



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。 Int. Cl. (11) 공개번호 10-2007-0023141
HO1M 4/62 (2006.01) (43) 공개일자 2007년02월28일

(21) 출원번호 10-2005-0077413
 (22) 출원일자 2005년08월23일
 심사청구일자 2007년01월31일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 오은석
 대전 유성구 전민동 464-1 엑스포APT 406-502
 김주현
 대전 유성구 도룡동 LG아파트 3동 326호
 류민정
 서울 관악구 신림본동 1641-95 203호
 김영민
 대전 유성구 도룡동 381-42, LG화학 사원아파트 8동 205호

(74) 대리인 함현경

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 개선된 접촉력 및 코팅 특성을 갖는 이차 전지용 바인더

(57) 요약

본 발명은 (a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및 (b) 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 펜타에리쓰리올기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체; 또는 탄소수 2 내지 20의 에틸렌 글리콜기, 프로필렌 글리콜기 및 우레탄기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 입자를 포함하는 바인더, 상기 바인더를 함유하는 전극용 슬러리, 상기 슬러리를 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

본 발명의 전지용 바인더는 친수성기와 소수성기를 동시에 보유하고, 긴 사슬(long chain) 길이를 갖는 아크릴레이트계 단량체를 구성 성분으로 사용함으로써, 제조된 바인더 입자가 분산매 및 활물질 슬러리에 고르게 분산되어 우수한 전극의 코팅 특성 및 접촉력을 나타낼 뿐만 아니라 이를 이용한 전지의 제반 성능을 월등히 향상시킬 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

(a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및

(b) 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 펜타에리쓰리올기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 입자를 포함하는 바인더.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체는 메타아크릴록시에틸에틸렌우레아, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 알리파틱 모노아크릴레이트, 디프로필렌 디아크릴레이트, 디트리메틸로프로판 테트라아크릴레이트, 하이드록시 에틸아크릴레이트, 디펜타에리쓰리올 헥사아크릴레이트, 펜타에리쓰리올 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리올 테트라아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 라우릴 메타 아크릴레이트, 세틸 메타 아크릴레이트 및 스테아릴 메타 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 바인더.

청구항 3.

(a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및

(b) 탄소수 2 내지 20의 에틸렌 글리콜기, 프로필렌 글리콜기 및 우레탄기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 입자를 포함하는 바인더.

청구항 4.

제 3항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체는 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 디아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 트리아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 트리아크릴레이트, 헥사 아로마틱 우레탄 아크릴리에트 및 헥사 알리파틱 우레탄 아크릴레이트로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것이 특징인 바인더.

청구항 5.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체는 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 1 내지 95 중량부 범위인 바인더.

청구항 6.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트 및 히드록시프로필메타크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 바인더.

청구항 7.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 비닐계 단량체는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, *p-t*-부틸스티렌 및 디비닐벤젠으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 바인더.

청구항 8.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 공역디엔계 단량체는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔 및 1,3-펜타디엔으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 바인더.

청구항 9.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 니트릴기 함유 화합물은 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 바인더.

청구항 10.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체(a)의 함량은 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 1 내지 95 중량부 범위인 바인더.

청구항 11.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 상기 바인더는 (메타)아크릴아미드계 단량체 및 불포화모노카르본산계 단량체로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체를 추가로 사용하여 중합된 바인더.

청구항 12.

제 11항에 있어서, 상기 (메타)아크릴아미드계 단량체는 아크릴아미드, n-메틸올아크릴아미드, n-부톡시메틸아크릴아미드 또는 메타크릴아미드이며,

불포화모노카르본산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산 또는 나딕산인 바인더.

청구항 13.

제 11항에 있어서, 상기 (메타)아크릴아미드계 단량체 및 불포화모노카르본산계 단량체로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체의 함량은 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 2 내지 15 중량부 범위인 바인더.

청구항 14.

제 1항 또는 제 3항에 있어서, 폴리머 입자의 유리전이온도(T_g)는 -10 내지 30°C이고, 겔 함량이 10 내지 100% 범위인 바인더.

청구항 15.

(a) 제 1항 또는 제 3항의 바인더; 및

(b) 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 전극활물질

을 포함하는 전극용 슬러리.

청구항 16.

제 15항에 있어서, 상기 전극활물질 중 음극활물질은 흑연, 실리콘-흑연 복합활물질 또는 주석-흑연 복합 활물질인 전극용 슬러리.

청구항 17.

제 15항에 기재된 슬러리가 집전체에 도포된 전극.

청구항 18.

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 분리막 및 전해질을 포함하는 이차 전지에 있어서, 상기 양극, 음극 또는 양(兩) 전극 모두가 제 17항의 전극인 것을 특징으로 하는 이차 전지.

청구항 19.

(a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및 (b) 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 혼합 단량체를 유화 중합하여 바인더를 제조하는 방법에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체를 중합 전환율 80 내지 90% 시점에 투입하는 것이 특징인 바인더의 제조방법.

청구항 20.

제 19항에 있어서, 상기 아크릴레이트 단량체(b)는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 펜타에리쓰리올기로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체; 또는 탄소수 2 내지 20의 에틸렌 글리콜기, 프로필렌 글리콜기 및 우레탄기로 구성된 균으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체인 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 우수한 접착력 및 코팅 특성에 의해 반복적인 전지의 충방전시 발생하는 전극활물질의 부피 변화를 제어하여 전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있는 전지용 바인더, 상기 바인더를 함유하는 전극용 슬러리를 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 이차 전지에 관한 것이다.

최근, 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 캠코더 등의 휴대용 전자기기에 대한 소형화, 경량화를 위한 개발이 꾸준히 진행되고 있다. 이와 함께 이들 전자 기기의 전원으로 사용되는 이차 전지는 고용량화, 소형화, 경량화, 박리화가 요구되고 있으며, 그 중에서도 리튬 이온 이차 전지는 높은 전압, 오랜 수명, 높은 에너지 밀도 등의 장점 때문에 활발한 연구와 함께 생산, 판매되고 있다.

종래 전형적인 리튬 이차 전지는 음극활물질로 흑연을 사용하며, 양극의 리튬 이온이 음극으로 삽입(intercalation)되고 탈리(deintercalation)되는 과정을 반복하면서 충전과 방전이 진행된다. 전극활물질의 종류에 따라 전지의 이론 용량은 차이

가 있으나, 대체로 사이클이 진행됨에 따라 충전 및 방전 용량이 저하되는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 현상은 전지의 충전 및 방전이 진행됨에 따라 발생하는 전극의 부피 변화에 의해 전극활물질간 또는 전극활물질과 집전체 사이가 탈리되어 상기 활물질이 그 기능을 다하지 못하게 되는 것에 가장 큰 원인이 있다. 또한, 삽입 및 탈리되는 과정에서 음극에 삽입된 리튬 이온이 제대로 빠져나오지 못하여 음극의 활성점이 감소하게 되고, 이로 인해 사이클이 진행됨에 따라 전지의 총 방전 용량 및 수명 특성이 감소하기도 한다. 특히 방전 용량을 높이기 위해, 이론적 방전 용량이 372mAh/g인 천연 흑연에 방전 용량이 높은 실리콘(silicon), 주석(tin), 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 결국은 수 회 내지 수 십회의 사이클이 진행되면 전지의 용량이 급격히 저하되는 문제점이 야기되었다.

따라서, 반복되는 충방전시 발생하는 전극활물질의 부피 팽창을 제어하여 전극의 구조적 안정성 및 이로 인한 전지의 성능 향상을 도모할 수 있는 바인더 및 전극 재료에 대한 연구가 당 업계에서 절실히 요구되고 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 단량체 내 친수성기와 소수성기를 동시에 보유하는 아크릴레이트계 단량체를 전지용 바인더의 구성 성분으로 사용하면, 상기 친수성기와 소수성기를 통해 바인더 입자가 분산매 및 전극용 슬러리 상에 균일 분산됨으로써 반복되는 충방전 과정에서도 전극활물질간 및 전극활물질과 집전체 간의 접촉력이 원래대로 유지될 뿐만 아니라, 전극에 대한 코팅 특성이 향상된다는 것을 발견하였다. 또한, 상기와 같은 우수한 접촉력 및 코팅 특성을 통해 리튬 이차 전지의 제반 성능 역시 향상된다는 것을 발견하였다.

이에, 본 발명은 우수한 접촉력 및 코팅 특성 부여를 통해 전지의 성능향상을 도모할 수 있는 바인더, 상기 바인더를 함유하는 전극용 슬러리로부터 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 이차 전지를 제공한다.

발명의 구성

본 발명은 (a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및 (b) 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴기 및 펜타에리쓰리올기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 입자를 포함하는 바인더, 상기 바인더를 함유하는 전극용 슬러리, 상기 슬러리를 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 이차 전지, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다.

또한, 본 발명은 (a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및 (b) 탄소수 2 내지 20의 에틸렌 글리콜기, 프로필렌 글리콜기 및 우레탄기로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 아크릴레이트계 단량체를 사용하여 중합된 폴리머 입자를 포함하는 바인더, 상기 바인더를 함유하는 전극용 슬러리, 상기 슬러리를 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 이차 전지, 바람직하게는 리튬 이차 전지를 제공한다.

나아가, 본 발명은 (a) (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체 및 니트릴기 함유 화합물로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 단량체; 및 (b) 아크릴레이트계 단량체를 포함하는 혼합 단량체를 유화 중합하여 바인더를 제조하는 방법에 있어서, 상기 아크릴레이트계 단량체를 중합 전환율 80 내지 90% 시점에 투입하는 것이 특징인 바인더의 제조방법을 제공한다.

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 전지용 바인더의 구성 성분으로서, 친수성기와 소수성기를 동시에 보유하고, 긴 사슬(long chain) 길이를 갖는 아크릴레이트계 단량체를 사용하는 것을 특징으로 한다.

1) 상기 아크릴레이트계 단량체 내 친수성기와 소수성기는 분산매에서의 분산성 향상을 통해 바인더 입자가 전극활물질 사이에 고르게 분포할 수 있도록 도와주며, 이를 통해 전극활물질 입자간 및/또는 전극활물질과 집전체와의 접촉력을 향상시켜 우수한 전극의 코팅 특성을 구현할 수 있다. 특히, 바인더에 친수성을 부여하는 치환기, 예컨대 에틸렌글리콜기, 프로필렌글리콜기가 포함되는 경우 바인더의 분산성이 보다 향상될 수 있으며, 우레탄기가 포함될 경우 바인더의 연신율이 증대되어 내구성이 개선된다.

2) 또한, 아크릴레이트계 단량체의 긴 사슬(long chain) 길이가 바인더 입자를 안정적으로 싸줄 수 있으므로, 바인더 입자의 용이한 분산을 도모할 수 있다.

3) 나아가, 바인더의 우수한 접착력 및 코팅 특성을 통해 전극활물질 입자 사이 및 전극활물질과 집전체 간의 결합력을 지속시켜 충방전 과정시의 전극활물질의 급격한 부피 변화를 억제시킬 수 있으며, 이로 인해 전지의 제반 성능을 동반 향상시킬 수 있다.

4) 추가적으로, 상기 아크릴레이트계 단량체는 물과 친화력이 있으므로, 분산매로서 수계 분산매를 사용할 수 있어 환경 친화적이라는 장점이 있다.

즉, 종래 리튬 이차 전지용 전극 바인더로 사용되는 폴리비닐리덴 플루오라이드 공중합체(PVDF)는 독성의 유기 용매에 용해시켜야 할 뿐만 아니라 다량의 투입량을 사용하여야 하는 단점이 있었으며, 이로 인해 환경적 문제 및 고용량, 장수명 등 전지의 제반 특성이 저하되었다. 이에 비해, 본 발명에서는 바인더를 중합하는 과정 후반에 상기 아크릴레이트 단량체를 일정량 투입하게 되면 분산매인 물과 바인더 입자간의 친화력을 부여하여 바인더 입자가 물상에 잘 분산하게 되며, 또한 상기 바인더 입자는 역시 물을 분산매로 하는 활물질 슬러리에서도 고르게 분산되어 전극 코팅시에는 우수한 코팅 특성을, 전극 제조 후에는 향상된 접착력을 나타내게 된다. 이로 인해, 본 발명의 바인더 뿐만 아니라 상기 바인더를 이용하는 전기 화학 소자 역시 환경친화성 및 경제성을 도모할 수 있다.

1. 전지용 바인더

본 발명의 바인더를 구성하는 폴리머 성분 중 제 1 단량체(b)는 단량체 내 존재하는 친수성과 소수성기; 및 긴 사슬 길이를 통해 분산매 및 전극용 슬러리 상에 균일 분산되어 접착력 및 코팅 특성을 향상시킬 수 있는 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있다.

상기 아크릴레이트계 단량체는 탄소수 2 내지 20의 알킬기, 알케닐기, 아릴기, 펜타에리쓰리올기 또는 이들의 조합을 포함하는 단량체가 바람직하며, 이들의 비제한적인 예로는 메타아크릴록시에틸에틸렌우레아, β -카르복시에틸 아크릴레이트, 알리파틱 모노아크릴레이트, 디프로필렌 디아크릴레이트, 디트리메틸로프로판 테트라아크릴레이트, 하이드록시 에틸아크릴레이트, 디펜타에리쓰리올 헥사아크릴레이트, 펜타에리쓰리올 트리아크릴레이트, 펜타에리쓰리올 테트라아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 라우릴 메타 아크릴레이트, 세틸 메타 아크릴레이트, 스테아릴 메타 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 특히, 탄소수 10 내지 20 사이의 긴 사슬 길이를 통해 접착력 및 코팅 특성을 향상시킬 수 있는 라우릴 아크릴레이트, 세틸 아크릴레이트, 스테아릴 아크릴레이트, 라우릴 메타 아크릴레이트, 세틸 메타 아크릴레이트, 스테아릴 메타 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

또한, 제 1 단량체(b)는 단량체 내 치환기가 부여하는 친수성과 연신성으로 인해 최종 바인더의 분산 및 내구성 향상을 도모할 수 있는 또 다른 물성의 아크릴레이트계 단량체를 사용할 수 있다.

상기 아크릴레이트계 단량체로는 탄소수 2 내지 20의 에틸렌 글리콜기, 프로필렌 글리콜기, 우레탄기 또는 이들의 조합을 포함하는 아크릴레이트계 단량체가 바람직하며, 이들의 비제한적인 예로는 트리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 디아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 디아크릴레이트, 아로마틱 우레탄 트리아크릴레이트, 알리파틱 우레탄 트리아크릴레이트, 헥사 아로마틱 우레탄 아크릴레이트, 헥사 알리파틱 우레탄 아크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

전술한 아크릴레이트계 단량체의 함량으로는 특별한 제한은 없으나, 본 발명의 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 1 내지 95 중량부가 적절하며, 바람직하게는 1 내지 50 중량부, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량부이다. 상기 아크릴레이트계 단량체의 함량이 1 중량부 미만인 경우 바인더의 접착력 및 코팅 특성이 현저히 저하될 수 있으며, 95 중량부를 초과하면 바인더의 제조 과정에서 안정성이 저하되어 제조가 어려워지게 된다.

본 발명의 바인더를 구성하는 폴리머 성분 중 제 2 단량체(a)로는 당 업계에 알려진 통상적인 단량체 성분이 사용 가능하며, 특히 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체, 공역디엔계 단량체, 니트릴기 함유 화합물 또는 이들의 혼합물 등이 바람직하다.

상기 1) 아크릴산 에스테르계 단량체의 비제한적인 예로는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-헥

실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등이 있으며, 2) 메타크릴산 에스테르계 단량체의 비제한적인 예로는 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

또한, 3) 상기 비닐계 단량체의 비제한적인 예로는 스티렌, α -메틸스티렌, β -메틸스티렌, *p-t*-부틸스티렌, 디비닐벤젠 또는 이들의 혼합물 등이 있으며, 4) 상기 공역디엔계 단량체의 비제한적인 예로는 1,3-부타디엔, 이소프렌, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 1,3-펜타디엔 또는 이들의 혼합물 등이 있고, 5) 상기 니트릴기 함유 화합물의 비제한적인 예로는 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

전술한 단량체 종류 중 1종 이상의 단량체를 구성 성분으로 사용할 수 있으며, 각 단량체의 특성과 필요로 하는 물성에 따라 단량체의 종류 및 함량을 적절히 변경하여 사용할 수 있다. 상기 각 단량체의 함량은 당 업계에 알려진 통상적인 범위 내에서 적절히 조절 가능하나, 가능하면 본 발명의 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 1 내지 95 중량부가 바람직하다.

본 발명의 바인더는 당 업계에서 통상적으로 사용되는 단량체를 추가로 포함할 수 있으며, 특히 (메타)아크릴아미드계 단량체, 불포화모노카르본산계 단량체 또는 이들의 혼합물을 사용하는 것이 바람직하다.

상기 (메타)아크릴아미드계 단량체의 비제한적인 예로는 아크릴아미드, n-메틸올아크릴아미드, n-부톡시메틸아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 이들의 혼합물 등이 있으며, 불포화모노카르본산계 단량체의 비제한적인 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레인산, 푸마르산, 시트라콘산, 메타콘산, 글루타콘산, 테트라하이드로프탈산, 크로톤산, 이소크로톤산, 나딕산 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 상기 단량체들은 집전체와 전극활물질 간, 전극활물질과 전극활물질간의 접착력을 향상시킬 수 있다. 그러나 너무 과량을 사용하는 경우 바인더 중합이 잘 진행되지 않을 수 있으므로, 가능한 본 발명의 바인더를 구성하는 폴리머 100 중량부 당 2 내지 15 중량부가 바람직하다. 그러나 상기 범위에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 바인더는 전술한 단량체 성분 중 2 내지 10 종의 단량체들로 구성되는 것이 바람직하다. 이러한 단량체 성분 및 조성비로 중합된 폴리머 입자는 유리전이온도(T_g)가 -10 내지 30°C이고, 겔 함량이 10 내지 100% 범위인 것이 바람직하다. 상기 폴리머 입자의 물성 범위를 벗어날 경우 접착력 저하를 통해 전지의 특성 저하가 나타날 수 있다.

본 발명의 바인더는 상기 단량체 성분들 이외에, 중합첨가제로서 분자량 조절제 및 가교제를 사용할 수 있다. 특히 분자량 조절제와 가교제 투입량을 조절함으로써 바인더 입자의 겔 함량을 조절할 수 있다.

분자량 조절제로는 t-도데실머캡탄, n-도데실머캡탄, n-옥틸머캡탄 등을 사용할 수 있으며, 가교제로는 1,3-부탄디올 디아크릴레이트, 1,3-부탄디올 디메타크릴레이트, 1,4-부탄디올 디아크릴레이트, 1,4-부탄디올 디메타크릴레이트, 아릴아크릴레이트, 아릴 메타크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디메타크릴레이트 또는 디비닐벤젠 등을 사용할 수 있다.

중합개시제로는 라디칼 생성을 야기할 수 있는 어떠한 화합물도 사용할 수 있으며, 구체적으로 암모늄 퍼옥사이드, 암모늄 퍼셀레이트, 포타슘퍼셀레이트, 소듐퍼셀레이트, 벤조일 퍼옥사이드, 부틸 하이드로퍼옥사이드, 큐멘 하이드로퍼옥사이드 또는 아조 비스 부틸로니트릴 등을 사용할 수 있으며, 이 중에서 수용성 또는 산화 환원 반응에 의한 중합 개시제가 바람직하다.

본 발명에서 사용되는 폴리머 입자는 통상의 중합법, 예컨대 유화중합법이나 현탁중합법, 분산중합법, 시이드중합법의 2 단 중합에 의한 방법에 의해 얻을 수 있으며, 특히 전술한 아크릴레이트계 단량체는 중합의 후반, 예컨대 중합 전환율이 80 내지 90%, 바람직하게는 85% 이상 진행될 때 투입되는 것이 좋다.

상기 아크릴레이트계 단량체는 중합 반응의 후반부에 투입되어 바인더 표면에 위치하게 되는데, 전술한 바와 같이 아크릴레이트계 단량체가 갖는 긴 사슬 길이로 인해 최종 제조되는 바인더 입자의 분산성을 향상시킬 수 있다. 또한, 아크릴레이트계 단량체 자체의 소수성기 이외에 친수성을 부여하는 치환기 및 연신성 부여 치환기가 포함된 경우 바인더의 분산성이 보다 향상될 수 있으며, 바인더의 내구성이 증대될 수 있다.

상기 중합 온도 및 중합 시간은 중합법이나 사용하는 중합개시제의 종류 등에 따라 임의로 선택할 수 있지만, 통상 중합 온도는 약 50 내지 200°C이고, 중합 시간은 0.5 내지 20 시간이다.

2. 전지 전극용 슬러리

본 발명은 (a) 전술한 바인더; 및 (b) 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 전극활물질을 포함하는 리튬 이차 전지 전극용 슬러리를 제공하며, 이때 슬러리는 필요에 따라서 당 업계에 알려진 통상적인 첨가물을 혼합하여 사용한다.

전극활물질은 전지의 용량을 결정하는 중요한 물질로서, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있으면 특별히 한정되지 않는다. 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃, LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토 금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등이 있다.

또한, 음극활물질의 비제한적인 예로는 천연흑연, 인조흑연, MPCF, MCMB, PIC, 페놀 수지 소성체, PAN계 탄소섬유, 석유코크(Petroleum coke), 활성화카본(Activated carbon), 그라파이트(Graphite) 등의 탄소질 물질, 폴리아세나과 같은 도전성 고분자, 리튬 금속, 리튬 합금 등의 리튬계 금속 등이 있다.

특히, 상기 흑연의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 무정형상, 평판상, 박편 모양, 분립자상 등이 가능하다. 흑연의 평균 입경은 0.1 내지 100 μ m, 바람직하게는 1 내지 40 μ m, 더욱 바람직하게는 2 내지 30 μ m 이다. 또한, 상기 흑연에 실리콘 또는 주석을 혼합, 분쇄 및 소성하여 실리콘-흑연 복합활물질 또는 주석-흑연 복합 활물질을 사용할 수도 있다. 이때 실리콘 혹은 주석 입자의 크기는 0.1 내지 5 μ m, 바람직하게는 0.1 내지 2 μ m이며, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 1 μ m 정도이다.

상기 실리콘은 화합물의 종류에 상관 없이 소성을 통해 리튬 이온에 대해 비교적 불활성인 소성물을 생성하기만 하면 사용 가능하다. 이들의 비제한적인 예로는 실리콘 단체(Si), 산화 실리콘(silicon, SiO₂, SiO), 질화 규소, 탄화 규소, 붕화 규소, TiSi₂, ZrSi₂, VSi₂, CrSi₂, MoSi₂, Wsi₂, CoSi 또는 이들의 혼합물 등이 있다. 이중 바람직한 규소 화합물은 실리콘 단체나 산화 규소이며, 특히 실리콘 단체가 더욱 바람직하다. 미분말상 실리콘 화합물은 비정질(amorphous)라도 좋고 결정(crystalline)이라도 좋다. 입자의 크기가 큰 미분말상 규소 화합물은 관용적인 분쇄 방법 즉 볼 밀, 해머밀등의 관용의 분쇄기를 이용할 수도 있다.

전극 슬러리는 전술한 활물질 이외에 필요에 따라서 도전제와 점도 조절제, 보조결착제, 분산매 등을 첨가할 수 있다. 특히, 본 발명의 전지용 바인더는 일반적으로 사용되는 유기용매 분산매 뿐만 아니라 물에 분산될 수 있으므로, 환경친화적인 특성을 갖는다.

분산매로는 특별히 제한되지 않으나, 본 발명의 전지 전극용 슬러리를 집전체에 도포 및 건조하였을 때 폴리머 입자의 형상을 유지할 수 있는, 상온 상압에서 액체인 것이 바람직하다. 사용 가능한 분산매는, 상술한 폴리머 입자 및 활물질을 분산시킬 수 있는 것이 적절하며, 이의 구체적인 예로는, 물; 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올, s-부탄올, t-부탄올, 펜타놀, 이소펜타놀, 헥사놀 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸프로필케톤, 에틸프로필케톤, 시클로펜타논, 시클로헥사논, 시클로헥사논 등의 케톤류; 메틸에틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디이소프로필에테르, 디부틸에테르, 디이소부틸에테르, 디n-아밀에테르, 디이소아밀에테르, 메틸프로필에테르, 메틸이소프로필에테르, 메틸부틸에테르, 에틸프로필에테르, 에틸이소부틸에테르, 에틸n-아밀에테르, 에틸이소아밀에테르, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; γ -부틸로락톤, δ -부틸로락톤 등의 락톤류; β -락탐 등의 락탐류; 시클로펜탄, 시클로헥산, 시클로헥탄 등의 환상 지방족류; 벤젠, 톨루엔, o-크실렌, m-크실렌, p-크실렌, 에틸벤젠, 프로필벤젠, 이소프로필벤젠, 부틸벤젠, 이소부틸벤젠, n-아밀벤젠 등의 방향족탄화수소류; 헵탄, 옥탄, 노난, 데칸 등의 지방족탄화수소류; 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈 등의 쇠상 및 환상의 아미드류; 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산프로필, 유산부틸, 안식향산메틸 등의 에스테르류; 후술하는 전해액의 용매를 이루는 액상물질 등을 들 수 있지만, 이들 중에서도 비점 80 $^{\circ}$ C 이상, 바람직하게는 85 $^{\circ}$ C 이상의 분산매를 사용하는 것이 전극 제작의 공정상 바람직하다. 또한 상기에 기재된 분산매를 2 내지 5종 정도 혼합하여 사용할 수 있다.

도전제로는 전지에 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료를 사용할 수 있으며, 이의 비제한적인 예로는 인장 흑연, 비늘 조각 모양 흑연, 토상 흑연 등의 천연 흑연, 석유 코크스, 셀룰로오스류, 당류, 메소페주피치, 인공흑연(예, 그래파이트류, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 채널블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙등 카본 블랙, 아스팔트 피치, 콜타르, 활성탄등) 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄 니켈 분말등의 금속 분말; 산화 아연, 티탄산 칼륨등의 도전성 위스키, 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 있다.

점도 조절제는 전극용 슬러리의 혼합 공정 및 상기 슬러리와 집전체 상의 도포 공정이 용이할 수 있도록 전극용 슬러리의 점도를 조절하는 성분으로서, 전극용 슬러리 100 중량부 기준으로 0 내지 30 중량부를 첨가할 수 있다. 이러한 점도 조절제의 비제한적인 예로는 카르복실메틸셀룰로오즈, 카르복시에틸셀룰로오즈, 에틸셀룰로오즈, 히드록시메틸셀룰로오즈, 히드록시프로필셀룰로오즈, 카르복시에틸메틸셀룰로오즈, 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌글리콜 등의 수용성 고분자가 있으며, 또는 점도 조절을 위해 N-메틸피롤리돈(N-methyl pyrrolidone, NMP) 등의 용매를 전극용 슬러리 100 중량부 기준으로 0 내지 30중량부를 사용할 수도 있으나, 이는 중합 또는 경화 전 또는 후에 건조를 시켜야 한다.

3. 전지 전극

본 발명은 전술한 바인더 및 전극활물질을 포함하는 슬러리가 집전체 상에 도포된 전극, 바람직하게는 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

상기 전극은 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조되며, 이의 일 실시예를 들면, 상기 바인더 조성물에 활물질을 혼합한 혼합물인 전지 전극용 슬러리를 집전체에 도포하고, 분산매를 건조 등의 방법으로 제거하여, 집전체에 활물질을 결합시킴과 아울러 활물질끼리를 결합시켜서 전극을 제조한다.

집전체는 통상 도전성 재료로 된 것이면 특별히 제한되지 않지만, 보통 철, 구리, 알루미늄, 니켈 등의 금속제인 것을 사용한다.

4. 이차 전지

본 발명의 이차 전지는 상기와 같이 제조된 전극을 양극 및/또는 음극으로 사용하고, 상기 양(兩) 전극 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 구비한다. 특히, 리튬 이차 전지가 바람직하다.

전해액으로는 A^+B^- 와 같은 구조의 염(A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온이나 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함한다)이 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate, PC), 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate, EC), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate, DEC), 디메틸 카보네이트(Dimethyl carbonate, DMC), 디프로필 카보네이트(Dipropyl carbonate, DPC), 에틸메틸 카보네이트(Ethyl methyl carbonate, EMC), 디메틸 설퍼옥사이드(Dimethyl sulfoxide), 아세토니트릴(Acetonitrile), 디메톡시에탄(Dimethoxy ethane), 디에톡시에탄(Diethoxy ethane), 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 감마 부티로락톤(γ -Butyrolactone) 혹은 이들의 혼합물로 이루어진 유기용매에 용해, 해리되어 있는 것을 사용한다.

분리막(seperator)으로는 다공성 분리막이 바람직하며, 이의 비제한적인 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계 또는 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.

본 발명의 리튬 이차 전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

이하, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 자세히 설명할 것이나 본 발명이 이로써 한정되는 것은 아니다.

[실시예 1 ~ 4]

실시예 1

1-1. 바인더 조성물 제조

이온 교환수 225 g을 반응기 내부에 투입하고 온도를 75℃ 까지 상승시켰다. 이온 교환수의 온도가 75℃에 도달하면 부틸 아크릴레이트 32.5 g, 스티렌 15g 아틸메타아크릴레이트 0.25 g, 소디움라우릴설페이트 1 g을 투입하였으며, 반응 종료 30분 전에 메타아크릴록시에틸에틸렌우레아 2.5g을 투입하였다. 반응기의 온도를 75℃로 유지하면서 포타슘퍼설페이트 0.6 g을 25 g의 이온교환수에 용해시켜 투입하였으며, 이후 반응을 4 시간 동안 진행시켰다. 이후 상기 중합물에 수산화칼륨을 사용하여 pH=7이 되게 조절하여 전극 바인더 조성물을 완성하였다.

1-2. 전극활물질 슬러리 제조

음극용 슬러리는 물을 분산매로 하여 실리콘 흑연 복합 활물질 85g, 상기 실시예 1-1에서 제조된 바인더 조성물 10g, 증점제로 수용성 고분자인 카르복시 메틸 셀룰로오스 5g의 비율로 혼합하고, 전체 고형분 함량이 30 %가 되도록 하여 제조하였다.

양극용 슬러리는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)를 분산매로 사용하며, 활물질인 LiCoO_2 94 g, 도전성 고분자 1.0 g, PVDF 바인더 5.0 g의 비율로 혼합하한 후 고형분 함량이 45 %가 되도록 하여 제조하였다.

1-3. 전극 제조

상기 실시예 1-2에서 제조된 음극활물질 및 양극활물질 슬러리를 닥터블레이드를 이용하여 음극은 구리박에, 양극은 알루미늄박에 각각 200 μm 의 두께로 코팅하였으며, 이후 90℃의 드라이 오븐에 넣고 20 분간 건조하고 적당한 두께로 압연하여 전극 제조를 완성하였다.

1-4. 리튬 이차 전지 제조

상기 실시예 1-3에서 완성된 음극과 양극 사이에 폴리올레핀 미세 다공막으로 만들어진 분리막을 개재(介在)시켜 코인형 전지를 제작하였다. 이후 EC(Ethyl Carbonate) : EMC(Ethyl Methyl Carbonate) = 1 : 2(체적비) 혼합용매를 사용하여 LiPF_6 전해질을 1몰/리터의 농도로 용해시킨 전해액을 투입하여 완성하였다.

실시예 2

부틸아크릴레이트 32.5g 대신 부타디엔 32.5g을 투입한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1-1 내지 1-4와 동일한 방법을 수행하여 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물을 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실시예 3

메타아크릴록시에틸에틸렌우레아 대신 하이드록시에틸아크릴레이트 2.5g을 반응 종료 30분 전에 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1 내지 1-4와 동일한 방법을 수행하여 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물을 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실시예 4

메타아크릴록시에틸에틸렌우레아 대신 우레탄디아크릴레이트 2.5g을 반응 종료 30분 전에 투입한 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1 내지 1-4와 동일한 방법을 수행하여 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물을 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[비교예 1~3]

비교예 1

분산매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 실리콘 흑연 복합활물질 85g, 바인더로 PVDF(polyvinylidene fluoride) 15g을 투입하고 분산시켜 고형분 함량이 45% 정도인 음극용 슬러리에 의해 음극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

비교예 2

분산매인 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)에 실리콘 흑연 복합활물질 85g, 바인더로 PVDF(polyvinylidene fluoride) 20g을 투입하고 분산시켜 고형분 함량이 45% 정도인 음극용 슬러리에 의해 음극을 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법을 수행하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

비교예 3

메타아크릴록시에틸에틸렌우레아를 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1-1 내지 1-4와 동일한 방법을 수행하여 바인더 조성물, 상기 바인더 조성물을 이용하여 제조된 전극 및 상기 전극을 구비하는 리튬 이차 전지를 제조하였다.

실험예 1. 바인더의 고유 물성 측정

본 발명에 따라 제조된 바인더의 고유 물성을 측정하고자, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

바인더로는 실시예 1 및 2에서 제조된 각 바인더 조성물을 사용하였다.

바인더의 고유 물성은 하기의 2가지로서, 바인더의 유리 전이 온도는 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 이용하여 10℃/분의 승온 속도로 측정하였고, 젤 함량은 톨루엔(toluene)을 용매로 사용하여 측정하였다. 실험 결과는 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

	실시예 1	실시예 2
부틸아크릴레이트	32.5g	
1,3-부타디엔		32.5g
스티렌	15g	15g
메타아크릴록시에틸에틸렌우레아	2.5g	2.5g
유리전이온도 (℃)	-2	-14
젤 함량 (%)	99	99

실험예 2. 바인더 및 이를 이용한 리튬 이차 전지의 특성 평가

본 발명에 따라 제조된 바인더의 특성, 예컨대 접착력 및 코팅 특성; 및 상기 바인더 조성물을 이용한 리튬 이차 전지의 특성을 평가하고자, 하기와 같은 실험을 실시하였다.

시료로서 실시예 1 내지 4에서 제조된 바인더 조성물, 이를 이용한 전극 및 상기 전극을 구비한 리튬 이차 전지를 사용하였으며, 대조군으로 비교예 3에서 제조된 바인더 조성물, 비교예 3의 바인더와 통상적인 PVDF를 바인더로 사용하여 제조된 비교예 1 내지 3의 전극 및 이를 구비한 리튬 이차 전지를 사용하였다.

2-1. 접착력 평가

전극활물질과 집전체 사이의 접착력을 측정하기 위하여, 제작된 전극 표면을 일정한 크기로 잘라 슬라이드 글라스에 고정시킨 후, 집전체를 벗겨 내며 180° 벗김 강도를 측정하였다. 평가는 5 개 이상의 벗김 강도를 측정하여 평균값으로 정하였다. 이들의 결과는 하기 표 2에 기재하였다.

2-2. 코팅특성 평가

코팅특성을 평가하기 위하여 고형분 함량을 기존의 30%에서 40%로 높여 슬러리를 제조한 후, 마찬가지로 집전체에 200 μm 의 두께로 도포하여 도포된 상태를 O, X로 평가하였다. (O: 슬러리가 집전체를 완전히 도포한 경우 X: 도포되지 않은 집전체 표면이 나타난 경우) 이들의 결과는 하기 표 2에 기재하였다.

2-3. 전지 성능 평가

전지 특성을 평가하기 위해서, 전지를 0.1 C 정전류/정전압법으로 3 싸이클과 30 싸이클의 충방전을 반복하였으며, 이들의 초기용량, 초기효율, 3 싸이클 후의 용량, 30 싸이클 후의 용량을 각각 비교하였다. 평가는 동일한 바인더 조성물에 대해 5 개 이상의 코인형 전지를 제작하여 평가한 후, 평균값으로 정하였다. 이들의 결과는 하기 표 2에 기재하였다.

[표 2]

	전지 성능				접착력 (g/cm)	코팅 특성
	초기 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	3 싸이클 후의 용량 (mAh/g)	30 싸이클 후의 용량 (mAh/g)		
실시예 1	1325	74	975	456	29.1	0
실시예 2	1204	70	832	398	28.4	0
실시예 3	956	68	601	436	11.5	0
실시예 4	925	59	514	398	15.6	0
비교예 1	425	35	102	23	2.6	X
비교예 2	301	29	71	14	4.5	X
비교예 3	885	65	496	325	10.3	0

실험 결과, 긴 사슬 길이를 갖고(거나) 친수성 부여기를 갖는 아크릴레이트계 단량체(copolymer)를 사용하여 제조된 실시예 1 내지 4의 바인더는 비교예 1 및 2의 통상적인 PVDF 바인더에 비해 월등히 향상된 접착력 및 코팅 특성을 보여주었다(표 2 참조). 이는 상기 바인더 입자가 분산매에 효과적으로 분산되어 전극의 코팅 상태 향상 및 이로 인한 전극과의 접착력 향상을 나타내는 것으로 보인다. 또한, 아크릴레이트 단량체를 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조성을 갖는 비교예 3의 바인더는 접착력 항목에서 본 발명의 바인더에 비해 저조한 물성을 나타냈다(표 2 참조). 이로서 분산성과 친수성을 부여하는 관능기를 갖는 아크릴레이트계 단량체를 바인더의 구성 성분으로 사용함으로써 전술한 긍정적 효과들이 구현된다는 것을 예측할 수 있다.

또한, 리튬 이차 전지의 성능을 평가한 결과, 본 발명의 바인더 조성물을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지는 상기 전지의 제반 성능 항목, 예컨대 전지의 초기 용량, 초기 효율, 3 싸이클 진행후의 용량, 30 싸이클 진행후의 용량 등에서 비교예 1 내지 비교예 3의 전지들에 비해서 현저한 성능 향상을 나타내었다(표 2 참조). 이는 우수한 전극 접착력 및 코팅 특성을 부여하는 바인더를 이용하여 전지를 구성하면 충방전이 반복되어도 활물질 간 및 활물질과 집전체 간의 구조적 안정성이 확보되어 전지의 성능이 안정적으로 유지된다는 것을 의미하는 것이다.

참고로, 바인더의 유리전이온도가 0 내지 20 $^{\circ}\text{C}$ 사이, 겔 함량이 60-80%범위에서 접착력 및 전지 특성이 우수하게 나타남을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

본 발명의 전지용 바인더 조성물은 소수성기와 친수성기를 동시에 보유하고 긴 사슬 길이를 갖는 아크릴레이트계 단량체를 사용함으로써, 분산매와 바인더 입자간의 친화력 부여를 통해 전극상의 코팅 특성 및 활물질과 집전체 간의 접착력을 향상시킬 뿐만 아니라, 이를 통해 리튬 이차 전지의 제반 성능을 향상시킬 수 있다.