



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0003370
(43) 공개일자 2025년01월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/36 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
C09D 155/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-0085929
(22) 출원일자 2024년07월01일
심사청구일자 2024년07월01일
(30) 우선권주장
1020230084905 2023년06월30일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
한국에너지기술연구원
대전광역시 유성구 가정로 152(장동)
(72) 발명자
남관우
서울특별시 서대문구 이화여대8길 123, 113동 803-1호 (북아현동, 힐스테이트 신촌)
안희주
서울특별시 서대문구 신촌역로 35, 404호 (창천동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

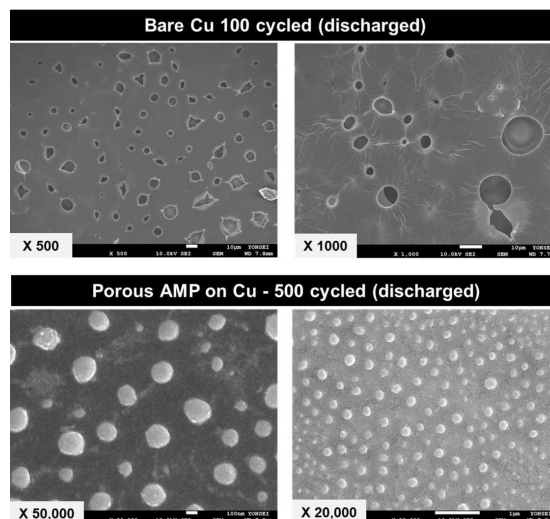
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 양친성 그래프트 공중합체 코팅재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본원은 양친성 그래프트 공중합체 코팅재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지, 및 양친성 그래프트 공중합체 코팅재의 제조 방법에 관한 것이다. 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 음극 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자(예를 들어, PVDF)와 비교하여 응력을 견디는 힘이 강하므로, 이차전지 충전 시 음극 상에 형성되는 덴드라이트(dendrite)로부터 음극을 보호할 수 있다. 따라서, 본원의 구현예에 따른 코팅재를 포함하는 음극을 포함하는 이차전지는 숏 컷(short cut) 현상이 방지될 수 있다. 또한, 상기 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자와 비교하여 이온 전도성이 약 10 배 이상 우수하므로 양극 활물질(예를 들어, Li)의 빠른 이온 전달을 가능하게 하여 패시베이션 층(passivation layer)으로 작동하기에 적합할 수 있다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

C09D 7/20 (2018.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 10/36 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김다예

경기도 김포시 유현로 200, 101동 1704호 (풍무동, 풍무 푸르지오)

김이재

경기도 성남시 분당구 정자일로232번길 25, 15층 1503B호 (정자동, 위브제니스)

최성훈

광주광역시 북구 양일로 31, 111동 2202호 (연제동, 힐스테이트 연제)

우중제

광주광역시 북구 첨단연신로 216, 102동 502호 (신용동, 첨단2지구제일풍경채)

장일찬

광주광역시 북구 본촌마을길 157-22, 108동 1801호 (본촌동, 힐스테이트 본촌)

송진주

광주광역시 북구 양일로 31, 107동 1702호 (연제동, 힐스테이트 연제)

서준교

대전광역시 유성구 노은동로87번길 75, 2층 (노은동)

마지영

광주광역시 북구 삼소로270번길 25 (월출동)

송하용

서울특별시 송파구 백제고분로18길 7, 101동 811호 (잠실동, 현대아파트)

우상혁

광주광역시 광산구 첨단중앙로68번길 60, 301동 106호 (산월동, 첨단3-1차 호반리젠시빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415186812
과제번호	20009985
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발
연구과제명	세라믹 이차전지용 7 mAhcm ² 급 고에너지밀도 전극 극판 제조용 복합 소재 및 전극
부품 제조 기술 개발	
과제수행기관명	씨아이에스(주)
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및

상기 집전체 상에 형성되며, 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체를 포함하는 코팅재

를 포함하는, 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 소수성 주쇄는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS), 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 폴리부타디엔(PB), 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(SEBS), 및 폴리에틸렌 (PE)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리프로필렌글리콜(PPG), 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리테트라메틸렌테트라글리콜(PTMEG), 및 폴리에틸렌글리콜메틸테트라메타아크릴레이트(POEM)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

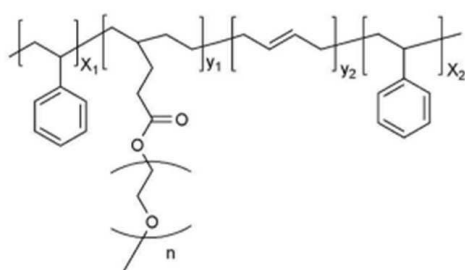
상기 양친성 그래프트 공중합체는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS) 및/또는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 포함하는 소수성 주쇄; 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함하는 측쇄를 포함하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 양친성 그래프트 공중합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 것인, 이차전지용 음극:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

x_1 및 x_2 는 각각 50 내지 150의 자연수이고,

y_1+y_2 는 1700 내지 1900의 자연수이며, y_1 은 1 내지 201의 자연수이고,

n 은 9 내지 19의 자연수임.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 코팅재는 응집체를 형성하는 것인, 이차전지용 음극.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 응집체의 직경은 10 nm 내지 1000 nm인 것인, 이차전지용 음극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

활물질을 추가 포함하는, 이차전지용 음극.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 이차전지는 무음극 리튬 이온 이차전지인 것인, 이차전지용 음극.

청구항 10

제 1 항에 따른 이차전지용 음극;

양극; 및

전해질을 포함하는, 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 이차전지는 무음극 리튬 이온 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 또는 아연 이온 이차전지인 것인, 이차전지.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 리튬 이온 이차전지는 충전 시 리튬 이온이 상기 코팅재 상에 증착되는 것인, 이차전지.

청구항 13

소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체, 극성 비양성자성 용매, 및 극성 양성자성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 것;

상기 혼합물을 박막 형태로 형성하는 것; 및

상기 박막을 건조하여 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 극성 양성자성 용매를 제거하는 것을 포함하는, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 이차전지용 음극 코팅재는 응집체를 형성하는 것인, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 극성 비양성자성 용매는 디메틸포름아미드, 아세톤, 및 디에틸에테르에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 코팅재 제조 방법.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

상기 극성 양성자성 용매는 물, 알코올, 암모니아수, 및 카르복시산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 코팅재 제조 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 양친성 그래프트 공중합체 및 극성 비양성자성 용매의 질량비는 1:12 내지 1:15인 것인, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 양친성 그래프트 공중합체 및 극성 양성자성 용매의 질량비는 1:1.1 내지 1:1.4인 것인, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 양친성 그래프트 공중합체 코팅재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지, 및 양친성 그래프트 공중합체 코팅재의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 애노드 프리(anode-free)라고도 불리는 무음극 이차전지는 음극에 활물질 없이 집전체만 사용하는 것으로서, 음극재가 없으므로 전지의 부피나 질량이 감소하여 에너지 밀도가 높다. 종래의 리튬이온 이차전지는 충전 시 양극에서 분리된 리튬 이온이 음극 활물질의 층상 구조 내로 삽입된다. 이에 반해, 무음극 리튬이온 이차전지는

리튬 이온을 저장할 음극 활물질이 없이 음극 집전체만 존재한다. 무음극 이차전지는 에너지 밀도가 높은 장점이 있으나, 충전 시 리튬이 음극 표면에 덴드라이트 형태로 전착되어 전지의 수명과 안전성이 저하되는 문제점이 있다. 따라서, 무음극 이차전지의 덴드라이트 역제를 통한 성능 개선을 위하여 다양한 방법이 시도되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제2268176호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본원은 양친성 그래프트 공중합체 코팅재를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지, 및 양친성 크라프트 공중합체 코팅재의 제조 방법을 제공하고자 한다.

[0005] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 본원의 제 1 측면은, 집전체; 및 상기 집전체 상에 형성되며, 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체를 포함하는 코팅재를 포함하는, 이차전지용 음극을 제공한다.

[0007] 본원의 제 2 측면은, 제 1 항에 따른 이차전지용 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0008] 본원의 제 3 측면은, 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체, 극성 비양성자성 용매, 및 극성 양성자성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 것; 상기 혼합물을 박막 형태로 형성하는 것; 및 상기 박막을 건조하여 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 극성 양성자성 용매를 제거하는 것을 포함하는, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0009] 본원의 구현예들에 따른 이차전지용 음극 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자(예를 들어, PVDF)와 비교하여 응력을 견디는 힘이 강하므로, 이차전지 충전 시 음극 상에 형성되는 덴드라이트(dendrite)로부터 음극을 보호할 수 있다. 따라서, 본원의 구현예에 따른 코팅재를 포함하는 음극을 포함하는 이차전지는 숏 컷(short cut) 현상이 방지될 수 있다. 또한, 상기 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자와 비교하여 이온 전도성이 약 10 배 이상 우수하므로 양극 활물질(예를 들어, Li)의 빠른 이온 전달을 가능하게 하여 패시베이션 층(passivation layer)으로 작동하기에 적합할 수 있다.

[0010] 본원의 일 구현예들에 따른 리튬 이온 이차전지는 충전 시 리튬 이온이 상기 코팅재 상에 증착되는 것일 수 있다. 상기 코팅재는 수십 나노미터 내지 수백 나노미터의 직경을 가지며, 상기 집전체 상에 조밀하고, 균일하게 분포된 응집체 형태일 수 있으며, 친수성기가 표면에 존재하여 리튬 이온과의 친화력이 우수한 것일 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이온은 상기 응집체 형태의 코팅재에 증착되어 리튬 금속이 조밀하고, 균일하게 형성되어 리튬 이온 이차전지의 성능이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, 양친성(amphiphilic; AMP) 고분자를 포함하는 코팅재가 형성된 Cu 집전체의 표면 주사전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, AMP 고분자 및 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride; PvdF)의 응력-거리(stress-distance) 곡선 (a) 및 이온 전도성 (b)을 나타낸 것이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, 베어(bare) Cu 음극을 포함하는 이차전지 및 코팅재를 포함하는 음극을 포

합하는 이차전지의 성능 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 4는, 본원의 일 실시예에 있어서, 배어 Cu 음극을 포함하는 이차전지의 100 사이클 구동 후 음극 표면 SEM 이미지 및 코팅재를 포함하는 음극을 포함하는 이차전지의 500 사이클 구동 후 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0013] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0014] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0018] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 용어 "알킬" 또는 "알킬기"는, 1 내지 12 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 1 내지 8 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬기 및 이들의 모든 가능한 이성질체를 포함한다. 예를 들어, 상기 알킬 또는 알킬기는 메틸기(Me), 에틸기(Et), n-프로필기(ⁿPr), iso-프로필기(ⁱPr), n-부틸기(ⁿBu), iso-부틸기(ⁱBu), tert-부틸기(tert-Bu, ^tBu), sec-부틸기(sec-Bu, ^{sec}Bu), n-펜틸기(ⁿPe), iso-펜틸기(^{iso}Pe), sec-펜틸기(^{sec}Pe), tert-펜틸기(^tPe), neo-펜틸기(^{neo}Pe), 3-펜틸기, n-헥실기, iso-헥실기, 헵틸기, 4,4-디메틸헵틸기, 옥틸기, 2,2,4-트리메틸헵틸기, 노닐기, 데실기, 운데실기, 도데실기, 및 이들의 이성질체들 등을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, 용어 "음극"은 통상적으로 이차전지에 사용되며 활물질을 포함하는 음극뿐만 아니라, 활물질을 포함하지 않는 무음극 이차전지용 음극을 의미할 수 있다.
- [0023] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 집전체; 및 상기 집전체 상에 형성되며, 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체를 포함하는 코팅재를 포함하는, 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 집전체는 통상적으로 이차전지의 음극 집전체로서 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 구리, 알루미늄, 니켈, 티탄, 알루미늄-카드뮴 합금, 또는 스테인리스 스틸을 포함하는 것일 수 있다.

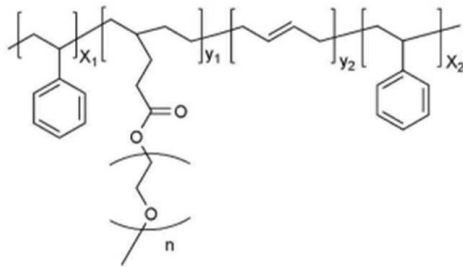
[0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 소수성 주쇄는 스티렌 부타디엔 스티렌(styrene butadiene styrene; SBS), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber; SBR), 폴리부타디엔(polybutadiene; PB), 스티렌 에틸렌 부틸렌 스티렌(styrene ethylene butylene styrene; SEBS), 및 폴리에틸렌 (polyethylene; PE)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0028] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄는 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol; PEG), 폴리프로필렌글리콜(polypropylene glycol; PPG), 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌글리콜(polyoxyethylene polyoxypropylene glycol), 폴리테트라메틸렌에테르글리콜(polytetramethylene ether glycol; PTMEG), 및 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타아크릴레이트(polyethylene glycol methylether metacrylate; POEM)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체는 스티렌 부타디엔 스티렌(SBS) 및/또는 스티렌 부타디엔 고무(SBR)를 포함하는 소수성 주쇄; 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함하는 측쇄를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체는 하기 화학식 1로서 표시되는 화합물일 수 있다:

[0031] [화학식 1]



[0032]

[0033] 상기 화학식 1에서, x_1 및 x_2 는 각각 50 내지 150의 자연수이고, y_1+y_2 는 1700 내지 1900의 자연수이며, y_1 은 1 내지 201의 자연수이고, n 은 9 내지 19의 자연수임.

[0034] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체는 극성 비양성자성 용매 및/또는 극성 양성자성 용매와 친화성을 가짐과 동시에 이온 전도성을 갖는 것일 수 있다.

[0035] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 비양성자성 용매는 디메틸포름아미드, 아세톤, 및 디에틸에테르에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0036] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 양성자성 용매는 물, 알코올, 암모니아수, 및 카르복시산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0037] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체의 중량평균분자량은 약 5,000 g/mol 내지 약 5,000,000 g/mol, 약 5,000 g/mol 내지 약 4,000,000 g/mol, 약 5,000 g/mol 내지 약 3,000,000 g/mol, 약 5,000 g/mol 내지 약 2,000,000 g/mol, 약 5,000 g/mol 내지 약 1,000,000 g/mol, 약 10,000 g/mol 내지 약 5,000,000 g/mol, 약 10,000 g/mol 내지 약 4,000,000 g/mol, 약 10,000 g/mol 내지 약 3,000,000 g/mol, 약 10,000 g/mol 내지 약 2,000,000 g/mol, 또는 약 10,000 g/mol 내지 약 1,000,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0038] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅재의 두께는 약 100 μm 이하, 약 0.01 μm 내지 약 100 μm , 약 0.01 μm 내지 약 50 μm , 약 0.01 μm 내지 약 10 μm , 약 0.01 μm 내지 약 1 μm , 약 0.1 μm 내지 약 100 μm , 약 0.1 μm 내지 약 50 μm , 약 0.1 μm 내지 약 10 μm , 또는 약 0.1 μm 내지 약 1 μm 일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0039] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅재는 응집체를 형성하는 것일 수 있다.

[0040] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅재는 다공성 형태를 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅재는 상기 응집체를 형성함으로써 다공성 형태로 형성되는 것일 수 있다.

[0042] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 응집체는 표면에 친수성의 상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄가 배치되고, 내부에

상기 소수성 주쇄가 배치되는 것일 수 있다.

- [0043] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 응집체의 직경은 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0044] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지용 음극은 활물질을 추가 포함하는 것일 수 있다.
- [0045] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 무음극 리튬 이온 이차전지일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 무음극 리튬 이온 이차전지는 음극 활물질을 포함하지 않는 것일 수 있다.
- [0046] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자(예를 들어, PVDF)와 비교하여 응력을 견디는 힘이 강하므로, 이차전지 충전 시 음극 상에 형성되는 덴드라이트(dendrite)로부터 음극을 보호할 수 있다. 따라서, 본원의 구현예에 따른 코팅재를 포함하는 음극을 포함하는 이차전지는 숏 컷(short cut) 현상이 방지될 수 있다. 또한, 상기 코팅재는 종래의 이차전지에 사용되는 고분자와 비교하여 이온 전도성이 약 10 배 이상 우수하므로 양극 활물질(예를 들어, Li)의 빠른 이온 전달을 가능하게 하여 패시베이션 층(passivation layer)로 작동하기에 적합할 수 있다.
- [0048] 본원의 제 2 측면은, 제 1 항에 따른 이차전지용 음극; 양극; 및 전해질을 포함하는, 이차전지를 제공한다.
- [0049] 본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0050] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지는 무음극 리튬 이온 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 또는 아연 이온 이차전지일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이온 이차전지는 상기 이차전지용 음극, 리튬을 포함하는 양극, 및 전해질을 포함하는 것일 수 있다.
- [0052] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이온 이차전지는, 음극이 활물질(예를 들어, 흑연 등의 탄소계 활물질)을 포함하지 않고, 집전체 및 상기 집전체 상에 형성되는 코팅재를 포함하는 것으로서, 무음극 리튬 이온 이차전지일 수 있다.
- [0053] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 이온 이차전지는 충전 시 리튬 이온이 상기 코팅재 상에 증착되는 것일 수 있다. 상기 코팅재는 수십 나노미터 내지 수백 나노미터의 직경을 가지며, 상기 집전체 상에 조밀하고, 균일하게 분포된 응집체 형태일 수 있으며, 친수성인 폴리알킬렌글리콜계 측쇄가 표면에 존재하여 리튬 이온과의 친화력이 우수한 것일 수 있다. 따라서, 상기 리튬 이온은 상기 응집체 형태의 코팅재에 증착되어 리튬 금속이 조밀하고, 균일하게 형성되어 리튬 이온 이차전지의 성능이 향상될 수 있다.
- [0055] 본원의 제 3 측면은, 소수성 주쇄 및 폴리알킬렌글리콜계 측쇄를 포함하는 양친성 그래프트 공중합체, 극성 비양성자성 용매, 및 극성 양성자성 용매를 포함하는 혼합물을 제조하는 것; 상기 혼합물을 박막 형태로 형성하는 것; 및 상기 박막을 건조하여 상기 극성 비양성자성 용매 및 상기 극성 양성자성 용매를 제거하는 것을 포함하는, 이차전지용 음극 코팅재 제조 방법을 제공한다.
- [0056] 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 및 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.
- [0057] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이차전지용 음극 코팅재는 응집체를 형성하는 것일 수 있다.
- [0058] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합물을 제조 과정에서, 상기 극성 양성자성 용매에 의하여 상기 양친성 그래프트 공중합체의 친수성인 상기 폴리알킬렌글리콜계 측쇄가 외부로 배치되고, 소수성 주쇄가 내부로 배치되어 응집체 형태를 형성하는 것일 수 있다.

- [0059] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 응집체의 직경은 약 10 nm 내지 약 1000 nm, 약 10 nm 내지 약 900 nm, 약 10 nm 내지 약 800 nm, 약 10 nm 내지 약 700 nm, 약 10 nm 내지 약 600 nm, 약 10 nm 내지 약 500 nm, 약 10 nm 내지 약 400 nm, 약 10 nm 내지 약 300 nm, 약 10 nm 내지 약 200 nm, 약 10 nm 내지 약 100 nm, 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 약 100 nm 내지 약 900 nm, 약 100 nm 내지 약 800 nm, 약 100 nm 내지 약 700 nm, 약 100 nm 내지 약 600 nm, 약 100 nm 내지 약 500 nm, 약 100 nm 내지 약 400 nm, 약 100 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 200 nm일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0060] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 비양성자성 용매는 디메틸포름아미드, 아세톤, 및 디에틸에테르에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0061] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 극성 양성자성 용매는 물, 알코올, 암모니아수, 및 카르복시산에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0062] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체 및 극성 비양성자성 용매의 질량비는 약 1:12 내지 약 1:15, 약 1:12 내지 약 1:145, 약 1:12 내지 약 1:14, 약 1:12 내지 약 1:13.5, 약 1:125 내지 약 1:15, 약 1:125 내지 약 1:145, 약 1:125 내지 약 1:14, 약 1:125 내지 약 1:13.5, 약 1:13 내지 약 1:15, 약 1:13 내지 약 1:145, 약 1:13 내지 약 1:14, 또는 약 1:13 내지 약 1:13.5일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0063] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 양친성 그래프트 공중합체 및 극성 양성자성 용매의 질량비는 약 1:1.1 내지 약 1:1.4, 약 1:1.1 내지 약 1:1.35, 약 1:1.1 내지 약 1:1.3, 약 1:1.15 내지 약 1:1.4, 약 1:1.15 내지 약 1:1.35, 약 1:1.15 내지 약 1:1.3, 약 1:1.2 내지 약 1:1.4, 약 1:1.2 내지 약 1:1.35, 또는 약 1:1.2 내지 약 1:1.3일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0064] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 혼합물을 박막 형태로 형성하는 것은 상기 혼합물을 기재(예를 들어, 음극 집전체) 상에 도포하는 것을 포함할 수 있다.
- [0065] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 박막을 건조하는 것은 상기 박막을 약 30℃ 내지 약 500℃, 약 30℃ 내지 약 300℃, 약 30℃ 내지 약 100℃, 약 30℃ 내지 약 90℃, 약 30℃ 내지 약 70℃, 약 50℃ 내지 약 500℃, 약 50℃ 내지 약 300℃, 약 50℃ 내지 약 100℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 또는 약 50℃ 내지 약 70℃의 범위의 온도 및/또는 진공 상태에 보관하는 것을 포함할 수 있다.
- [0067] 이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0069] [실시예]

[0070] 실시예 1: 양친성(amphipathic; AMP) 고분자를 포함하는 코팅제로 코팅된 음극의 제조

[0071] AMP 고분자는 소수성 SBS 및 친수성 PEG로 구성된 양친매성 블록 공중합체를 사용하였다. 0.1 g AMP 고분자 및 1 mL 디메틸포름아미드(dimethylformamide; DMF) 용매를 바이알에 넣고 24 시간 동안 교반하여 10% 농도의 AMP 고분자 슬러리를 제조하였다. 상기 10% AMP 고분자 슬러리, 비용매(non-solvent)인 물, 및 추가 DMF를 몰타를 이용하여 약 1 분 동안 혼합하여, AMP 고분자 슬러리 혼합물을 제조하였다. 이때, 추가 DMF를 첨가하는 것은 AMP 고분자 슬러리가 비용매인 물과 잘 혼합되도록 하는 역할을 한다.

[0072] 각 조건에 따른 10% AMP 고분자 슬러리, 추가 DMF, 및 물의 질량 조성비를 하기 표 1에 나타냈다.

표 1

조건	조성
1	(10% AMP 고분자 슬러리:DMF=7:93):물=92:8
2	(10% AMP 고분자 슬러리:DMF=6:94):물=92:8
3	(10% AMP 고분자 슬러리:DMF=8:92):물=92:8

[0074] 이로부터, 전체 AMP 고분자 슬러리 혼합물에 대한 각 성분의 질량비를 계산하여 하기 표 2에 나타냈다.

표 2

[0075]

조건	AMP 고분자 (wt%)	DMF (wt%)	물(wt%)	총	AMP 고분자 1에 대한 질량비	
					DMF	물
1	6.4	85.6	8	100	13.375	1.25
2	5.5	86.5	8	100	15.72727273	1.454545455
3	7.4	84.6	8	100	11.43243243	1.081081081

[0076]

물과 혼합되는 과정에서, 용매 내의 AMP 고분자는 소수성인 SBS가 물과의 접촉을 피해 안쪽으로 모이고, 친수성인 PEG가 둘러싸는 형태가 된다. 알루미늄 호일에 구리 집전체를 아세톤으로 고정하고, 블레이더를 사용하여 구리 집전체 표면에 상기 AMP 고분자 슬러리 혼합물을 100 μm 의 두께로 코팅하였다. 코팅된 구리 집전체를 60℃의 항온기에 넣고 30 분 동안 진공 건조하였다. 그후, 건조된 구리 집전체의 표면을 SEM 측정하였다 (도 1의 a 내지 c). 조건 1(도 1의 a)은, 조건 2 및 3(도 1의 b 및 c)와 비교하여, 코팅층 표면에서 다공성 구조가 명확하게 나타난 것을 확인할 수 있다. 포어의 크기는 수십 나노미터 내지 수백 나노미터이다.

[0078]

실시예 2: AMP 고분자 물성 평가

[0079]

AMP 고분자의 응력-거리(stress-distance) 곡선 및 이온 전도성을 측정하였다. 또한, 비교예로서, 배터리에 통상적으로 사용되는 고분자인 플루오르화 폴리비닐리덴(Polyvinylidene fluoride; PvdF)도 동일하게 측정하였다. 도 2의 a를 참조하면, PvdF에 비하여 AMP 고분자는 응력에 견디는 힘이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이로부터, AMP 고분자가 셀에 사용될 경우, 덴드라이트(dendrite)가 생성되어도 끊어지지 않고, 덴드라이트를 막아주어 쇼트 컷(short cut)을 방지할 수 있음을 알 수 있다. 도 2의 b를 참조하면 (이온 전도도 평가 조건: 25℃의 온도 및 1 M ZnTFSI의 전해질), PvdF의 이온 전도도는 $6.32\text{E-}05$ 이고, AMP 고분자의 이온 전도도는 $7.65\text{E-}04$ 로서 PvdF의 10 배 이상에 달하는 수치를 나타냈다. 따라서, AMP 고분자는 셀에 사용될 경우 빠른 Li 이온 이동을 가능하게 하여 패시베이션(passivation) 층으로 작동하기에 매우 적합한 것을 알 수 있다.

[0081]

실험예: 셀(cell)의 제조 및 평가

[0082]

실시예 1의 조건 1로 제조된 음극 및 NCM 811 양극(활물질:도전재:바인더=8:1:1)을 이용하여 셀을 제조하였다. 또한, 비교예로서, 코팅되지 않은 베어(bare) Cu 음극을 사용하여 셀(bare Cu cell)을 제조하였다. 용량(capacity): 0.2 A/g, C-속도(C-rate): 0.5 C, 및 전압 범위: 2.5 V 내지 4.0 V의 조건에서 셀을 구동하여 성능을 평가하였다 (도 3). bare Cu cell의 경우 빠른 속도로 퇴화가 진행되어 약 50 사이클 지점에서 용량이 0 mAh/g에 도달하였다. 실시예인 다공성 AMP 고분자가 코팅된 Cu 셀의 경우, 500 사이클 동안 용량이 급격하게 감소하지 않고 유지되어 높은 쿨롱 효율을 보이며 사이클링(cycling) 하는 것을 확인할 수 있다.

[0083]

도 4는 비교예 셀의 100 사이클 후 및 실시예 셀의 500 사이클 후의 음극 표면의 SEM 이미지이다. 비교예의 경우, Li이 증착되었다가 탈리된 후 나타나는 구멍의 크기의 편차가 크며, 이로부터 Li의 사이트(site) 별 증착 정도가 크게 다른 것을 알 수 있다. 또한, 사이트가 조밀하게 생성되지 않은 것을 관찰할 수 있다. 실시예의 경우, 조밀하고, 균일한 Li 증착 사이트가 생성된 것을 관찰할 수 있다. 즉, 실시예의 셀의 경우, 균일한 Li 증착에 따라 500 사이클 후에도 용량이 감소하지 않고 높게 유지될 수 있다.

[0085]

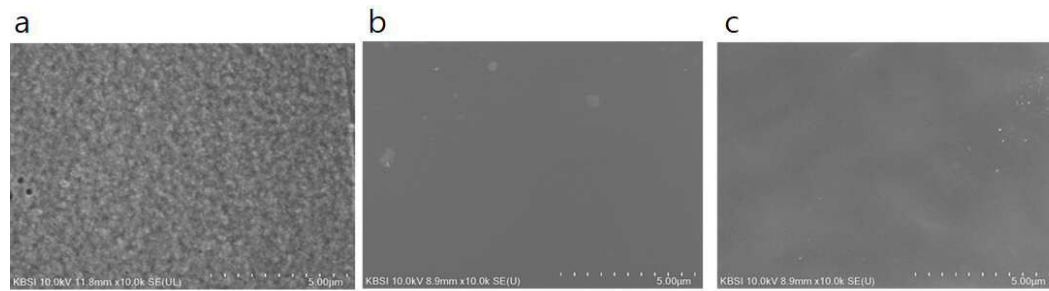
전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0086]

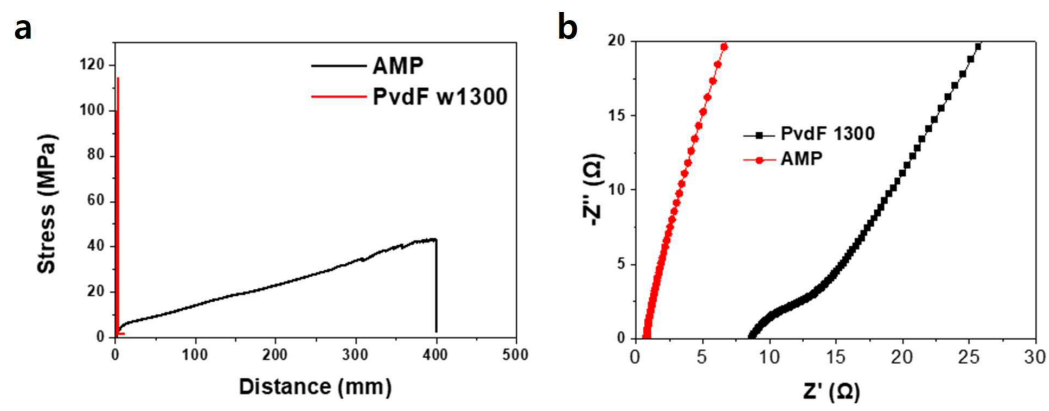
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

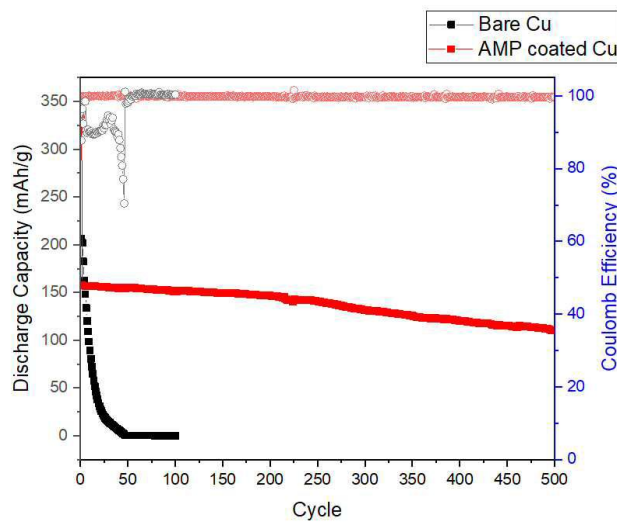
도면1



도면2



도면3



도면4

