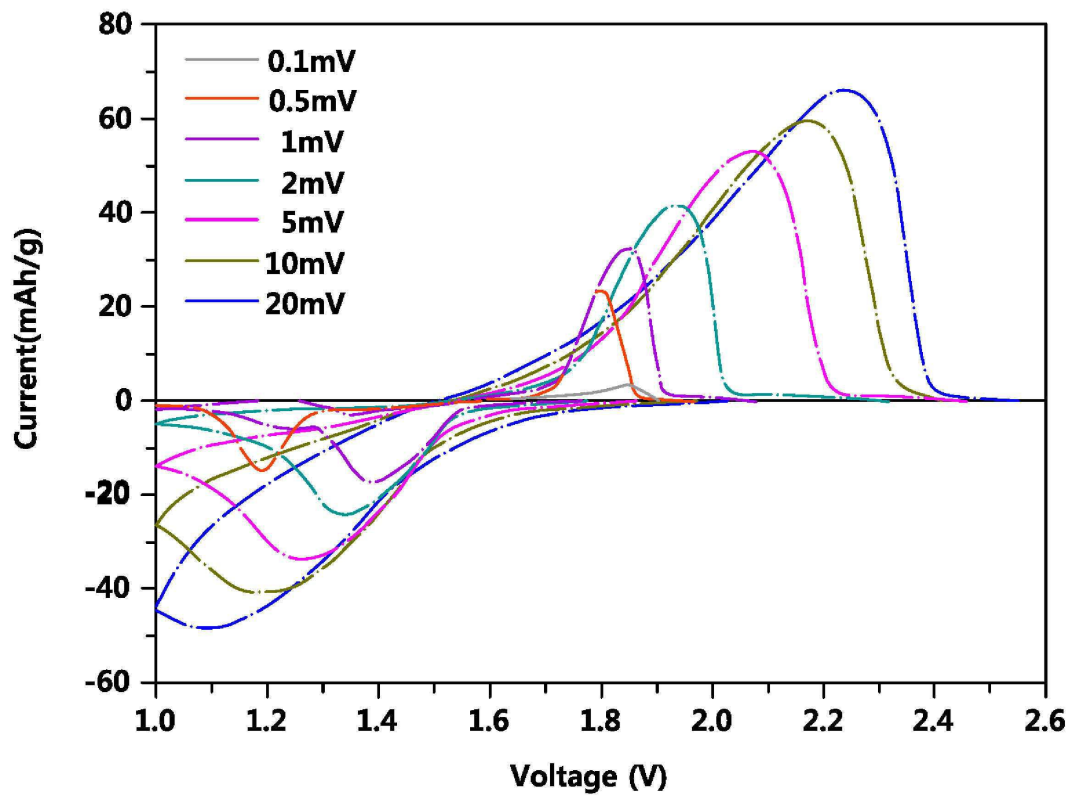
도면3b



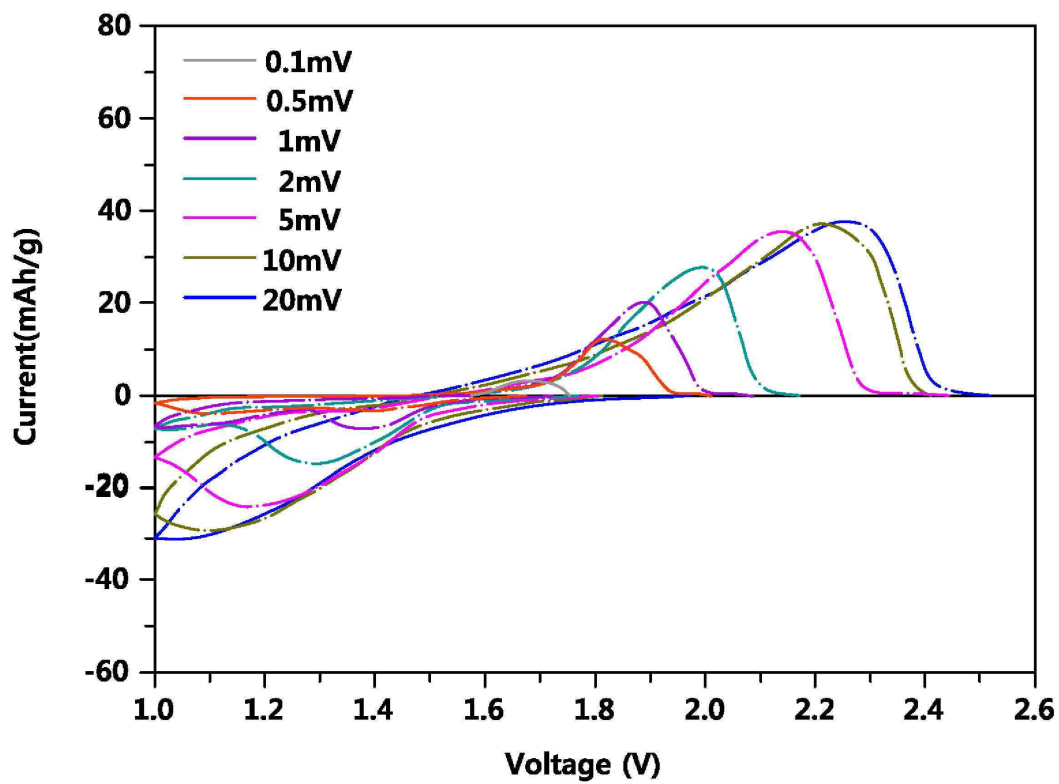
도면4



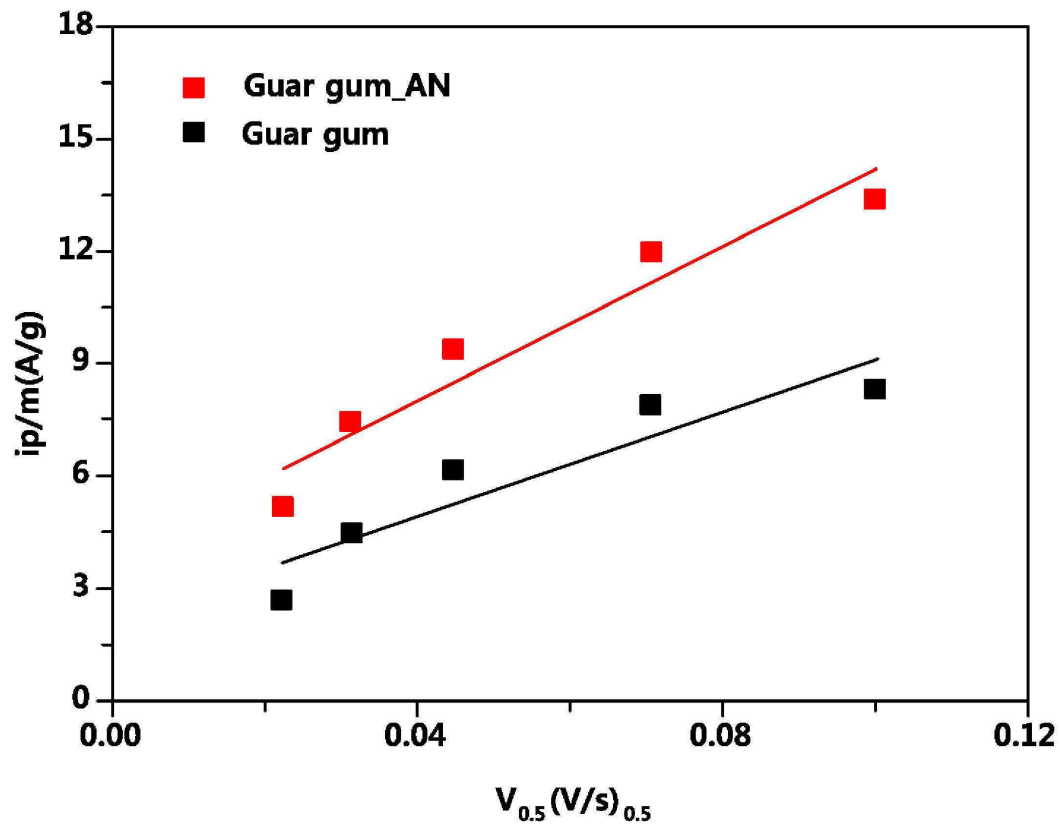
도면5a



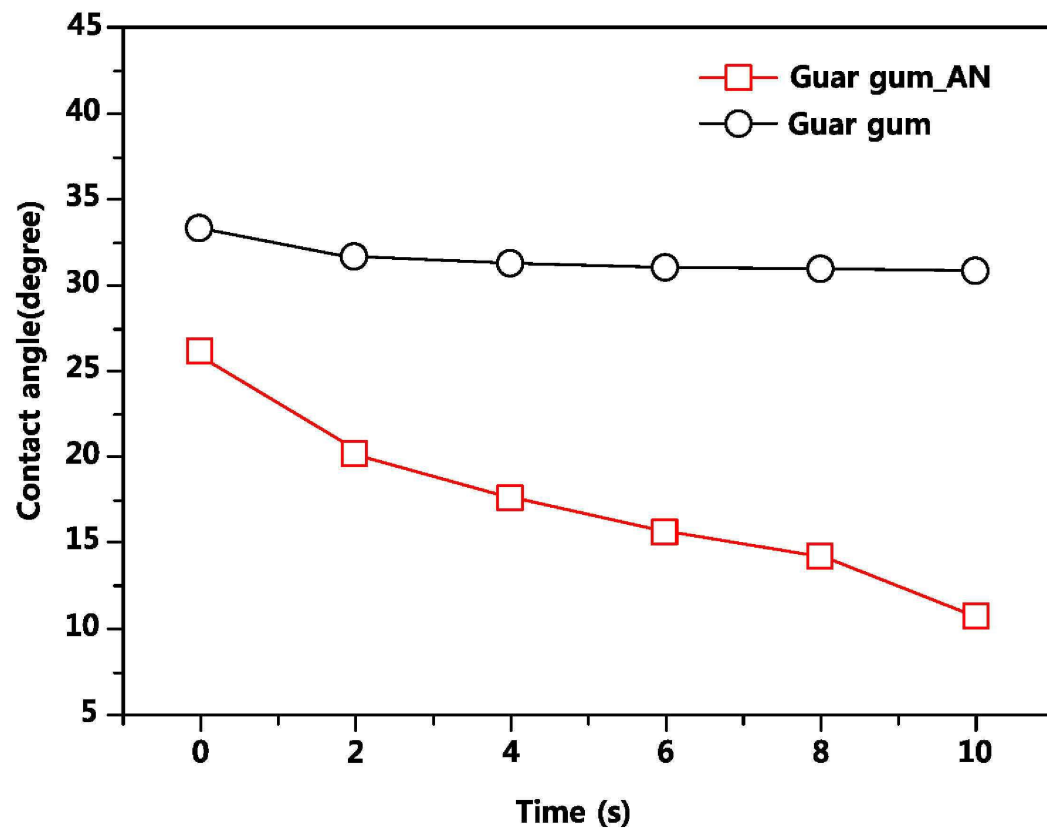
도면5b



도면6



도면7



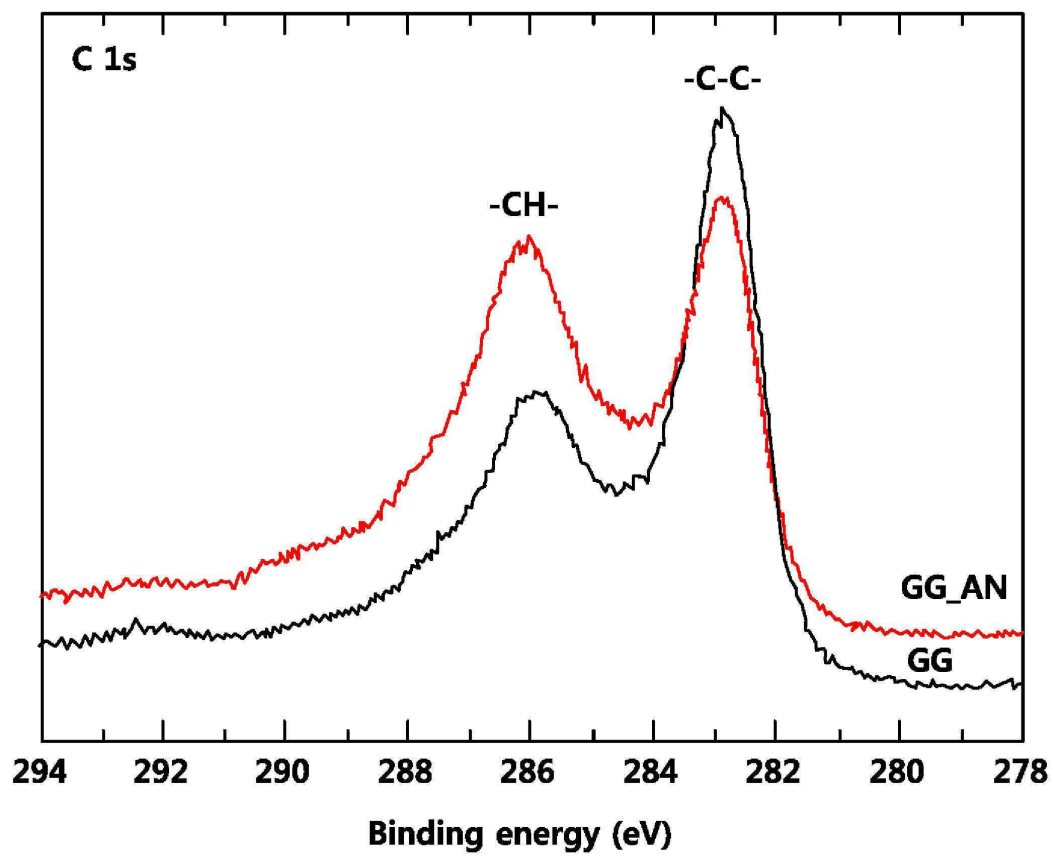
도면8a



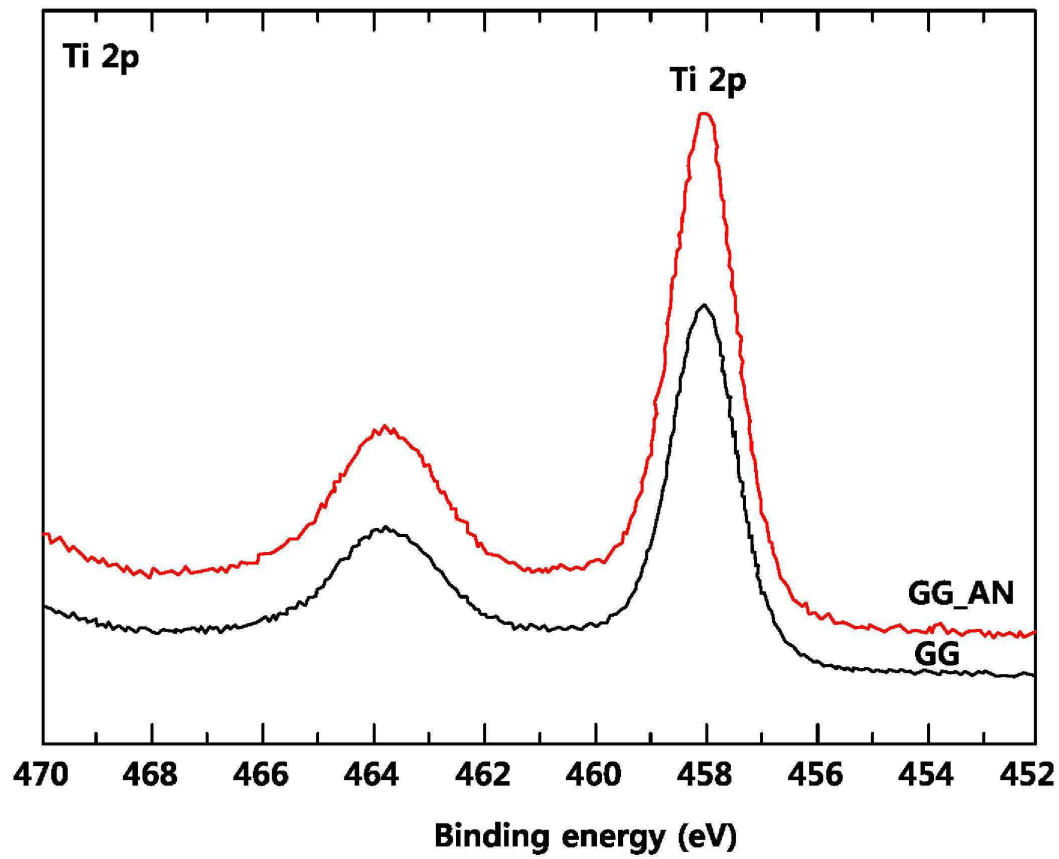
도면8b



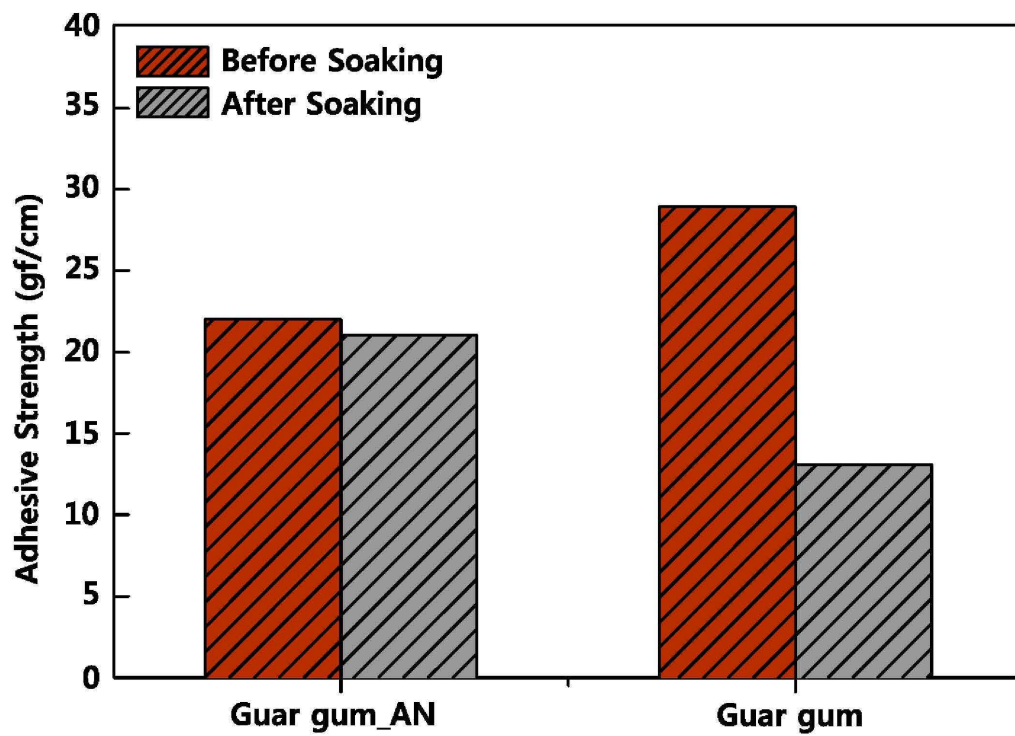
도면9a



도면9b



도면10



도면11

