



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0122818
(43) 공개일자 2022년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08B 37/08 (2006.01) C08G 65/329 (2006.01)
C08G 65/331 (2006.01) C08G 65/333 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08L 5/08 (2006.01)
C08L 71/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08B 37/003 (2013.01)
C08G 65/329 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0026045

(22) 출원일자 2021년02월26일

심사청구일자 2021년02월26일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)

남재빈

경기도 부천시 송내대로205번길 70, 2505동 1004호(상동, 푸른마을 창보밀레시티)

장원석

서울특별시 강북구 노해로9나길 7, 202호(수유동, 가람빌라)

(74) 대리인

특허법인이름리온

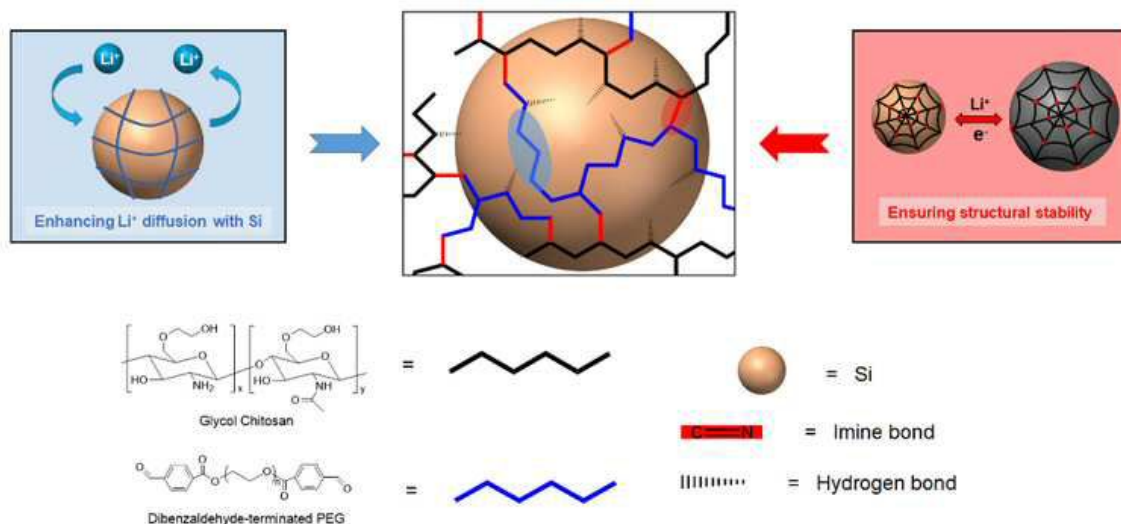
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **우수한 이온 전도성 및 자가 치유 능력을 갖는 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지**

(57) 요약

본 발명은 우수한 이온 전도성 및 자가 치유 능력을 갖는 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 가교 공중합체는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄의 곁가지에 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제조함으로써 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시 가역적이고 강한 이중 결합인 이민 결합에 의해 우수한 자가 치유 능력, 접착성 및 기계적 강도를 가져 실리콘 나노입자의 부피 팽창을 방지하고, 전극의 탈리 및 구조적 붕괴를 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하여 이온 전도성 및 자가 치유 능력이 우수하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 65/331 (2013.01)
C08G 65/333 (2013.01)
C08J 3/24 (2021.05)
C08L 5/08 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345295548
과제번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	10/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345283107
과제번호	2018R1D1A1B07048006
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(교육부)(R&D)
연구과제명	자가 복원 고분자를 이용한 실리콘 음극 소재용 고분자 바인더의 개발
기 여 율	90/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및

상기 주쇄의 겹가지에 결합되고, 양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄;
를 포함하고,

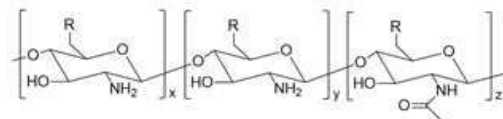
상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 주쇄는 하기 화학식 1로 표시되는 글리콜 키토산을 포함하는 것인 가교 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

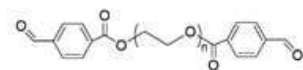
R은 H, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, x, y 및 z는 각 반복단위의 반복수로서 x는 30 내지 400이고, y는 30 내지 400이고, z는 40 내지 400의 정수이며, x : y : z는 1.5: 1.5 : 2 내지 2 : 2 : 1이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 측쇄는 하기 화학식 2로 표시되는 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 것인 가교 공중합체.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n은 90 내지 450의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

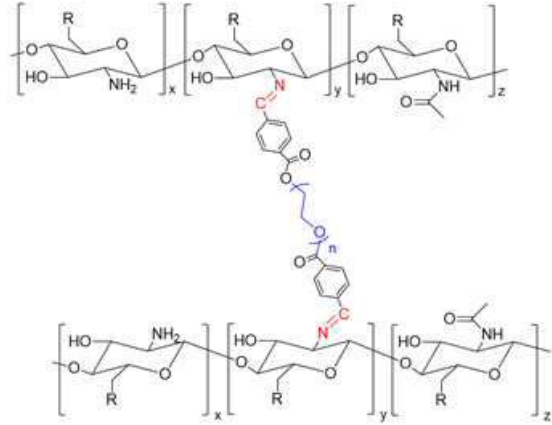
상기 가교 공중합체는 상기 주쇄 및 측쇄가 0.8:0.2 내지 0.3:0.7 중량비로 가교 결합된 것인 가교 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

R은 H,  또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고,

x, y 및 z는 각 반복단위의 반복수로서 x는 30 내지 400이고, y는 30 내지 400이고, z는 40 내지 400의 정수이며, x : y : z는 1.5 : 1.5 : 2 내지 2 : 2 : 1이고,

n은 90 내지 450의 정수이다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 80,000 내지 660,000 g/mol인 것인 가교 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하며, 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태인 것인 가교 공중합체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더.

청구항 9

제8항의 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극.

청구항 10

제9항의 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 11

양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계; 및

제1 유기용매에 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜 및 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;

를 포함하고,

상기 가교 공중합체는 상기 글리콜 키토산의 아민기와 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계는 제2 유기용매에 폴리에틸렌글리콜 및 포밀벤조산을 1: 1 내지 1: 6 몰비로 투입하여 커플링 반응시키는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 글리콜 키토산 및 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 0.8:0.2 내지 0.3:0.7 중량비로 가교 결합시키는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계에서 가교 결합은 35 내지 40 °C에서 3 내지 10 분 동안 수행하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하며, 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제11항에 있어서,

상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계는 제2 유기용매에 포밀벤조산 및 폴리에틸렌글리콜을 1: 2 내지 1: 3 몰비로 투입하여 커플링 반응시키는 것이고,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 글리콜 키토산 및 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 0.8:0.2 내지 0.3:0.7 중량비로 가교 결합시키는 것이고,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계에서 가교 결합은 35 내지 40 °C에서 5 내지 8 분 동안 수행하는 것이고,

상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 240,000 내지 360,000 g/mol이고,

상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하며, 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 우수한 이온 전도성 및 자가 치유 능력을 갖는 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온전지(LIBs)는 가장 유망한 에너지 저장 장치 중 하나로 꾸준한 연구와 발전이 이루어져 왔으며 그 시장 역시 꾸준히 성장하고 있다. 현재 소형 휴대용 기기를 넘어 전기 자동차(electric vehicles, EVs)와 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS)과 같은 응용 분야에 리튬이온전지를 사용하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 이러한 대형 에너지 장치에 리튬이온전지의 실질적인 접목을 위해서는 더 높은 에너지 밀도 및 출력 밀도가 요구되는 등 여전히 그 성능들의 향상이 필요하다.
- [0003] 전지의 성능을 결정하는 주 요소들 중 하나로는 음극 활물질(anode materials)이 있다. 현재 가장 널리 상용화된 그래파이트 음극(anode)은 우수한 사이클 수명을 보이지만 낮은 이론 용량(theoretical capacity)(372 mAh/g, LiC_6)으로 인하여 대형 에너지 장치로의 접목에는 큰 한계점을 가지고 있다.
- [0004] 반면에 실리콘 음극(Si anode)은 높은 이론적 용량(3579 mAh/g 상온, $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$)을 나타내며 리튬이온전지의 유망한 음극물질(anode material)로서 큰 주목을 받아왔다. 실리콘은 또한 높은 에너지 밀도 구현에 유리한 낮은 방전압(discharge voltage)과 자원적으로 풍부한 원소이면서도 환경 친화적인 장점들을 가지고 있다.
- [0005] 하지만 그럼에도 불구하고 실리콘 음극 역시 실질적인 접목을 위해서는 다음과 같은 심각한 문제점들을 가지고 있다. 먼저, 실리콘 음극은 빠른 용량 저하를 나타낸다. 합금 형식의 활물질인 실리콘은 리튬화/탈리튬화 공정(lithiation/delithiation process) 과정에서 약 400%에 가까운 심각한 부피 변화를 동반하고, 이는 실리콘 입자의 갈라짐과 분쇄로 인한 비활성 입자들의 증가, 전극의 구조적 붕괴로 인한 내부 전기적 접촉 손실, 및 불안정한 활물질과 전해액의 계면으로 인한 반복적인 전해액 부반응을 야기하기 때문이다. 또한 실리콘 활물질의 선천적인 전기적 부도체 성질이 수명 특성에서의 용량 저하를 가속화하고 고출력 특성에서 저조한 성능을 야기하였다.
- [0006] 이와 같은 실리콘 음극이 갖는 문제점을 해결하기 위해서는 전극의 구조적 안정성이 필수적으로 요구되므로 고분자 바인더의 특성이 배터리 성능에 매우 중대한 영향을 끼친다. 기존의 전통적인 폴리머 바인더인 폴리비닐리덴디플루오라이드(polyvinylidene difluoride, PVDF)가 아닌 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 폴리로파민(polydopamine, PD), 및 카르복시메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)와 같은 실리콘 표면의 산화층과 수소결합 상호작용이 가능한 바인더들이 실리콘 음극의 다양한 전기화학적 특성들을 향상시키기 위해 사용되었다. 그러나 이러한 고분자 바인더들은 환경 친화적이지 않으며, 실리콘의 부피팽창과 전해액의 부반응 문제를 개선하는데 여전히 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-2212939호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄의 결가지에 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명은 우수한 이온 전도성, 자가 치유 능력 및 접착성을 가지는 실리콘 음극용 바인더를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성이 향상된 리튬이온전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 가교 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 결가지에 결합되고, 양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄;를 포함하고, 상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.
- [0014] 또한 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더를 제공한다.
- [0015] 또한 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.
- [0016] 또한 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.
- [0017] 또한 본 발명은 양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계; 및 제1 유기용매에 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜 및 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 글리콜 키토산의 아민기와 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 가교 공중합체는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄의 결가지에 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제조함으로써 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시 가역적이고 강한 이중 결합인 이민 결합에 의해 우수한 자가 치유 능력, 접착성 및 기계적 강도를 가져 실리콘 나노입자의 부피 팽창을 방지하고, 전극의 탈리 및 구조적 붕괴를 방지할 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명의 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하여 이온 전도성 및 자가 치유 능력이 우수하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0020] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 음극 내 가교 공중합체 바인더의 고분자 네트워크 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제(c), 4-포밀벤조산(a) 및 폴리(에틸렌글리콜)(PEG)(b)의 ^1H NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1, 3에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제 및 xPEG-GCS-0.5과 순수 GCS의 FT-IR 분석 결과(a), C=O/C=N 영역에 대한 확장된 FT-IR 분석 결과(b), 상기 xPEG-GCS-0.5와 순수 GCS의 TGA 서모그램(c)을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 DA-PEG 매크로 가교제의 함량에 따른 xPEG-GCS-0.3(실시예 2) 및 xPEG-GCS-0.7(실시예 4)의 광학 이미지(a)와 열처리에 의한 xPEG-GCS-0.5(실시예 3) 및 xPEG-GCS-0.7(실시예 4) 하이드로겔의 광학 자가 치유 테스트 결과(b)이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔에 대하여 상온에서의 광학적 자가 치유 능력을 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔 및 순수 GCS를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극의 접착 특성인 힘-변위 곡선 그래프(a)와 박리 강도 그래프(b)를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔과 PVdF를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극의 전기 화학적 성능으로, 0.2C의 충전과 0.5 C의 방전 전류 밀도에서 비교 사이클링 성능(a), 초기 쿨롱 효율(b) 및 첫 번째 형성 사이클에서의 전압 프로파일(c) 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 2(xPEG-GCS-0.3), 실시예 3(xPEG-GCS-0.5) 및 실시예 4(xPEG-GCS-0.7)에서 제조된 하이드로겔을 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극의 접촉각 이미지를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔 및 기존 GCS를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 0.2C의 충전 및 0.5C의 방전 전류 밀도에서의 사이클링 성능(a), 첫 번째 형성 사이클(b), 0.5C의 충전 및 1C의 방전 전류밀도에서의 장기 사이클링 성능(c), 및 0.1 내지 3C의 다른 방전 전류 밀도에서의 속도 성능(d)을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 1~3회 사이클링에서의 순환전압전류 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 (a) 형성 사이클 전, (b) 형성 사이클 후 (@ 0.1C) 및 (c) 100회 사이클 후 (@ 1C)의 나 이퀴스트 플롯 그래프이다.

도 12는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 (a) 형성 사이클 후(@ 0.1 C) 및 (b) 100회 사이클 후(@ 1 C)의 EIS 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 13은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 저주파에서의 Warburg 임피던스 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 사이클링 전 전극의 고해상도 SEM 사진이다.

도 15는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(d~f) 및 기존 GCS(a~c)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극의 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

도 16은 본 발명의 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(d~f) 및 기존 GCS(a~c)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 100회 사이클 전후 전극 평면도의 SEM 사진이다.

도 17은 본 발명의 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 이용한 실리콘 음극(xPEG-GCS-0.5)(a)과 실리콘/그래 파이트(xPEG-GCS-0.5 Si-G) 복합 음극(b)에 대하여 0.5C의 충전 및 1C의 방전 전류 밀도에서의 방전 용량 컷오프 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명은 우수한 이온 전도성 및 자가 치유 능력을 갖는 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

[0024] 앞서 설명한 바와 같이, 실리콘 음극은 우수한 이론적 용량과 높은 에너지 밀도 구현이 가능하며, 환경 친화적인 장점들이 있다. 그러나 실리콘 음극은 빠른 용량 저하와 심각한 부피팽창, 전해액 부반응 등의 문제들로 전지의 용량 및 출력 특성 저하를 야기하였다. 이로 인해 고분자 바인더를 통하여 전극의 구조적 안정성을 확보하기 위한 연구 개발이 요구되었다.

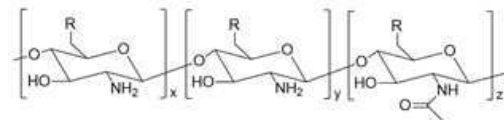
[0025] 이에 본 발명에서는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄의 끝가지에 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제조함으로써 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시

가역적이고 강한 이중 결합인 이민 결합에 의해 강한 결합력으로 우수한 자가 치유 능력, 접착성 및 기계적 강도를 가져 실리콘 나노입자의 부피 팽창을 방지하고, 전극의 탈리 및 구조적 붕괴를 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하여 빠른 가역성을 나타냄으로써 이온 전도성 및 자가 치유 능력이 우수하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0026] 구체적으로 본 발명은 아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 끝자리에 결합되고, 양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 측쇄;를 포함하고, 상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체를 제공한다.

[0027] 상기 주쇄는 하기 화학식 1로 표시되는 글리콜 키토산을 포함할 수 있다.

[0028] [화학식 1]



[0029]

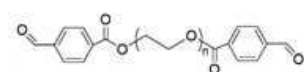
[0030] (상기 화학식 1에서, R은 H,  또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, x, y 및 z는 각 반복 단위의 반복수로서 x는 30 내지 400이고, y는 30 내지 400이고, z는 40 내지 400의 정수이며, x : y : z는 1.5 : 1.5 : 2 내지 2 : 2 : 1이다.)

[0031] 일반적으로 키토산(chitosan, CS)은 게(crab) 껍질로부터 키토산을 직접 추출하고, 이를 개질화(functionalization)하여 실리콘 음극용 바인더로 활용 시 우수한 성능을 가질 수 있다. 그러나 상기 키토산 자체가 가진 낮은 용해도 문제로 인해 이를 용해하기 위해서 불가피하게 산(acid)이 필요하며, 높은 점도로 인한 응집 현상으로 균일한 전극을 제조하는 것이 어려운 문제가 있다.

[0032] 이러한 상기 키토산이 가진 한계점을 극복하기 위하여 본 발명에서는 글리콜 키토산(Glycol chitosan, GCS)을 고분자 바인더 물질로 적용함으로써 기존 키토산과는 다르게 에틸렌글리콜기(ethylene glycol group)가 끝자리에 존재하여 산의 도움이 없이도 물에 대한 우수한 용해도를 가질 수 있으며, 이로 인해 전극 물질들의 슬러리화 과정 시 다루기 용이한 적절한 점도를 가질 수 있다. 또한 상기 글리콜 키토산은 친환경적이며, 바이오재생(biorenewable)이 가능하고, 실리콘 표면에 존재하는 수산기(-OH)와 수소 결합이 가능하여 강한 상호 작용에 의해 우수한 자가 치유 능력 및 접착특성을 가질 수 있다.

[0033] 상기 측쇄는 하기 화학식 2로 표시되는 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 포함할 수 있다.

[0034] [화학식 2]



[0035]

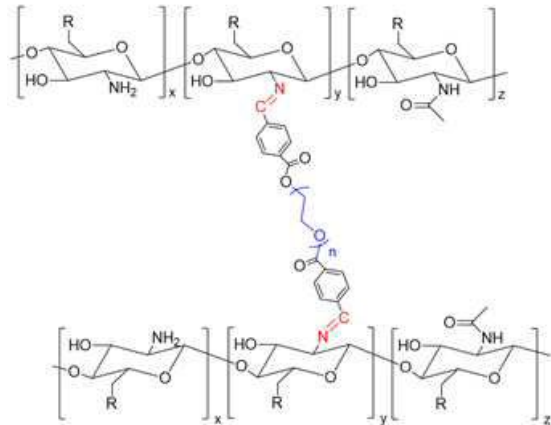
[0036] (상기 화학식 2에서, n은 90 내지 450의 정수이다.)

[0037] 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜은 매크로 가교제(macro-crosslinker)로서 작용할 수 있는데 산소 원자에 있는 비공유 전자쌍(lone-pair electrons)의 리튬이온 배위(coordination) 효과를 통하여 효과적으로 리튬 이온을 전도할 수 있는 이점이 있다. 이는 전극 구성에 있어 바인더가 활물질의 넓은 표면적을 뒤덮고 있기 때문에 바인더가 리튬이온의 이동 경로를 제공할 때 활물질의 활성화를 돕고 나아가 전지의 가역적인 용량 및 율 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜은 알데히드기(aldehyde group)를 가지고 있어 상기 글리콜 키토산과 이민 결합에 의해 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성할 수 있다. 뿐만 아니라 물에 대한 용해도가 좋아 슬러리 공정 시 용매로 오직 물만 이용하여 전극 제조가 가능한 이점이 있다.

[0038] 상기 가교 공중합체는 상기 주쇄 및 측쇄가 0.8:0.2 내지 0.3:0.7 중량비, 바람직하게는 0.7:0.3 내지 0.4:0.6 중량비, 더욱 바람직하게는 0.6:0.4 내지 0.45:0.55 중량비, 가장 바람직하게는 0.5:0.5 중량비로 가교 결합된 것일 수 있다. 특히 상기 측쇄의 함량이 0.2 중량비 미만이면 그물망 구조의 고분자 네트워크를 제대로 형성되지 않아 실리콘 나노입자의 부피팽창을 제어하는 것이 어려울 수 있다. 반대로 0.7 중량비 초과이면 실리콘 나노입자와의 접착력과 기계적 물성이 현저하게 저하될 수 있다. 뿐만 아니라 자가 치유 능력이 저하될 수 있다.

[0039] 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0040] [화학식 3]



[0041]

[0042] (상기 화학식 3에서,

[0043] R은 H,  또는 탄소수 1 내지 20의 알킬기 중에서 선택되고, x, y 및 z는 각 반복단위의 반복수로서 x는 30 내지 400이고, y는 30 내지 400이고, z는 40 내지 400의 정수이며, x : y : z는 1.5 : 1.5 : 2 내지 2 : 2 : 1이고, n은 90 내지 450의 정수이다.)

[0044] 상기 가교 공중합체는 상기 주쇄의 아민기(-NH₂)와 상기 측쇄의 알데히드기(-CHO)가 이민(imine, (C=N)) 결합에 의해 가교 결합된 것으로, 상기 이민 결합은 강한 결합력과 빠른 가역성을 나타낼 수 있다. 또한 상기 가교 공중합체는 상기 화학식 3과 같이 구조 내 수산기(hydroxyl group, (-OH)), 아민기(amine group, (-NH₂)) 및 에테르기(ether group, (-O-))를 다수 포함하고 있어 실리콘의 산화된 표면과 수소 결합 상호작용이 가능하고 이로 인해 접착성이 우수한 이점이 있다. 이로 인해 상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 공유 결합성 고분자 네트워크를 형성하여 우수한 자가 치유 능력을 가질 수 있으며, 하이드로겔 형태일 수 있다. 특히 상기 가교 공중합체는 물리적 상호작용을 통한 비공유성 결합 보다 화학적 상호작용을 통한 공유성 결합으로 인해 높은 결합력과 안정성을 가질 수 있다.

[0045] 상기 가교 공중합체는 상기 주쇄 및 측쇄의 강한 이민 결합에 의해 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하여 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시 실리콘 나노입자의 급격한 부피팽창을 효과적으로 방지하고, 우수한 접착 특성을 가질 수 있다. 또한 우수한 기계적 물성 및 자가 치유 능력을 가져 실리콘 나노입자의 부피변화로 인하여 붕괴된 전극 구조를 지속적으로 복원할 수 있으며, 장기간 온전한 상태로 유지시킬 수 있다. 이외에도 응력 및 변형으로 인한 전극 손상을 방지하고 구조적 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0046] 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 80,000 내지 660,000 g/mol, 바람직하게는 120,000 내지 580,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 180,000 내지 480,000 g/mol, 가장 바람직하게는 240,000 내지 360,000 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 가교 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 바인더로 적용 시 기계적 강도 및 내구성이 저하되거나, 전극에서 요구되는 물성 수준에 미치지 않을 수 있다.

[0047] 한편, 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더를 제공한다.

[0048] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0049] 도 1은 본 발명에 따른 실리콘 음극 내 가교 공중합체 바인더의 고분자 네트워크 구조를 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 글리콜 키토산 주쇄의 아민기와 디벤즈알데히드로 말단화된 폴리에틸렌글리콜 측쇄의 알데히드기가 가역적인 이민 결합을 통해 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하는 것을 보여준다. 상기 가교 공중합체는 글리콜 키토산에 리튬 이온과의 배위 작용이 가능한 상기 디벤즈알데히드로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 매크로 가교제로서 도입함으로써 바인더로 사용 시 실리콘 활물질과 전해액 사이에서의 리튬 이온 전도를 향상시킬 수 있다.

[0050] 이때, 상기 가교 공중합체의 이민 결합은 가교 결합 고분자 네트워크를 형성하여 실리콘 나노입자의 부피변화로 인한 물리적 스트레스를 완화시키고, 전극의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있음을 보여준다. 또한 상기 이민 결

합은 가역적인 이중결합으로 강한 결합력을 기반으로 견고한 전극 구조를 형성시킬 뿐만 아니라 가역적인 반응을 통해서 그 구조의 자가 치유 능력을 가질 수 있다.

[0051] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0052] 또한, 본 발명은 양 말단이 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계; 및 제1 유기용매에 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜 및 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 글리콜 키토산의 아민기와 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜의 알데히드기가 이민 결합에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0053] 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계는 제2 유기용매에 폴리에틸렌글리콜 및 포밀벤조산을 1: 1 내지 6 몰비, 바람직하게는 1: 1.5 내지 4 몰비, 더욱 바람직하게는 1: 2 내지 3 몰비, 가장 바람직하게는 1: 2.5 몰비로 투입하여 커플링 반응시킬 수 있다. 특히, 상기 포밀벤조산의 함량이 1 몰비 미만이면 디벤즈알데히드기로 양말단화 반응이 완벽하지 않아 가교제로의 역할을 수행할 수 없고, 반대로 6 몰비 초과이면 포밀벤조산이 과도하게 사용되어 비효율적인 반응이 될 수 있다.

[0054] 상기 제2 유기용매는 테트라하이드로퓨란(THF), 디메틸포름아마이드(DMF) 및 아세토니트릴(ACN)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 테트라하이드로퓨란(THF)일 수 있다.

[0055] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 글리콜 키토산 및 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 0.8:0.2 내지 0.3:0.7 중량비, 바람직하게는 0.7:0.3 내지 0.4:0.6 중량비, 더욱 바람직하게는 0.6:0.4 내지 0.45:0.55 중량비, 가장 바람직하게는 0.5:0.5 중량비로 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조할 수 있다.

[0056] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계에서 가교 결합은 20 내지 50 °C에서 3 내지 10 분, 바람직하게는 35 내지 45 °C에서 5 내지 8 분 동안 수행할 수 있다. 이때, 상기 가교 결합 온도 및 시간 조건을 모두 만족하지 않는 경우 가교 결합이 충분히 이루어지지 않아 그물망 구조의 고분자 네트워크의 가교 공중합체를 형성하는 것이 어려울 수 있다.

[0057] 상기 제1 유기용매는 바람직하게 증류수일 수 있다.

[0058] 상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하며, 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태일 수 있다.

[0059] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 가교 공중합체를 제조하는 과정에서 하기 조건들을 달리하여 가교 공중합체를 제조한 후 이를 실리콘 음극용 바인더로 하여 통상의 방법에 의해 리튬이온전지를 제조하였다. 제조된 리튬이온전지에 대하여 상온에서 800회 충방전 사이클을 수행하였다.

[0060] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 800회 충방전 후에도 우수한 접착성, 기계적 물성 및 자가 치유 능력으로 인해 상기 실리콘 음극의 부피 변화로 전극 손실, 변형 등이 전혀 발생하지 않았다. 또한 이온 전도도가 우수하여 전지의 방전 용량과 수명 특성이 장시간 동안 높은 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.

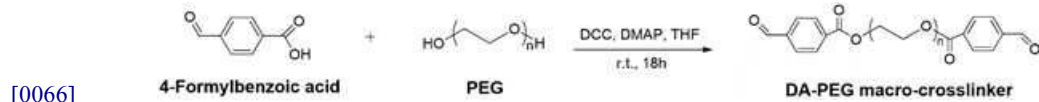
[0061] ① 상기 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 제조하는 단계는 제2 유기용매에 포밀벤조산 및 폴리에틸렌글리콜을 1: 2 내지 1: 3 몰비로 투입하여 커플링 반응시키는 것이고, ② 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 글리콜 키토산 및 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜을 0.6:0.4 내지 0.45:0.55 중량비로 가교 결합시키는 것이고, ③ 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계에서 가교 결합은 35 내지 45 °C에서 5 내지 8 분 동안 수행하는 것이고, ④ 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 240,000 내지 360,000 g/mol이고, ⑤ 상기 가교 공중합체는 그물망 구조의 고분자 네트워크를 형성하며, 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태일 수 있다.

[0062] 다만, 상기 5가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 실리콘 음극의 급격한 부피 팽창으로 일부 전극이 탈리되고, 크랙이 발생하였다. 또한 전지의 방전용량 및 수명 특성이 250회 이후 절반 이하로 급격하게 저하되었다.

[0063] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[0064] **실시예 1: 디벤즈알데히드기로 말단화된 PEG(DA-PEG) 매크로 가교제 제조**

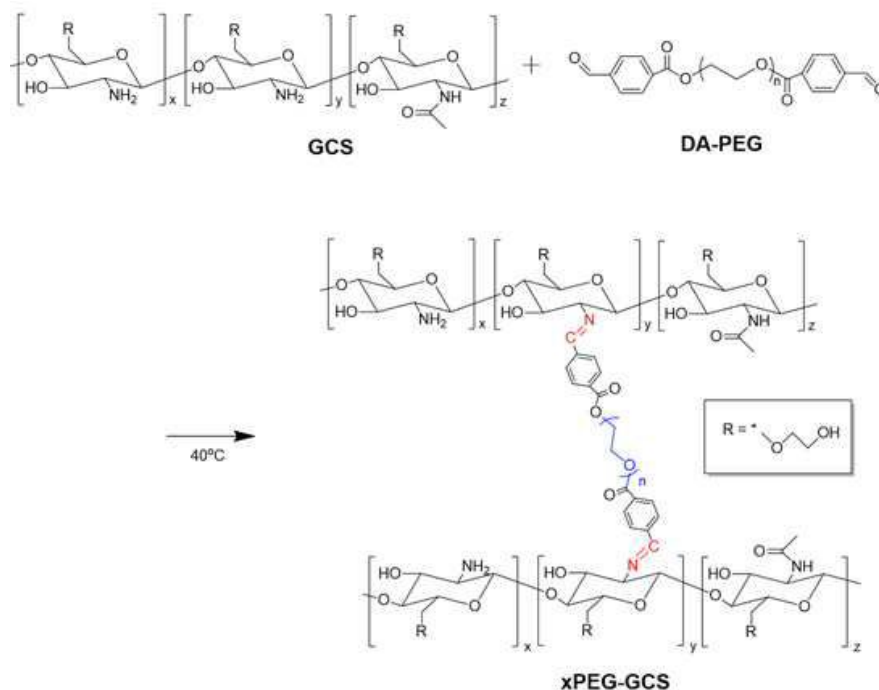
[0065] [반응식 1]



[0067] 상기 반응식 1을 참조하면, 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 폴리에틸렌글리콜(poly(ethylene glycol), PEG)과 포밀벤조산(4-formylbenzoic acid)을 1: 2.5 몰비로 투입하고, DMAP((4-dimethylaminopyridine) 촉매 하에 18 시간 동안 DCC 커플링(DCC coupling) 반응시켜 매크로 가교제(Macro-crosslinker)로 사용되는 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜(dibenzaldehyde-terminated poly(ethylene glycol), DA-PEG)을 합성하였다. 이때, 상기 합성은 원-스텝(one-step) 반응으로 실시하였다.

[0068] 실시예 2~4: 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜-글리콜키토산(xPEG-GCS) 하이드로겔 제조

[0069] [반응식 2]



[0070]

[0071] 상기 반응식 2를 참조하면, 증류수에 상기 실시예 1의 DA-PEG 매크로 가교제와 글리콜 키토산(glycol chitosan, GCS)을 각각 2:1(0.3), 1:1(0.5), 1:2(0.7) 중량비로 혼합한 이후, 40 °C에서 5 분 동안 가열하여 GCS의 아민기(-NH₂)와 DA-PEG의 알데히드(-CHO) 간의 이민(imine, (C=N)) 반응에 의해 결합시켜 디벤즈알데히드기로 말단화된 폴리에틸렌글리콜-글리콜키토산(xPEG-GCS) 공중합체를 획득하였다. 이때, 획득한 xPEG-GCS 공중합체는 각각 xPEG-GCS-0.3(실시예 2), xPEG-GCS-0.5(실시예 3), xPEG-GCS-0.7(실시예 4)로 명명하였다.

[0072] 실험예 1-1: DA-PEG 매크로 가교제의 NMR분석

[0073] 상기 실시예 1에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제와 4-포밀벤조산 및 폴리에틸렌글리콜에 대한 화학 구조를 확인하기 위해 ¹H-NMR을 이용한 분광학적 분석법(spectroscopic analysis)을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0074] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제(c), 4-포밀벤조산(a) 및 폴리에틸렌글리콜(PEG)(b)의 ¹H NMR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 DA-PEG 매크로 가교제와 4-포밀벤조산 및 폴리에틸렌글리콜은 각각 알데히드기(aldehyde)(-CHO)로부터 기인되는 10.1 ppm 부근의 프로톤(proton) 피크(H¹)와 에스테르기(ester)(-COO-)에 기인하는 4.49와 3.83 ppm에서 나타나는 프로톤 피크(H⁴ and H⁵)를 통해서 각 화합물의 구조를 확인하였다.

[0075] **실험예 1-2: DA-PEG 매크로 가교제 및 xPEG-GCS-0.5의 NMR분석**

[0076] 상기 실시예 1, 3에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제 및 xPEG-GCS-0.5와 순수 GCS에 대하여 이민(imine) 결합을 통한 가교 구조를 확인하기 위해 FT-IR 분광법을 이용한 분석하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0077] 도 3은 상기 실시예 1, 3에서 제조된 DA-PEG 매크로 가교제 및 xPEG-GCS-0.5와 순수 GCS의 FT-IR 분석 결과(a), C=O/C=N 영역에 대한 확장된 FT-IR 분석 결과(b), 상기 xPEG-GCS-0.5와 순수 GCS의 TGA 서모그램(c)을 나타낸 것이다. 상기 도 3의 (a)를 참조하면, 상기 순수 GCS의 경우 3000 내지 3600 cm^{-1} 에서 O-H와 N-H₂ group로부터 기인되는 흡수 피크(absorption peak)를 보였다. 또한 상기 실시예 1의 DA-PEG는 2740 cm^{-1} , 2700 cm^{-1} (C-H stretch, aldehyde), 1700 cm^{-1} (C=O stretch, aldehyde) 및 1720 cm^{-1} (C=O stretch, ester)에서 특징적인 피크를 나타내었다.

[0078] 또한 상기 실시예 3의 가교 구조가 형성된 xPEG-GCS-0.5에서는 상기 실시예 1의 DA-PEG의 알데히드기(aldehyde)로부터 기인되는 특징적인 3가지 피크(peak)가 사라지고 반면에 새로운 C=N(imine) 피크가 1640 cm^{-1} 에서 나타났으며, 이는 DA-PEG의 알데히드기(CHO)가 모두 반응하여 이민(C=N) 결합이 완전히 형성되었음을 의미하였다. 또한, 상기 실시예 1의 DA-PEG 매크로 가교제에서 에스테르기(ester group)로부터 기인되는 C=O 스트레치 피크(stretch peak)가 유지되는 것을 통하여 GCS와 DA-PEG간의 가교 고분자 네트워크(cross-linked polymer network)(xPEG-GCS)가 성공적으로 형성되었음을 확인하였다.

[0079] 상기 도 3의 (b)를 참조하면, 상기 순수 GCS와 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 공중합체에 대한 열중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 커브(curves)를 비교하여 이민 결합을 통한 가교 네트워크 형성 이후 열적 거동 변화를 확인한 결과, 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 공중합체는 원래 GCS 고분자가 가진 분해 거동과는 확연히 달라진 결과를 나타내었다. 즉, 상기 순수 GCS의 경우 200.1 $^{\circ}\text{C}$ 에서 나타나는 열적 분해 온도(T_d , thermal decomposition temperature)가 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 공중합체에서는 230.6 $^{\circ}\text{C}$ 로 이동하였고, 이는 매크로 가교제를 통한 가교 네트워크(network)의 형성으로 열적 안정성이 향상되었음을 의미하였다. 첫 번째 열적 분해 이후 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 공중합체에서는 350.3 $^{\circ}\text{C}$ 에서 시작되는 PEG 영역에 의한 추가적인 열적 분해를 확인할 수 있었다.

[0080] **실험예 3-1: xPEG-GCS 하이드로겔의 자가 치유 능력 분석**

[0081] 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS-0.3(실시예 2), xPEG-GCS-0.5(실시예 3), xPEG-GCS-0.7(실시예 4)에 대하여 자가 치유 능력을 분석하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다. 상기 실시예 2 내지 4의 xPEG-GCS 하이드로겔은 자가 복원 능력을 평가하기 위하여 하이드로겔 상태에서 시각적인 자가 치유(optical self-healing) 테스트를 진행하였다.

[0082] 도 4는 상기 DA-PEG 매크로 가교제의 함량에 따른 xPEG-GCS-0.3(실시예 2) 및 xPEG-GCS-0.7(실시예 4)의 광학 이미지(a)와 열처리에 의한 xPEG-GCS-0.5(실시예 3) 및 xPEG-GCS-0.7(실시예 4) 하이드로겔의 광학 자가 치유 테스트 결과(b)이다. 상기 도 4의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 3의 가교율이 높은 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔과 상기 실시예 4의 xPEG-GCS-0.7 하이드로겔은 가열 과정 이후 안정적으로 겔 형태를 유지한 반면 가교율이 상대적으로 낮은 상기 실시예 2의 xPEG-GCS-0.3은 겔 형태를 유지하지 못하였다. 이는 매크로 가교제인 상기 실시예 1의 DA-PEG 비율이 가장 낮아, 즉, 가교율이 낮기 때문에 상대적으로 우세하게 나타나는 GCS 고분자의 탄성(elastic) 때문임을 알 수 있었다.

[0083] 또한 가교에 의해 겔 형태를 안정하게 유지한 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔과 상기 실시예 4의 xPEG-GCS-0.7 하이드로겔에 대하여 물리적 손상으로부터 자가 복원 특성을 평가하기 위하여, 겔을 반으로 자른 후 잘라진 표면을 다시 접촉시켜 40 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5분간 유지하였다. 상기 도 4의 (b)를 참조하면, 두 하이드로겔 모두 잘라진 면을 복원하여 원래의 겔 형태를 회복한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 겔의 복원력을 확인하기 위해 핀셋(tweezer)을 이용하여 잘라진 면을 경계로 반대방향으로 당겨보았다. 그 결과 DA-PEG 비율이 가장 높은 상기 실시예 4의 xPEG-GCS-0.7 하이드로겔은 높은 가교도(high cross-linking degree)로 인하여 다소 딱딱한 특성을 나타내었고, 잘라진 표면이 회복되었으나 잘린 흔적이 여전히 남아 있었다. 또한 중간 정도의 가교도를 가진 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔은 잘린 흔적이 모두 사라지고 핀셋(tweezer)으로 당기는 힘을 견딜 정도로 우수한 자가 복원 특성을 나타내었다. 또한 적당한 가교도로 유연하면서도 강한 물성을 보였다.

[0084] **실험예 3-2: xPEG-GCS-0.5 하이드로겔의 광학적 자가 치유 능력 분석**

- [0085] 일반적으로 이민 결합은 pH 조건에 의하여 가역성을 보이고, 가열 과정을 통해 활성화되는 것으로 알려져 있다. 언급한 복원력 시험 과정 역시 낮은 온도이지만, 가열 조건의 도움을 통하여 자가 복원 특성을 확인하였다. 하지만 일반적인 배터리 구동 조건은 중성 pH와 상온이기 때문에 이러한 조건 하에서의 개발된 바인더의 복원력을 확인하기 위해서 앞선 실험에서 가장 우수한 자가 복원 특성을 나타낸 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 중성 pH와 상온에서 같은 과정을 진행하였다. 복원 능력과 중성 조건을 시각화하기 위하여 두 가지의 지시약(methyl orange and bromocresol green)을 첨가한 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 제조한 후, 물리적 손상으로부터 구조 복원 테스트를 상온에서 이전 실험과 같은 방법으로 진행하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.
- [0086] 도 5는 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔에 대하여 상온에서의 광학적 자가 치유 능력을 분석한 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔은 상온에서도 가열 조건과 동일한 수준의 자가 복원 특성을 나타내었다. 이를 통하여 가역적인 이민 결합 형성을 이용한 고분자 네트워크는 상온에서도 뛰어난 자가 복원 특성을 가질 수 있음을 확인하였다.
- [0087] **실험예 4: xPEG-GCS 하이드로겔 바인더의 접착성 분석**
- [0088] 고분자 바인더의 전극에 대한 물리적 안정성 변화를 확인하기 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔 및 순수 GCS를 고분자 바인더로 사용하여 실리콘 음극을 제조한 후 180° peel-off test를 진행하였다. 각 실리콘 음극들은 SiNP, 도전제 및 고분자 바인더를 6:2:2 중량비로 하였고, 증류수만을 용매로 사용하여 제조하였다. 시험결과는 도 6에 나타내었다.
- [0089] 도 6은 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔 및 순수 GCS를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극의 접착 특성인 힘-변위 곡선 그래프(a)와 박리 강도 그래프(b)를 나타낸 것이다. 상기 도 6에서 로딩력(Load force)은 전극 물질 간의 응집력(cohesion)과 집전체와의 부착력(adhesion)을 포함하는 박리강도(peel strength)를 나타내었다. 상기 도 6에서 대조군인 Si@GCS 전극은 0.46 N cm⁻¹의 보통의 로딩력을 나타내었다. 이는 GCS가 고분자 체인 내에 실리콘의 산화 표면 및 집전체와 수소 결합을 통한 상호작용할 수 있는 많은 수산기(hydroxyl)(-OH) 및 아민기(amine)(-NH₂)를 동시에 가지고 있기 때문임을 알 수 있었다.
- [0090] 한편, 상기 실시예 2의 Si@xPEG-GCS-0.3 및 실시예 3의 Si@xPEG-GCS-0.5 전극은 각각 상기 Si@GCS 전극 보다 더 높은 0.92와 1.4 N cm⁻¹의 로딩력을 보였고, 이는 상기 xPEG-GCS 바인더의 가교 결합 구조가 전극의 응집력과 부착력을 효과적으로 향상시켰기 때문임을 알 수 있었다.
- [0091] 반면에 상기 실시예 4의 전극은 오히려 상기 Si@GCS 전극에 비하여 감소한 0.28 N cm⁻¹의 낮은 값을 나타내었다. 이는 하이드로겔의 가역성 실험 결과에서와 마찬가지로 과도한 가교도(cross-linking degree)로 인하여 나타나는 해당 가교 고분자 구조의 단단하고 다루기 힘든 물리적 특성 때문임을 알 수 있었다. 이를 통해 고분자 바인더의 탄성과 단단함이 적절하게 균형을 이룰 때 전극의 구조적 안정성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.
- [0092] **실험예 5: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 충방전 사이클링 성능, 쿨롱 효율 및 전압 프로파일 분석**
- [0093] 상기 실험예 4와 같이, 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔 및 기존 PVdF를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극을 이용하여 전기 화학적 성능을 분석하였다. 이때, 리튬 금속은 상대 전극 및 기준 전극으로 사용하였다. 모든 전지 평가는 안정한 SEI층 형성을 돕기 위하여 10 중량%의 함량으로 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC)가 첨가된 전해액을 사용하였으며, 0.01V 내지 1.5V 전압 범위에서의 충/방전과 낮은 C-rate에서의 형성 사이클(formation cycle)(0.1 C, 3 cycles)이 모두 동일한 조건에서 수행되었다. 시험결과는 도 7에 나타내었다.
- [0094] 도 7은 상기 실시예 2 내지 4에서 제조된 xPEG-GCS 하이드로겔과 PVdF를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극의 전기 화학적 성능으로, 0.2C의 충전과 0.5 C의 방전 전류 밀도에서 비교 사이클링 성능(a), 초기 쿨롱 효율(b) 및 첫 번째 형성 사이클에서의 전압 프로파일(c) 결과를 나타낸 것이다.
- [0095] 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 기존 고분자 바인더 중 하나인 PVdF를 사용한 전극의 경우 0.5 C의 전류밀도 및 150회 사이클 조건에서 10.6%의 용량 유지율(capacity retention)로 매우 저조한 사이클 성능을 나타내었다. 반면에 GCS와 PEG 고분자가 가교된 바인더를 사용한 상기 실시예 2(Si@xPEG-GCS-0.3), 실시예 3(Si@ xPEG-GCS-0.5) 및 실시예 4(Si@ xPEG-GCS-0.7)의 전극들은 각각 3242.7, 3332.0 및 2874.0 mAh/g의 초기 방전 용량과 150회 사이클에서 59.7, 64.7 및 62.2%의 용량 유지율을 나타내었다. 특히 상기 실시예 3(Si@ xPEG-GCS-

0.5)의 경우 가장 높은 초기 용량(initial capacity)과 용량 유지율(capacity retention)을 나타내어 가장 우수한 사이클 성능을 보였다. 이는 하이드로겔 시험과 박리시험(peeling-off test)에서 가장 뛰어난 자가 치유 능력과 물리적 안정성을 나타낸 결과와 상응하였다.

[0096] 또한, 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 Si@PVPDF 전극과 실시예 2(Si@xPEG-GCS-0.3), 실시예 3(Si@ xPEG-GCS-0.5) 및 실시예 4(Si@ xPEG-GCS-0.7) 전극들의 초기 쿨롱 효율(initial coulombic efficiencies, ICE)은 각각 54.4, 77.4, 82.2 및 84.1%로 계산되었다. 즉, xPEG-GCS 전극들은 모두 80% 근처의 높은 ICE를 보이고 DA-PEG의 함량이 높을수록, 즉 가교도가 높을수록 높은 ICE를 나타내었다.

[0097] 또한, 상기 도 7의 (c)를 참조하면, 각 전극들의 첫 번째 형성 사이클에서의 전압 프로파일을 살펴보면, 실리콘의 리튬치환(lithiation) 반응에 해당하는 0.1 V 부근 플래토(plateaus) 이전에 소모된 전하는 전해액 분해 반응으로 초기 SEI층 형성에 사용된 것을 알 수 있었다. 이에 해당하는 전하 소모량은 PVDF > 실시예 2(Si@xPEG-GCS-0.3) > 실시예 3(Si@ xPEG-GCS-0.5) > 실시예 4(Si@ xPEG-GCS-0.7)으로 나타났으며, 이는 ICE 결과와 정반대인 것을 알 수 있었다.

[0098] 특히 충분하지 못한 전해액 흡수는 불완전한 활물질의 활성화를 야기할 수 있는데 상기 실시예 4(Si@xPEG-GCS-0.7) 전극은 충전 과정에서 3417.4 mAh/g의 리튬 용량(lithiation capacity)을 나타내었다. SEI층 형성에 소모된 전하량까지 고려한다면, 이러한 값은 실리콘 활물질의 이론적 용량에 미치지 못하는 수치인 것을 확인하였다.

[0099] 반면에 상기 실시예 2(Si@xPEG-GCS-0.3) 및 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 각각 4000 mAh/g 이상의 리튬 용량으로 우수한 활물질의 활성화 및 80%에 가까운 ICE를 나타내었다. 그 중에서도 상기 실시예 3() 전극은 82.2%의 높은 ICE를 나타내었고, 초기 방전 용량과 용량 유지율에서도 가장 우수한 결과를 나타내어 가장 최적화된 조성을 갖는 고분자 바인더임을 확인하였다.

[0100] 실험예 6: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 접촉각 분석

[0101] 상기 실험예 6의 결과들은 고분자 바인더의 젖음성(wettability)과 관련되어 있는데, 가교 고분자의 경우 가교도가 높을수록 고분자의 젖음성은 일반적으로 감소하게 된다. 이에 상기 실시예 2 내지 4의 xPEG-GCS 바인더들 간의 젖음성을 접촉각 측정을 통하여 확인하였다. 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0102] 도 8은 상기 실시예 2(xPEG-GCS-0.3), 실시예 3(xPEG-GCS-0.5) 및 실시예 4(xPEG-GCS-0.7)에서 제조된 하이드로겔을 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극의 접촉각 이미지를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 2(xPEG-GCS-0.3), 실시예 3(xPEG-GCS-0.5) 및 실시예 4(xPEG-GCS-0.7)의 실리콘 음극들은 각각 19.4°, 26.7° 및 32.0°의 접촉각을 나타내었고, 가교도가 증가할수록 큰 각도(낮은 젖음성)를 나타내었다. 전극에서 낮은 젖음성은 전해액 흡수(uptake)의 감소를 야기하며, 이는 초기 사이클에서 적은 SEI층의 형성을 유도할 수 있음을 알 수 있었다.

[0103] 실험예 7: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 충방전 성능 분석

[0104] 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔 및 기존 GCS를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극을 이용하여 다양한 조건에서의 전기화학적 성능을 분석하였다. 그 결과는 도 9에 나타내었다.

[0105] 도 9는 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔 및 기존 GCS를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 0.2C의 충전 및 0.5C의 방전 전류 밀도에서의 사이클링 성능(a), 첫 번째 형성 사이클(b), 0.5C의 충전 및 1C의 방전 전류밀도에서의 장기 사이클링 성능(c), 및 0.1 내지 3C의 다른 방전 전류 밀도에서의 속도 성능(d)을 나타낸 것이다.

[0106] 상기 도 9의 (a) 및 (b)를 참조하면, 0.2C 충전/0.5C 방전 전류밀도와 150회 사이클 조건에서 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극과 대조군인 상기 Si@GCS 전극은 각각 3332 mAh/g 및 2903.6 mAh/g의 초기 방전 용량과 64.7% 및 55.1%의 용량 유지율을 나타내었다.

[0107] 상기 도 9의 (c)를 참조하면, 더 열악한 조건인 0.5C 충전/1C 방전 전류밀도에서도 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 410회 사이클 이후 1645.2 mAh/g의 가역 용량(reversible capacity)을 유지하였다. 동일한 조건에서 상기 Si@GCS 전극 역시 준수한 사이클 성능을 나타냈지만 330회 사이클 이후 급격한 용량 열화(capacity drop)를 나타내었다.

[0108] 추가로, 사이클 시험에서 주목할 만한 정보로는 형성 사이클 이후의 용량 유지를 말할 수 있는데,

0.2C(charge)/0.5DC(discharge)와 0.5 C/1 DC의 두 전류 밀도 조건의 사이클 성능은 모두 0.1 C의 전류 밀도에 서 3번의 형성 사이클 이후, 높은 전류 밀도에서의 사이클 시험으로 도입된다.

[0109] 이러한 전류 밀도(current density) 변화에서 상기 Si@GCS 전극은 눈에 보일 정도로 0.5 및 1 C의 전류밀도에서 8.9 및 11.9%로 뚜렷한 용량 감소가 나타나는 반면 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 이러한 용량의 감소 현상이 1.9% 및 2.9%의 용량 감소로 거의 나타나지 않았다. 이러한 결과는 상기 실시예 2(Si@xPEG-GCS-0.5) 전 극의 경우 PEG 고분자 영역을 통하여 바인더층에서도 효율적인 이온 전도성 채널을 형성할 수 있기 때문에 높은 C-rate에서도 우수한 활물질 활성화를 나타낸 것임을 알 수 있었다.

[0110] 이러한 효과를 자세히 확인하기 위하여, 상기 도 9의 (d)는 상기 Si@GCS 전극과 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS- 0.5) 전극의 율 성능(rate performance)을 비교한 결과를 나타내었다. 율 성능은 0.1 C의 고정된 충전 전류 밀 도와 0.1-3 C의 다양한 방전 전류 밀도에서 진행되었다. 상기 도 9의 (d)를 참조하면, 3C의 높은 전류밀도에서 상기 실시예 3() 전극은 상기 Si@GCS전극으로부터 얻어진 2141.0 mAh/g의 평균적인 방전 용량 보다 높은 2716.1 mAh/g 용량을 나타내는 것을 확인하였다.

[0111] 실험예 8: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 순환전압전류(CV) 및 전기화학적 임피던스 분광법 측정

[0112] 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔 및 기존 GCS를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음 극을 이용하여 순환전압전류(CV) 및 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 이용하여 고분자 바인더의 전기화학적 성능 변화를 분석하였다. 상기 CV 측정은 0.1 mV s⁻¹의 속도로 초 반 3회 사이클 동안 수행하였다. 그 결과는 도 10 내지 12 및 표 1에 나타내었다.

[0113] 도 10은 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리 콘 음극에 대하여 1~3회 사이클링에서의 순환전압전류 곡선을 나타낸 그래프이다.

[0114] 상기 도 10을 참조하면, 상기 Si@GCS 전극과 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 모두에서 실리콘의 리튬화 (lithiation) 과정에 해당하는 0.2 V에서의 캐소드 피크(cathodic peak)와 두 단계의 탈리튬화(delithiation) 과정에 해당하는 0.33 V와 0.5 V에서의 애노드 피크(anodic peak)가 동일하게 관찰되었다.

[0115] 그러나 상기 Si@GCS 전극과 비교하였을 때, 각각의 피크 세기(peak intensity)가 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS- 0.5) 전극에서 매우 향상되는 것을 확인하였고, 이는 바인더 층에서의 유리한 이온전도 특성을 통해 향상된 전 기화학적 역학(electrochemical kinetics)과 활물질의 활성화로부터 기인한 것임을 확인하였다. 이러한 장점은 사이클링 시험에서 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극의 가역 용량과 속도 성능을 현저하게 향상시킬 수 있 었다.

[0116] 도 11은 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리 콘 음극에 대하여 (a) 형성 사이클 전, (b) 형성 사이클 후 (@ 0.1C) 및 (c) 100회 사이클 후 (@ 1C)의 나이퀴 스트 플롯 그래프이다. 상기 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)의 높은 프리퀀시(frequency)와 중간 프리퀀시에서 의 반원(semicircles)은 SEI층과 전하 이동(charge transfer) 저항에 해당하고, 낮은 주파수에서의 직선 구간은 리튬이온 전도에 의한 Warburg 저항에 해당되었다.

[0117] 도 12는 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리 콘 음극에 대하여 (a) 형성 사이클 후(@ 0.1 C) 및 (b) 100회 사이클 후(@ 1 C)의 EIS 분석 결과를 나타낸 그래 프이다.

[0118] 도 13은 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리 콘 음극에 대하여 저주파에서의 Warburg 임피던스 그래프이다.

표 1

구분	형성 사이클 후 (@ 0.1 C)		100회 사이클 (@ 1 C)	
	GCS electrode	xPEG-GCS-0.5 electrode	GCS electrode	xPEG-GCS-0.5 electrode
R_{SEI}	7.1 Ω	4.9 Ω	22.2 Ω	7.6 Ω
$R_{charge\ transfer}$	18.7 Ω	10.1 Ω	28.2 Ω	17.7 Ω

[0119]

[0120]

상기 도 11 내지 13과 표 1을 참조하면, 접착성 시험에서 나타난 향상된 구조적 안정성과 일치하게 사이클링 전 순수 전극 상태에서 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 상기 Si@GCS 전극 보다 낮은 저항을 나타내었다.

[0121]

또한 0.1 C의 전류밀도에서 3회의 형성 사이클링 이후 임피던스 결과에서는 상기 Si@GCS 전극이 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극에 비해 높은 주파수와 중간 주파수 영역에서 모두 더 큰 반원을 나타내었으며, 이는 두껍고 비효율적인 SEI층 형성과 높은 전하 이동 저항을 의미하였다. 1 C의 전류밀도에서 100회 사이클 후에도 역시 상기 Si@GCS 전극은 매우 큰 저항 증가율을 보인 반면 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 낮은 저항 증가율을 나타내었다. 이를 통해 자가 치유 능력은 가교 결합된 고분자의 네트워크 구조를 통하여 실리콘의 부피 변화에 따른 전극의 구조적 완전성(structural integrity)을 우수하게 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0122]

또한 상기 도 13의 Warburg 임피던스 결과로부터 계산된 리튬이온전도 상수값은 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극이 $6.67 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 으로 상기 Si@GCS 전극의 $2.04 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 보다 3배 이상 높은 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 상기한 바와 마찬가지로 상기 PEG 고분자 영역을 통해 향상된 xPEG-GCS 하이드로겔을 이용한 고분자 바인더는 자가 복원 고분자 네트워크를 통해 효율적인 리튬이온전도 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0123]

실험예 9: 실리콘 음극의 SEM 및 EDC 맵핑 분석

[0124]

상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔 및 기존 GCS를 고분자 바인더로 사용하여 제조된 실리콘 음극의 형태 변화를 확인하기 위해 SEM을 이용하여 분석하였다. 그 결과는 도 14 내지 16에 나타내었다.

[0125]

도 14는 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(b) 및 기존 GCS(a)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 사이클링 전 전극의 고해상도 SEM 사진이다. 상기 도 14를 참조하면, 상기 Si@GCS 전극(a)과 실시예 3(xPEG-GCS-0.5) 전극의 사이클링 전 고해상도 이미지는 모두 활물질이 균일하게 덮혀 있는 것을 확인하였다.

[0126]

도 15는 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(d~f) 및 기존 GCS(a~c)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극의 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 15를 참조하면, 상기 Si@GCS 전극 및 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 모두 원소들(C, N, O, Si)이 균일하게 배치된 것을 확인하였다. 다만, 상기 Si@GCS 전극에 비해 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극의 경우 훨씬 더 균일한 N, O 원소가 분포된 것을 확인할 수 있었다. 이는 PEG 고분자의 도입과 이민(imine) 결합을 통해 형성된 가교 고분자 네트워크가 더욱 균등한 활물질과 바인더 간의 구조를 형성할 수 있음을 보여주었다.

[0127]

도 16은 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔(d~f) 및 기존 GCS(a~c)를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극에 대하여 100회 사이클 전후 전극 평면도의 SEM 사진이다. 상기 도 16의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 0.5C 전류밀도에서 100회 사이클 후 상기 Si@GCS 전극의 상태와 비교하였을 때, 상기 Si@GCS 전극은 심각한 크랙(cracks)과 지속적인 전해액 부반응에 의해 형성된 두껍고 불균일한 SEI층이 관찰되었다.

[0128]

이와 대조적으로, 상기 도 16의 (d) 내지 (f)에는 상기 실시예 3(Si@xPEG-GCS-0.5) 전극은 미세한 크랙(crack) 외에는 상기 Si@GCS 전극과 거의 유사한 형태(morphology)를 보였으며, 균일하고 안정적인 SEI층이 유지되는 것을 확인하였다. 이를 통해 상기 실시예 3(xPEG-GCS-0.5)를 이용한 고분자 바인더는 반복되는 활물질의 부피 변화로 발생하는 물리적 스트레스를 효과적으로 수용하여 전극의 완전성을 우수하게 유지할 수 있는 바인더로서

적합함을 알 수 있었다.

[0129] **실험예 10: 실리콘 음극의 사이클 성능 분석**

[0130] 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극을 이용하여 방전 용량 제한 사이클 테스트 (discharge capacity-limited cycling test)를 0.5 C 충전과 1 C의 방전 전류밀도에서 수행하여 사이클 성능을 분석하였다. 이때 실리콘 나노입자에 그래파이트를 4:6 및 3:7 중량비로 혼합하여 제조된 각 실리콘/그래파이트(Si-G) 복합 음극을 추가로 비교하였다. 그 결과는 도 17에 나타내었다.

[0131] 실험방법은 0.1 C의 전류밀도에서 한 번의 형성 사이클 이후 1500 mAh/g과 1200 mAh/g의 방전 용량 제한에서 장기간 사이클 수명 안정성(long-term cycle stability)을 평가하였다.

[0132] 도 17은 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 이용한 실리콘 음극(xPEG-GCS-0.5)(a)과 실리콘/그래파이트(xPEG-GCS-0.5 Si-G) 복합 음극(b)에 대하여 0.5C의 충전 및 1C의 방전 전류 밀도에서의 방전 용량 컷오프 사이클 성능을 나타낸 그래프이다. 상기 도 17을 참조하면, 상기 실시예 3(xPEG-GCS-0.5) 전극은 그래파이트의 이론 용량(372 mAh/g) 보다도 매우 높은 각각 750(1500 mAh/g), 1000회 사이클(1200 mAh/g)까지 안정하게 용량을 유지하였다. 또한 충/방전 속도, 방전 용량과 사이클 수 측면에서 모두 실제적인 적용이 가능할 정도의 우수한 성능을 나타내었다.

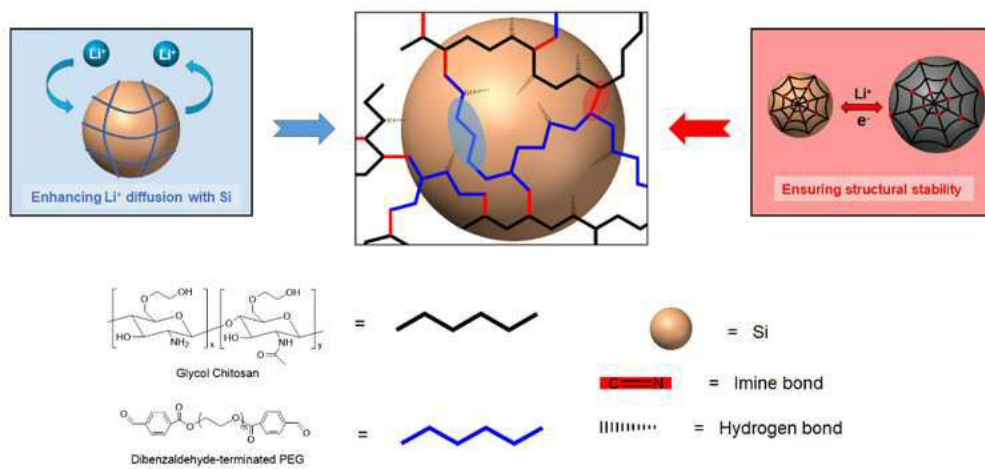
[0133] 상기 xPEG-GCS-0.5 Si-G 음극은 면적 용량(areal capacity), 통상의 전지 공정 과정 및 가격적인 측면을 고려하였을 때, Si 나노입자 보다는 SiNP-graphite(Si-G) 복합체(composites)가 음극 물질(anode materials)로써 상업적으로 활용되고 있어 상기 실시예 3의 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 Si-G 복합 음극용 고분자 바인더로 적용 가능한지를 파악하기 위해 제조하였다. 상기 도 17의 (b)를 참조하면, 상기 xPEG-GCS-0.5 Si-G 음극은 두 가지 조성의 전극이 각각 600 mAh/g과 800 mAh/g의 용량 cut-off 조건에서 모두 500회 사이클까지 사이클 안정성을 나타내었다. 이를 통해 상기 xPEG-GCS-0.5 하이드로겔을 고분자 바인더로 이용한 Si-G 복합체에서도 효과적으로 적용 가능함을 알 수 있었다.

[0134] 이상과 같이, 본 발명에 따른 가교 공중합체는 고성능 실리콘 음극에 적용하기 위한 이온 전도성 및 자가복원 능력을 갖는 고분자 바인더로의 적용이 가능함을 확인하였다. 사익 가교 공중합체는 이민 결합의 가교 구조를 형성하는 동시에 이온 전도성과 자가 복원 특성을 갖는 고분자 네트워크를 형성할 수 있으며, 천연 고분자와 수용성 고분자를 사용하여 친환경인 이점이 있다.

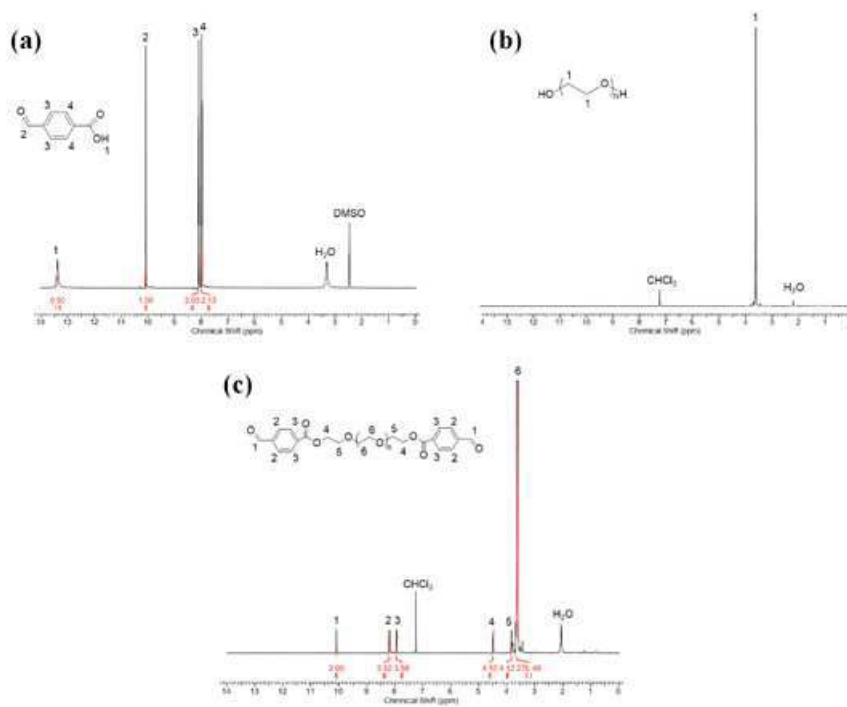
[0135] 특히 상기 실시예 3에서 제조된 xPEG-GCS-0.5를 기반으로 한 실리콘 음극은 82.2%의 높은 초기 쿨롱 효율을 나타내었고, 0.5 C의 전류 밀도에서 150회 사이클 이후 2141 mAh/g을 나타내었으며, 또한 울 성능에서는 3 C의 전류 밀도에서 2716 mAh/g의 안정한 가역 용량(reversible capacity)을 유지하였다. 또한, 1200 mAh/g의 방전 용량 제한 조건의 장기간 사이클 평가에서 1000회까지 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. 이는 고분자 바인더의 구조와 기능성이 전극의 물리적 완전성 유지와 전기화학적 성능들에 중요한 영향을 미치는 것임을 알 수 있었다.

도면

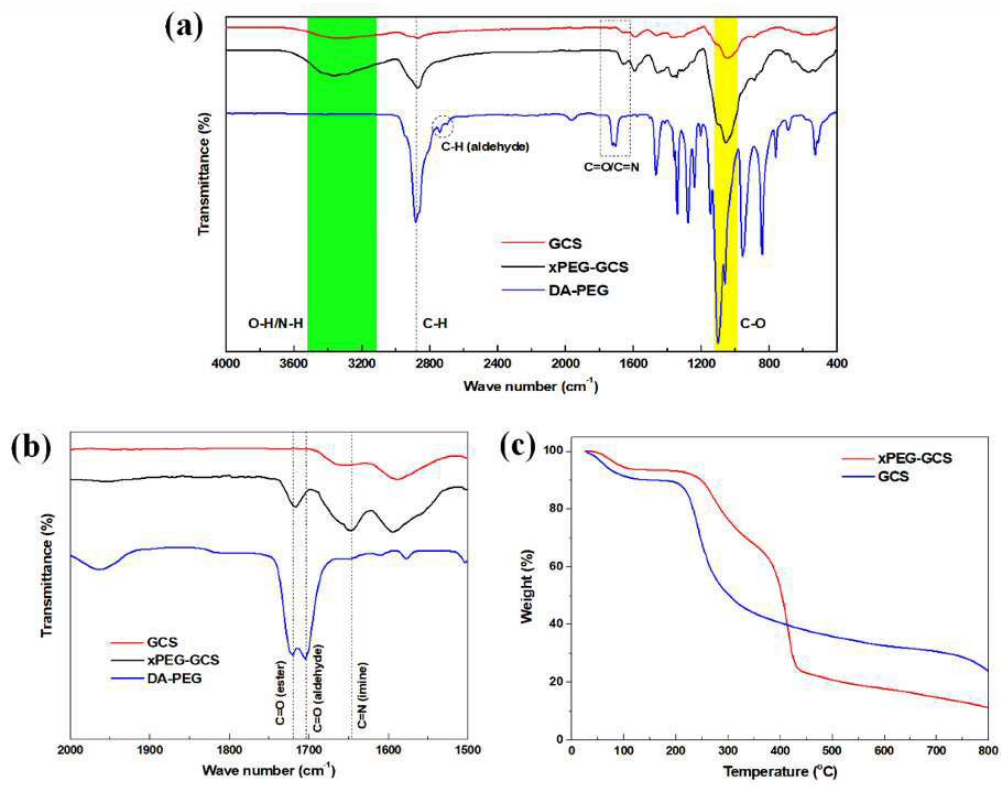
도면1



도면2



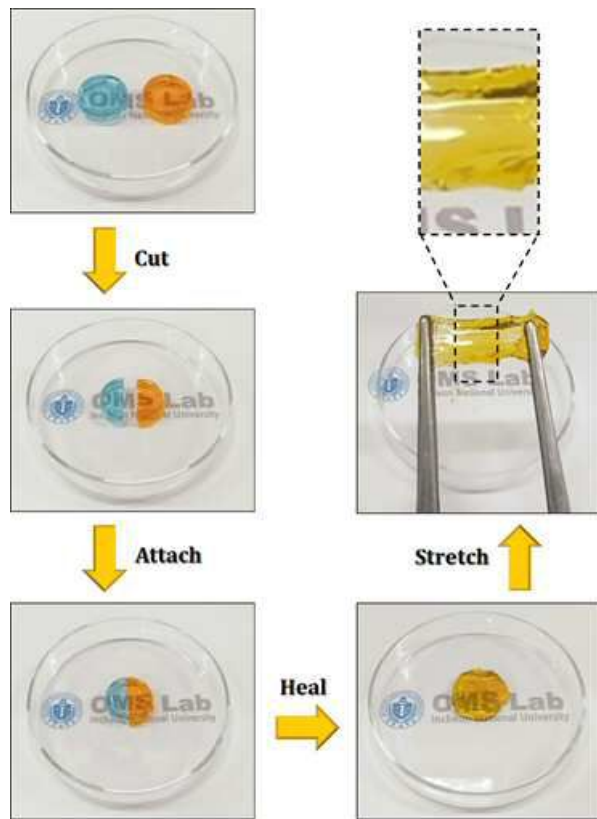
도면3



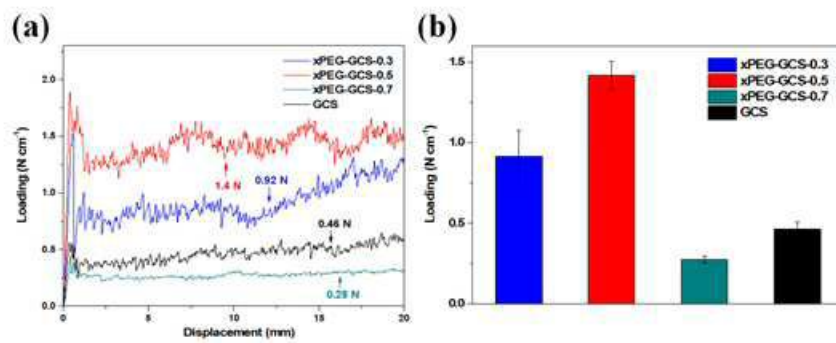
도면4



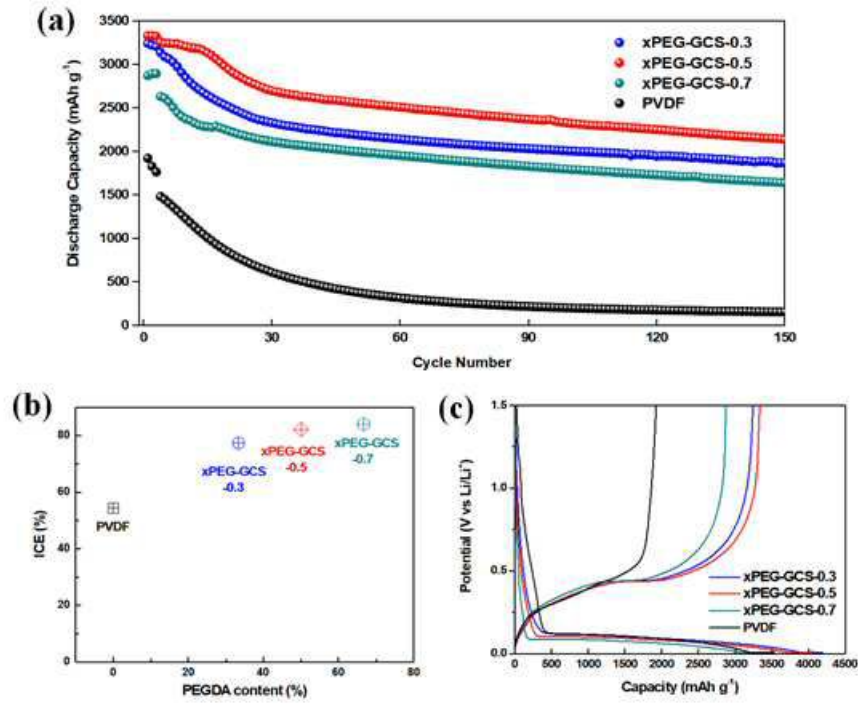
도면5



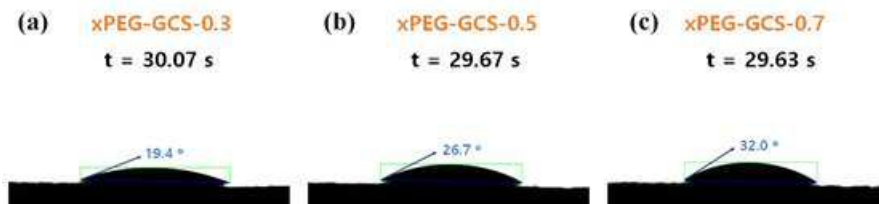
도면6



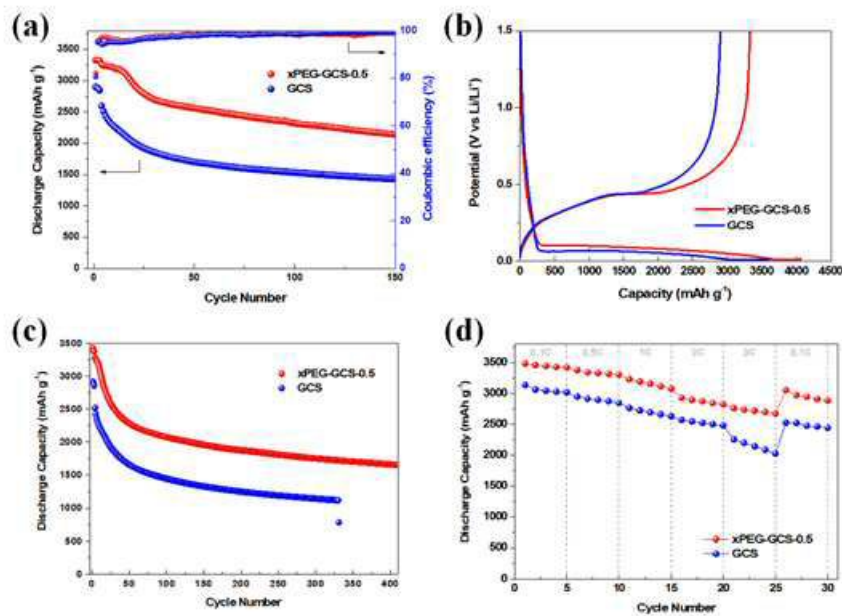
도면7



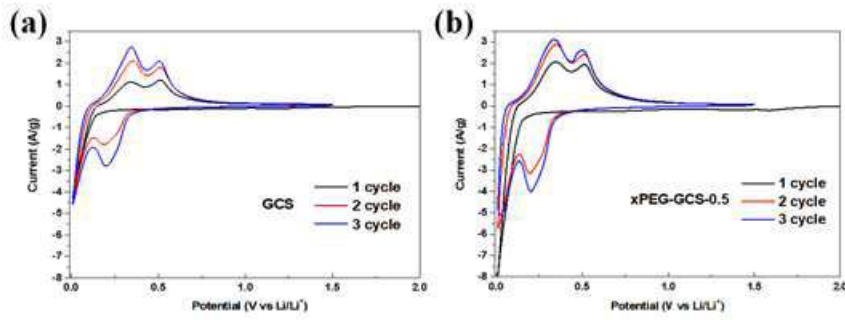
도면8



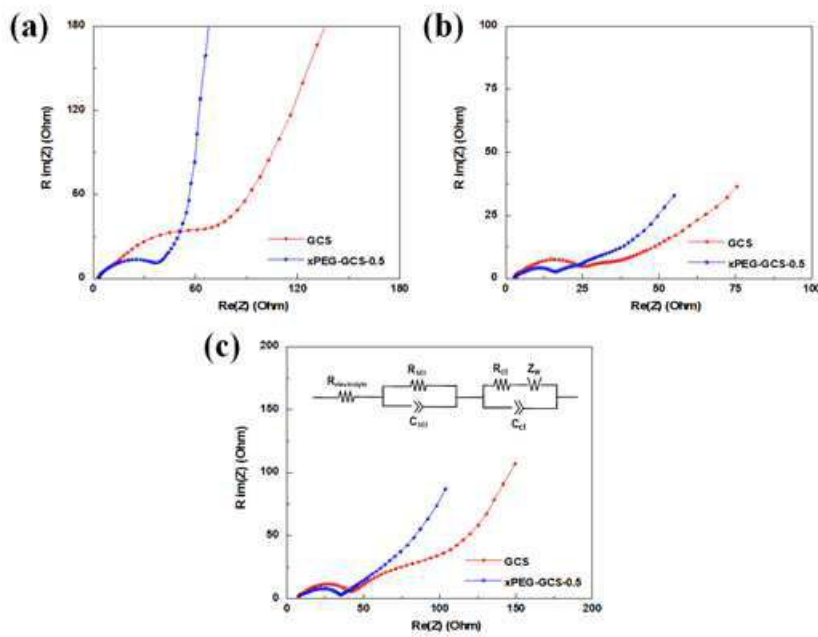
도면9



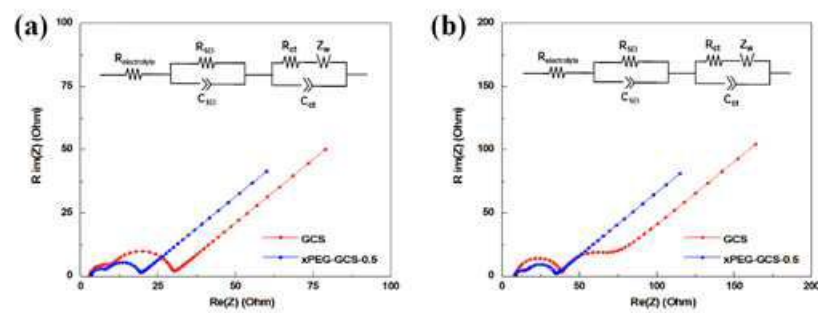
도면10



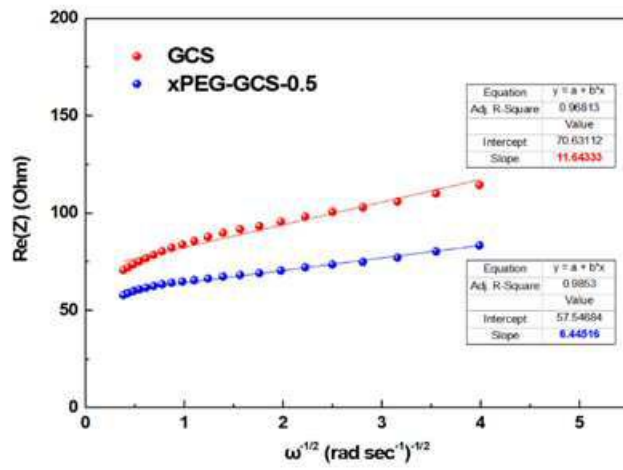
도면11



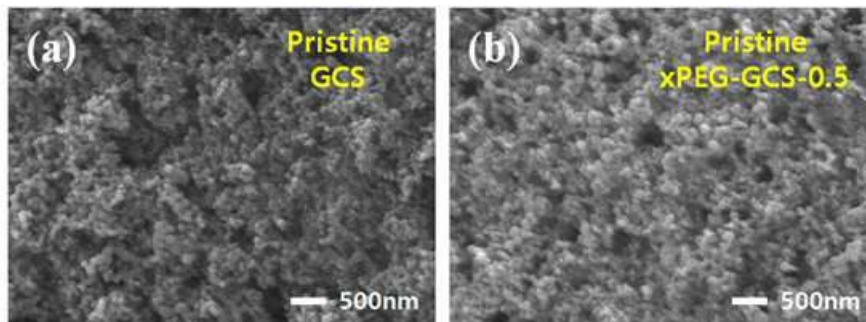
도면12



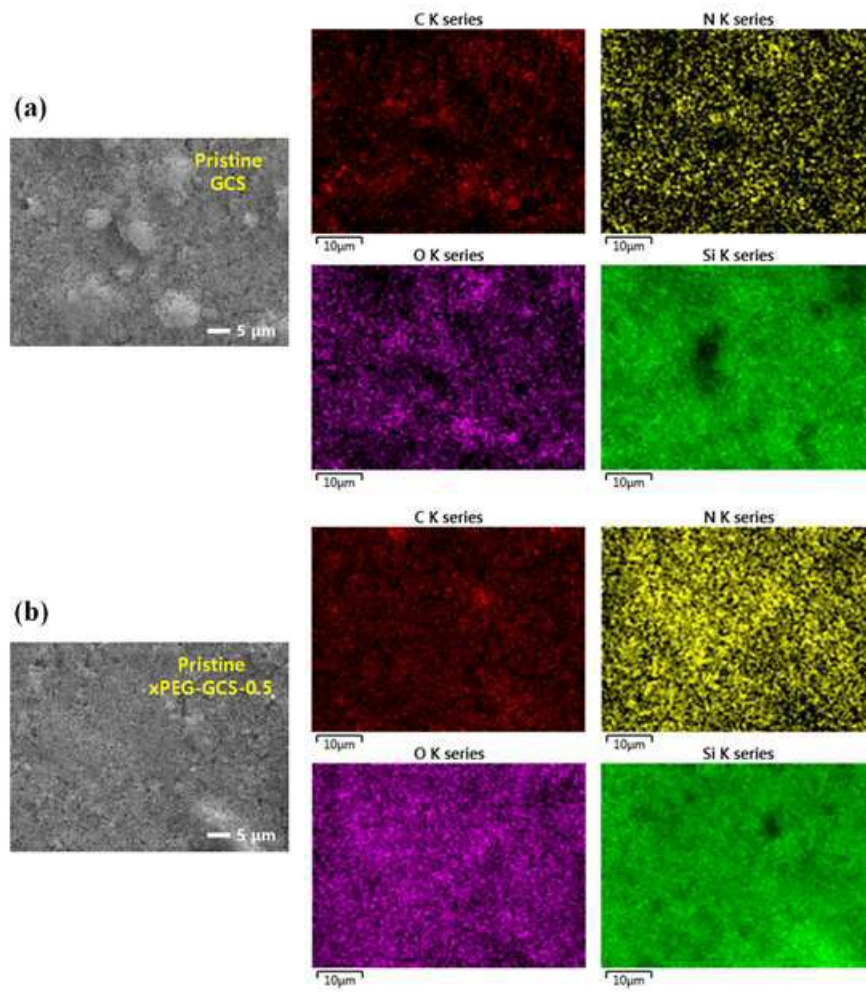
도면13



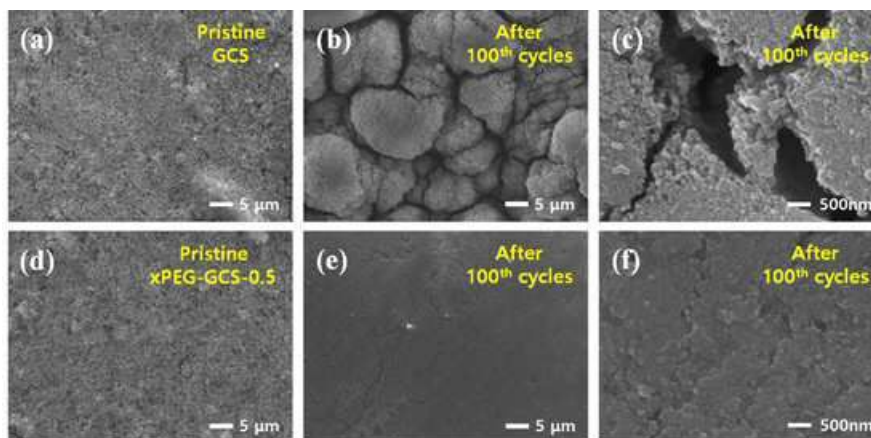
도면14



도면15



도면16



도면17

