

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0017598

(43) 공개일자 2025년02월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08J 3/24 (2006.01) C08F 120/06 (2006.01)

C08F 8/30 (2006.01) C08F 8/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08J 3/246 (2013.01)

C08F 120/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0098542

(22) 출원일자 2023년07월27일

심사청구일자 2023년07월27일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

김태현

인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호

강유미

인천광역시 서구 봉오재3로 11, 406동 2002호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

차준용

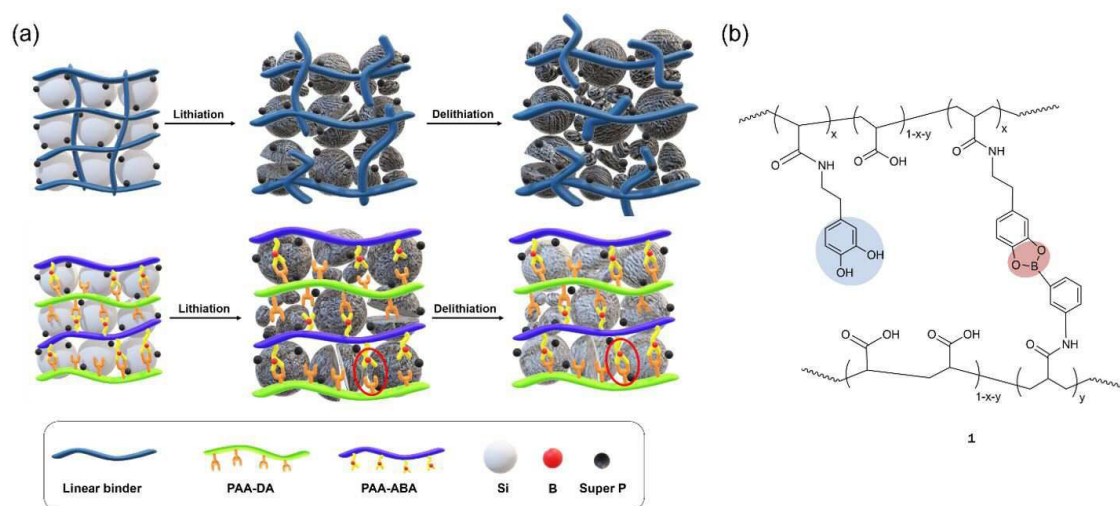
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 우수한 자가 치유 능력을 갖는 가교 공중합체 및 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더

(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 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체를 서로 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제공함으로써, 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시 우수한 자가 치유 능력, 접착성 및 기계적 강도를 가져 실리콘 나노입자의 파괴 팽창을 방지하고, 전극의 탈리 및 구조적 붕괴를 방지할 수 있다. 또한 본 발명의 가교 공중합체는 이온 전도성 및 자가 치유 능력이 우수하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 8/30 (2013.01)
C08F 8/42 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
C08F 2810/20 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

한중혁

인천광역시 남동구 서창남순환로 55, 508동 305호

(72) 발명자

김상욱

서울특별시 강서구 까치산로26길 3-5, 다동 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345366162
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야 대학중점연구소지원사업
연구과제명	기초과학연구소
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및

카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체가 가교 결합된 가교 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 카테콜아민의 다이올과 아미노페닐 보론산 간의 보로닉 에스터(boronic ester) 결합에 의하여 가교 결합된 것을 특징으로 하는 가교 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 1~9:1의 중량 비율로 가교 결합된 것을 특징으로 하는 가교 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,

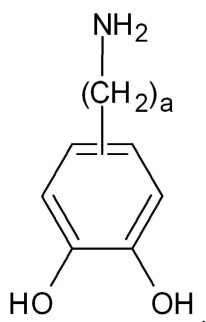
상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자는 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산리튬, 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스나트륨, 스티렌-부타디엔 고무/카르복시메틸 셀룰로오스, 알긴산 및 알긴산 나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 카테콜아민(Catecholamine)은 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체;

[화학식 1]



여기서 a는 1 내지 4의 정수이다.

청구항 6

제1항에 있어서,

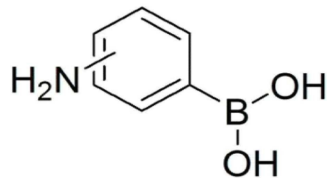
상기 카테콜아민(Catecholamine)은 도파민(dopamine), 도파민퀴논(dopamine-quinone), 알파-메틸도파민(alpha-methyldopamine), 노르에피네프린(norepinephrine), 에피네프린(epinephrine), 알파-메틸 도파(alphamethyldopa), 드록시도파(droxidopa), 및 5-하이드록시도파민(5-Hydroxydopamine)으로 구성된 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 아미노페닐 보론산 접합체는 [화학식 2]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체;

[화학식 2]

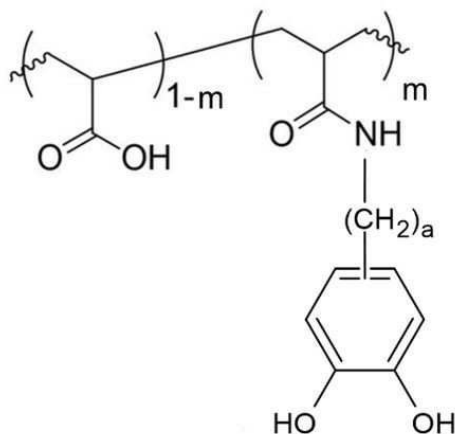


청구항 8

제1항에 있어서,

상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체는 [화학식 3]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체;

[화학식 3]



여기서 a는 1 내지 4의 정수이고,

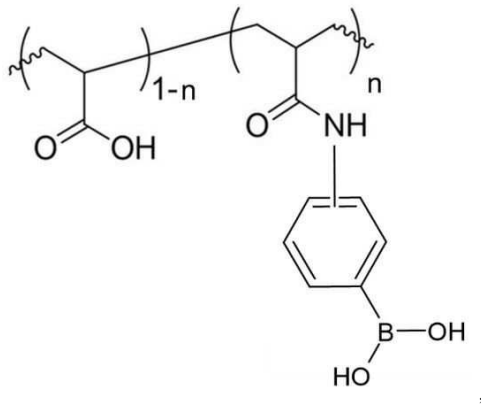
여기서 m은 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이다.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 [화학식 4]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체;

[화학식 4]



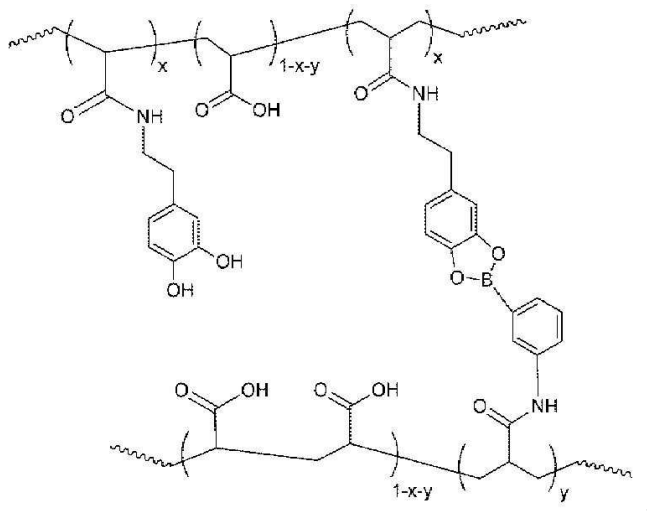
여기서 n은 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 [화학식 5]의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 가교 공중합체;

[화학식 5]



여기서 x 및 y는 몰분율로서 독립적으로 0초과 1미만의 실수이다.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더.

청구항 12

제11항의 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극.

청구항 13

제12항의 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 14

카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체를 제조하는 단계;

카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체를 제조하는 단계 및

상기 제조된 접합체를 가교 결합시키는 단계를 포함하는 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 카테콜아민의 다이올과 아미노페닐 보론산 간의 보로닉 에스터(boronic ester) 결합에 의하여 가교 결합된 것을 특징으로 하는 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 1~9:1의 중량 비율로 가교 결합된 것을 특징으로 하는 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 것으로, 보다 상세하게는 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체를 서로 가교 결합시킨 가교 공중합체를 제공함으로써, 이를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 적용 시 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 이온 전도성 및 자가 치유 능력이 우수하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 배터리(Lithium ion battery, LIB)는 현재 소형 휴대용 기기를 넘어 에너지 저장 장치(ESS)와 전기 자동차(EV) 같은 대형 에너지 장치에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이처럼 고에너지 밀도의 리튬 이온 배터리가 요구됨에 따라 음극용 활물질로서 높은 이론 용량을 구현하는 실리콘 소재의 도입이 필수적이다.

[0003] 리튬 이온 배터리에서 음극은 배터리의 용량을 결정하는 중요한 구성요소이다. 현재 LIB에 통상적으로 사용되는 음극(anode)용 활물질인 graphite는 안정적인 수명 특성(cyclability)을 갖지만 372 mAh g^{-1} 의 낮은 이론 용량(theoretical capacity)으로 인해 대형 에너지 장치의 적용에는 큰 한계를 가지고 있다. 반면 실리콘(Si)의 경우 4200 mAh g^{-1} 의 높은 소재 용량을 가지며, 풍부한 매장량과 함께 낮은 반응 전압(operating potential)으로 인한 안정성 등으로 인해 고용량 에너지 저장 시스템(ESS)에 적합하다. 이에 Si은 리튬 이온 배터리의 유망한 음

극(anode) 활물질소재(active material)로 큰 주목을 받고 있다.

[0004] 그러나 음극용 활물질로서 Si은 Li 이온과의 합금(alloying) 과정을 거치는 충전 과정(charge process)에서 400%의 심각한 부피 변화를 동반하고 이후 방전 과정(discharge process)에서 비가역적인 부피의 변화(volume expansion)로 인해 기존의 Si 구조로의 복구가 어려워져 이에 따른 전극 표면 및 내부의 균열(crack)과 전극의 구조적 붕괴가 발생하게 된다. 이로 인해 전극 내부에서의 전자 및 Li 이온의 이동이 제한되고, 결과적으로 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)과 함께 셀의 급격한 열화가 일어나게 된다. 또한, 전극과 전해액 사이의 불안정한 계면에서 발생하는 반복적인 전해액의 부반응으로 인해 과도한 solid electrolyte interphase(SEI)가 생성된다. 이는 많은 양의 전해액 소모를 초래하게 되며, 궁극적으로 두꺼운 SEI 층의 형성에 따른 SEI의 저항 증가 및 Li 이온의 이동량의 감소에 따른 셀의 용량 감소(capacity decay)의 가속화를 초래하게 된다.

[0005] 한편, 바인더(binder)는 Si계 전극의 구성요소로서 전극 구성에 있어서 낮은 비율을 차지함에도 불구하고, Si과 도전재(conducting agent) 사이를 채워서 전자와 Li 이온의 전달을 도와주는 중요한 역할을 한다. 이를 위해 'Si과 바인더 간'에 또는 '바인더끼리'의 Van der Waals 상호작용, 이온결합, 혹은 수소 결합과 같은 강한 상호작용을 할 수 있는 기능기(functional group)를 가진 고분자가 주로 사용되며, 이러한 바인더의 경우 Si 전극의 충전 및 방전 과정에서 활물질(active material)과 도전재(conducting agent) 및 집전체(current collector) 사이를 단단히 잡아줄 수 있게 되어 전지의 성능 향상에 크게 기여하게 된다.

[0006] 특히, 수용성 고분자 바인더는 전극 제조 시 물을 용매로 사용함에 따라 친환경적인 이점과 발화에 대한 안정성 및 더 나아가 공정 과정에서의 비용의 절감 등의 여러가지 유리한 장점이 있고, 무엇보다도 Si 전극 내부에서 Si과의 수소 결합이 가능해 해당 바인더로 제조된 Si 전극의 접착력(adhesion property)과 기계적 물성(mechanical property) 및 전기 화학적 성능(electrochemical performance)의 향상시킬 수 있다. Poly(acrylic acid)(PAA), poly(vinyl alcohol)(PVA), poly(acryl amide)(PAM) 와 함께 polysaccharide types의 carboxymethyl cellulose(CMC), sodium alginate(SA), glycol chitosan(GCS), guar gum(GG), xanthan gum(XG), carrageenan(CGN) 등이 대표적인 수용성 바인더로 사용되고 있으며, 이러한 바인더를 사용하는 경우 LIB의 양극 및 음극용 바인더로써 널리 사용되는 poly(vinylidene fluoride)(PVdF)를 사용한 Si 전극에 비해서 보다 안정적이고 향상된 셀 수명 특성(improved cycle stability)을 나타내는 것으로 알려져 있다.

[0007] 이온 전도도나 전기 전도도 등의 추가적인 기능을 부여하거나 또는 가교제의 도입과 같은 개질화(functionalization)를 통해 바인더 자체의 물성을 개선하여 전체적인 전기화학적 특성과 셀 성능을 더욱 향상시키기 위한 다양한 연구들 또한 활발하게 시도되어 왔다.

[0008] 최근 자가 치유 능력(self-healing property)을 갖는 가교형 고분자를 Si 음극용 바인더로 사용하는 연구가 특히 주목받고 있다. 즉, self-healing 고분자 바인더를 활용해 가교형 구조를 유도하는 바인더로 제작한 Si 전극의 경우 앞서 언급한 분자간 상호작용을 통해 고분자 사이에 3차원 네트워크를 형성하고 이를 통해 해당 전극의 기계적인 특성과 함께 전기 화학적 성능의 개선을 얻을 수 있다. 뿐만 아니라, Si의 충전 및 방전 과정에서 발생하는 비가역적인 부피 팽창(volume expansion)으로 인한 기계적 손상을 전극 내부에서 고분자가 스스로 복원 및 재배열을 함으로써 3차원 네트워크를 재형성하게 되고 이를 통해 Si 소재가 가지는 한계인 성능 감소를 억제하고, 전기 화학적 성능과 전극의 장기 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 게다가, 초기 안정적인 SEI의 형성에 따른 전하 및 전해액의 손실을 감소시켜 전극의 초기 용량 또한 높일 수 있다. 이미 Si 바인더로서 잠재력이 입증된 다양한 동적 자가 치유로는 imine bonding, disulfide bonding, Diels-Alder 반응, hydrogen bonding, carbon-carbon radical bond과 boronic ester bond 같은 가역적인 결합 또는 상호작용이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1190364호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 간단한 합성 과정을 통해 접착력 향상에 큰 기여를 할 수 있는 도파민의 도입과 함께 동적인

(dynamic) 보론산 에스터(boronic ester) 결합 및 교환 반응을 통해 자가 복원성을 함께 갖는 PAA 기반의 고분자를 개발하여 이를 Si 음극용 바인더로 활용하고자 하는 것이다(도 1).

[0011] 보론산 에스터(boronic ester) 결합의 경우 한 분자의 boronic acid unit이 다른 분자의 diol unit 와 결합하여 5각 고리 보론산 에스터(boronic ester) 결합을 형성할 수 있다. 이 결합은 쉽게 분해될 수 있으며, 이는 다시 원래와는 다른 boronic acid-diol 분자 간의 결합을 통한 boronic ester를 형성하는 교환 반응이 가역적으로 일어날 수 있다. Boronic ester의 이러한 가역적인 결합 및 교환 반응은 특별한 외부의 도움 없이도 반응이 손쉽게 일어나고, 상온에서도 별다른 부반응(side reaction) 없이 반응이 일어날 수 있다는 장점을 갖고 있다.

[0012] 한편, 도파민은 극성 카테콜(catechol) 그룹의 도입으로 인해 Si 에 대한 접착력을 향상시켜 바인더와 Si 입자 사이의 개선된 계면 상호작용 뿐만 아니라 슬러리와 구리 집전체 사이의 강한 결속을 가능하게 하는 것으로 알려져 있다.

[0013] 우리는 이처럼 우수한 접착 특성과 더불어 상온에서 가역적인 분해 및 결합이 가능해 물리적 손상 후 특별한 처리 없이도 구조의 재배열을 통한 자가 복원이 가능한 보론산 에스터 와 함께 추가적으로 도파민이 그래프트된 PAA기반의 가교형 수계(aqueous) 고분자(crosslinked PAA-grafted boronic ester and dopamine, xPAA-B-DA 1)를 개발한 후 이를 Si 음극용 바인더로 활용하고자 하였다(도 1). 해당 고분자의 경우 3차원 가교 네트워크(3D network)의 형성을 통해 PAA와 같은 일반적인 선형 고분자를 사용했을 때 발생할 수 있는 Si 전극의 과도한 부피 팽창에 따른 불안정한 전극 구조의 안정성을 개선할 수 있고, 보론산 에스터 결합의 재배열에 의한 자가 복원 효과로 인해 전극 구조의 무너짐을 스스로 회복하여 Si 전극의 급격한 전기 화학적 성능의 열화를 극복할 수 있을 것으로 기대한다. 또한 가교 구조의 형성 이후에도 보론산 에스터 결합을 하지 않고 남아있는 dopamine group으로 인해 더욱 우수한 기계적인 특성을 가질 수 있을 것으로 기대하며 이에 따라 얻어진 Si 전극의 경우 우수한 전기 화학적 cell 성능을 기대할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명의 일실시예에 따르면, 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체가 가교 결합된 가교 공중합체를 제공한다.

[0015] 여기서 접합체란 카테콜아민 접합체 또는 아미노페닐 보론산이 카르복실레이트기를 포함하는 고분자에 그래프트화된 것을 의미한다.

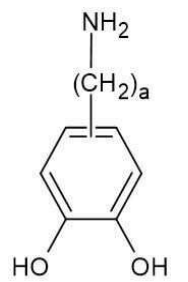
[0016] 상기 가교 공중합체는 카테콜아민의 다이올과 아미노페닐 보론산 간의 보로닉 에스터(boronic ester) 결합에 의하여 가교 결합된 것을 특징으로 한다.

[0017] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 1:1 ~ 9:1의 중량 비율로 가교 결합된 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자는 폴리아크릴산, 폴리아크릴산리튬, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴산리튬, 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시메틸 셀룰로오스나트륨, 스티렌-부타디엔 고무/카르복시메틸 셀룰로오스, 알긴산 및 알긴산 나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 폴리아크릴산이다.

[0019] 상기 카테콜아민(Catecholamine)은 [화학식 1]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다;

[0020] [화학식 1]



[0021] ,

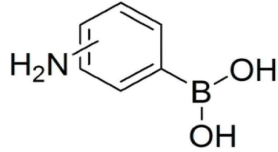
[0022] 여기서 a는 1 내지 4의 정수이다.

[0023] 상기 카테콜아민(Catecholamine)은 도파민(dopamine), 도파민퀴논(dopamine-quinone), 알파-메틸도파민(alpha-

methyldopamine), 노르에피네프린(norepinephrine), 에피네프린(epinephrine), 알파-메틸 도파(alphamethyldopa), 드록시도파(droxidopa), 및 5-하이드록시도파민(5-Hydroxydopamine)으로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 바람직하게는 도파민이다.

[0024] 상기 아미노페닐 보론산 접합체는 [화학식 2]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다;

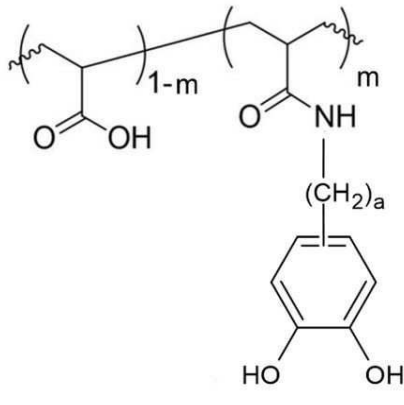
[0025] [화학식 2]



[0026]

[0027] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체는 [화학식 3]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.;

[0028] [화학식 3]

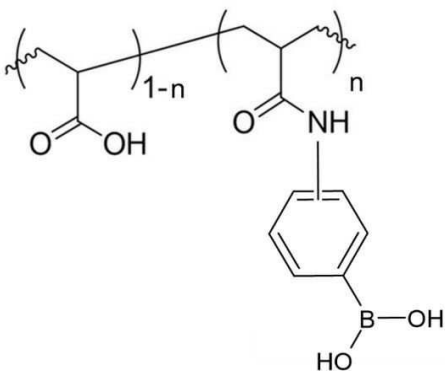


[0029]

[0030] 여기서 a는 1 내지 4의 정수이고, 여기서 m은 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이다.

[0031] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 [화학식 4]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다;

[0032] [화학식 4]

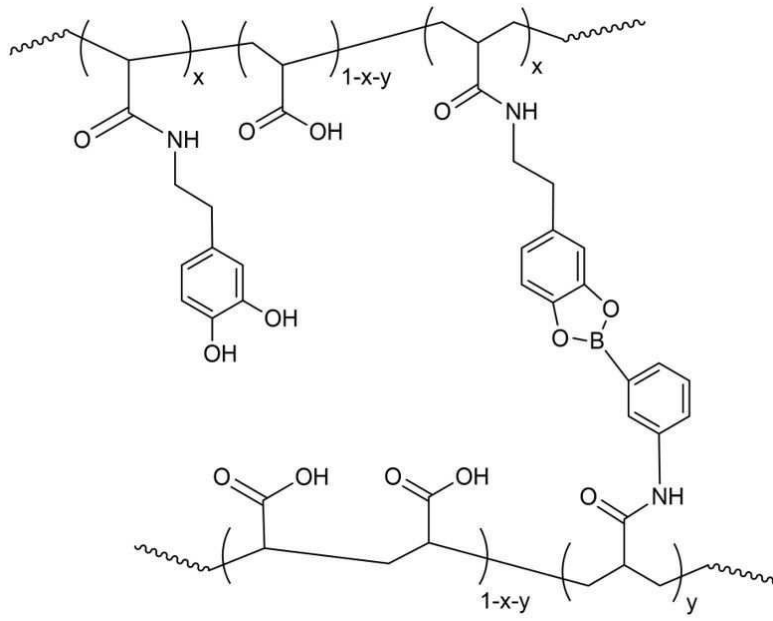


[0033]

[0034] 여기서 n은 몰분율로서 0초과 1미만의 실수이다.

[0035] 상기 가교 공중합체는 [화학식 5]의 구조를 갖는 것을 특징으로 한다;

[0036] [화학식 5]



[0037]

[0038] 여기서 x 및 y 는 몰분율로서 독립적으로 0초과 1미만의 실수이다.

[0039] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더를 제공한다.

[0040] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 제11항의 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0041] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전을 제공한다.

[0042] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체를 제조하는 단계; 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체를 제조하는 단계 및 상기 제조된 접합체를 가교 결합시키는 단계를 포함하는 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0043] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체를 제조하는 단계는 카르복실레이트기를 포함하는 고분자 용액에 상기 카테콜아민을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 여기에 EDC가 추가로 첨가될 수 있으며, 상기 용액의 pH는 5.0 ~ 6.0일 수 있으며, 바람직하게는 pH 5.5이다. 상기 카테콜아민이 첨가된 고분자 용액은 실온에서 8 ~ 16시간 동안 교반한다. 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자 용액에 상기 카테콜아민을 첨가하는 단계 이후에 반응물을 동결건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0044] 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체를 제조하는 단계는 카르복실레이트기를 포함하는 고분자 용액에 상기 아미노페닐 보론산을 첨가하는 단계를 포함할 수 있다. 여기에 EDC가 추가로 첨가될 수 있다. 상기 아미노페닐 보론산이 첨가된 고분자 용액은 실온에서 8 ~ 16시간 동안 교반한다. 상기 카르복실레이트기를 포함하는 고분자 용액에 상기 아미노페닐 보론산을 첨가하는 단계 이후에 반응물을 진공 오븐에서 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0045] 상기 제조방법에 의하여 제조된 가교 공중합체는 카테콜아민의 다이올과 아미노페닐 보론산 간의 보로닉 에스터(boronic ester) 결합에 의하여 가교 결합된 것을 특징으로 한다.

[0046] 상기 제조된 접합체를 가교 결합시키는 단계에서 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-카테콜아민 접합체 및 카르복실레이트기를 포함하는 고분자-아미노페닐 보론산 접합체는 1:1 ~ 9:1의 중량 비율로 가교 결합될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0047] 상기 제조방법에 의하여 제조된 가교 공중합체는 상기 언급한 가교 공중합체의 기술적 특징을 모두 포함하며 중복 기재를 피하기 위하여 기술적 특징에 대한 자세한 설명은 생략한다.

발명의 효과

[0048] 본 발명에서는 가역적인(reversible) 보론 산 에스터 결합 반응을 이용한 자가 복원(self-healing) 성능과 더불어 극성 카테콜 그룹을 포함하는 도파민의 도입으로 높은 기계적 특성(mechanical property)을 가지는 poly(acrylic acid)(PAA) 기반의 수계(aqueous) 보론산 에스터와 도파민이 접목된 가교 폴리(아크릴

산)(crosslinked poly(acrylic acid) grafted with boronic ester and dopamine, xPAA-B-DA)을 새로운 실리콘 음극(anode)용 바인더로 개발하였다. xPAA-B-DA를 바인더로 활용한 실리콘 전극(Si@xPAA-B-DA)은 보론산 에스터 결합을 통한 3차원 가교 네트워크의 형성과 높은 접착 특성으로 인해 dopamine이 PAA에 그래프트화된(PAA-grafted dopamine, PAA-DA), 3-aminophenyl boronic acid가 그래프트화된(PAA-grafted 3-aminophenyl boronic acid, PAA-ABA, **3**), poly(acrylic acid)(PAA)와 같은 선형 구조를 갖는 고분자 바인더 기반의 실리콘 전극(Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA)에 비해 보다 우수한 접착력(adhesion)과 향상된 기계적 특성을 보였으며, 이로 인해 실리콘의 부피 팽창에 의한 전극의 구조를 보다 안정적으로 유지하였다. 특히, Si@xPAA-B-DA는 100% 가교 반응을 유도하지 않고 의도적으로 남긴 도파민과 self-healable 특성을 갖는 보론산 에스터(boronic ester) 결합의 시너지 효과로 보론산 에스터 결합만이 도입된 crosslinked poly(acrylic acid) grafted with boronic ester(xPAA-B)로 제작한 Si 전극인 Si@xPAA-B 보다 우수한 접착력 및 전기화학적 성능을 나타내었다.

[0049]

0.5 C의 충전 및 방전 속도(charge-discharge rate)(혹은 전류 밀도 조건(current density, $1C = 4200 \text{ mAh g}^{-1}$)) 하에서 74.91%의 초기 쿨롱 효율(initial coulombic efficiency, ICE)를 보여주었으며, 350 사이클 이후에도 $1755.41 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 용량과 53.66%의 용량 유지율(capacity retention)을 보여주었다. 더 나아가 1C의 빠른 충전 및 방전(charge-discharge rate) 속도에서도 Si@xPAA-B-DA는 200사이클 이후에도 $1674.34 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량과 63.02%의 우수한 용량 유지율(capacity retention)을 보여주었다.

도면의 간단한 설명

[0050]

도 1은 (a) 리튬화 및 탈리튬화 동안 Si 양극에 대한 선형 폴리머 바인더 및 자가 치유 가능한 3D 네트워크 폴리머 바인더의 예시, (b) xPAA-B-DA의 구조를 도시한다.

도 2는 (a) PAA-그래프트된 도파민(PAA-DA) 및 (b) PAA-그래프트된 3-아미노페닐 보론산(PAA-ABA)에 대한 합성 경로이다.

도 3은 (a) PAA-DA 및 (b) PAA-ABA의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼 결과이다.

도 4는 (a) FT-IR 스펙트럼 및 (b) PAA-DA, PAA-ABA, PAA 및 xPAA-B-DA의 TGA 분석 결과이다.

도 5는 실온에서 xPAA-B-DA 하이드로겔의 자가 치유 테스트 결과이다.

도 6은 다양한 결합제(Si@xPAA-B-DA, Si@xPAA-B, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA 및 Si@PAA)의 접착 강도 측정결과이다; (a) 힘-변위 곡선 및 (b) 평균 접착력 그래프.

도 7은 Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA 및 Si@PAA의 기계적 특성을 나타낸다: (a) 나노인덴테이션 하중-깊이 곡선 (b) 경도(GPa) (c) 모듈러스(GPa).

도 8은 Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA 및 Si@PAA의 폴딩 테스트 결과이다.

도 9는 xPAA-B-DA, xPAA-B, PAA-DA, PAA-ABA, PAA를 사용한 Si 음극의 전기화학적 성능 테스트 결과이다; (a) 첫 번째 형성 주기의 전압 프로파일, (b) 350 사이클 동안 0.5 C의 전류 밀도에서의 사이클 성능, (c) 0.1-5C 범위의 다양한 전류 밀도에서의 속도 성능 및 (d) 200 사이클 동안 1C의 전류 밀도에서의 사이클 성능.

도 10은 xPAA-B-DA, PAA-DA, PAA-ABA 및 PAA를 사용한 Si 음극의 전기화학적 성능 테스트 결과이다; (a) 100주기의 전압 분포, (b) 300주기의 전압 분포, (c) 500주기의 전압 분포.

도 11은 Si 음극의 전기화학적 분석 결과이다; (a) Si@xPAA-B-DA, (b) Si@PAA-DA, (c) Si@PAA-ABA 및 (d) 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 Si@PAA의 순환 전압 전류 곡선.

도 12는 다양한 주기 수에서 (a) Si@xPAA-B-DA (b) Si@PAA-DA (c) Si@PAA-ABA 및 (d) Si@PAA의 차동 탈리화 용량(dQ/dV) 플롯을 도시한다.

도 13은 다양한 주기 수에서 (a) Si@xPAA-B-DA (b) Si@PAA-DA (c) Si@PAA-ABA 및 (d) Si@PAA의 차동 리튬화 용량(dQ/dV) 플롯을 도시한다.

도 14는 1C의 전류 밀도에서 1번째, 50번째 및 100번째 사이클 후 (a) Si@xPAA-B-DA, (b) Si@PAA-DA, (c) Si@PAA-ABA 및 (d) Si@PAA의 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS) 결과이다.

도 15는 (a) Si@xPAA-B-DA (b) Si@PAA-DA (c) Si@PAA-ABA 및 (d) Si@PAA의 형성 주기 이전 및 형성 주기 이후

의 전기화학적 임피던스 스펙트럼(EIS) 결과이다.

도 16은 EIS(Electrochemical Impedance Spectra)의 등가 회로도이다.

도 17은 EIS Warburg의 리튬 확산 계수이다; Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA.

도 18은 Si@xPAA-B-DA의 전기화학적 안정성 테스트 결과이다; (a) LSV(linear sweep voltammetry) (b) 0.1 mV s⁻¹의 스캔 속도에서 바인더와 슈퍼 P 전극의 순환 전압 전류 곡선.

도 19는 Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA의 전해질 흡수 측정 결과이다; (a) 전해액을 이용한 점 측각 측정 실험 (b) Si 전극을 전해액에 1시간 침지하여 측정한 전해액 흡수량.

도 20은 0.1-1.0 mV s⁻¹의 다른 스캔 속도에서 (a) Si@xPAA-B-DA (b) Si@PAA-DA (c) Si@PAA-ABA 및 (d) Si@PAA의 CV 스캔 속도를 나타낸다.

도 21은 (a) pristine Si@xPAA-B-DA 및 (b) Si@PAA-B-DA의 200주기 후 EDS 매핑 이미지를 도시한다.

도 22는 Si 전극의 SEM 표면 이미지이다; (a-d) Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA의 초기 상태, (a'-d') Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA의 200 사이클 후.

도 23은 Si 양극의 SEM 단면 이미지이다; 초기 상태와 20주기 후 (a,b) xPAA-B-DA, (c,d) PAA-DA, (e,f) PAA-ABA 및 (g,h) PAA.

도 24는 Si 양극의 C1s 및 F1s 고해상도 XPS 스펙트럼 결과이다; (a, b) 원래의 Si@xPAA-B-DA (e, f) 원래의 PAA (c-d) Si@xPAA-B-DA 및 (g,h) 20주기 후의 Si@PAA.

도 25는 0.5C에서 실리콘 전극 및 실리콘-흑연 복합 전극의 용량 차단 사이클 테스트 결과이다; (a) Si@xPAA-B-DA의 700mAh g⁻¹ 컷오프, (b) Si@xPAA-B-DA의 1500mAh g⁻¹ 컷오프.

도 26은 100주기 동안 0.5C의 전류 밀도에서 350-Si@xPAA-B-DA, 350-Si@PAA-DA, 350-Si@PAA-ABA 및 350-Si@PAA의 전기화학적 성능을 나타낸다.

도 27은 Si@xPAA-B-DA의 특정 용량과 다른 수성 폴리머 바인더를 사용하는 Si 양극의 보고된 전기화학적 성능 비교 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하 본 발명에 대하여 구체적으로 상세히 설명하고자 한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 따로 정의하지 않는 경우 해당 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 일반적으로 이해하는 내용으로 해석되어야 할 것이다.

[0052] 본 명세서의 도면 및 실시예는 통상의 기술자가 본 발명을 쉽게 이해하고 실시하기 위한 것으로 도면 및 실시예에서 발명의 요지를 흐릴 수 있는 내용은 생략될 수 있으며, 본 발명이 도면 및 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0054] <실시예>

[0055] 1. PAA-DA의 합성

[0056] PAA-DA는 이전 연구에 따라 다음과 같이 준비되었다: PAA(0.5g)를 증류수(50mL)에 첨가한 후 EDC(0.26g, 1.39mmol) 및 도파민(0.13g, 0.69mmol)을 PAA 용액에 천천히 첨가하였다. 반응 용액은 1M HCl 및 1M NaOH를 사용하여 반응 동안 pH 5.5를 유지하면서 실온에서 12시간 동안 교반하였다. pH 5.0, 10 mM NaCl 용액 48시간, 증류수 6시간 투석으로 반응물 정제 후 동결건조하여 최종 생성물(갈색)을 얻었다. PAA-DA(0.4g, 수율 80%) 생성물을 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ / ppm 1.4-1.8 (26H, Br signal, 14xCH₂), 2.3 (13H, Br signal, 14xCOCH), 2.8 (2H, s, ArCH₂), 3.2 (2H, m, multiplet containing t, CONHCH₂), 6.5-7.0 (3H, multiplet, ArH).

[0058] 2. PAA-ABA의 합성

[0059] PAA(1g)를 증류수(100mL)에 넣고 EDC(0.55g, 1.39mmol)와 3-아미노페닐보론산(0.3g, 1.33mmol)를 천천히 PAA 용액에 넣었다. 반응 용액을 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응물을 54시간 동안 증류수에서 투석하여 정제한 후, 최종 생성물(백색)은 응축으로부터 얻어졌고 60℃, 5시간 진공 오븐에서 건조되었다. PAA-ABA(0.81g, 수율 81%) 생성물을 얻었다. ¹H NMR (400 MHz, D₂O): δ / ppm 1.0 (s, NH), 1.4-1.8 (26H, Br signal, 14xCH₂), 2.8 (s, Br signal, 2xB-OH), 6.5-7.0 (4H, multiplet, ArH)

[0061] 3. 바인더 용액의 준비

[0062] 미리 준비한 PAA-DA와 PAA-ABA를 증류수에 9:1wt%의 비율로 혼합하여 xPAA-B-DA 바인더 용액을 준비했다.

[0064] 4. 전극 제작

[0065] 고분자 결합체는 먼저 탈이온수(DI)에 용해되었다. 용액을 녹인 후 실리콘 나노입자(SiNP)와 Super P를 6:2:2 SiNP:Super P:고분자 바인더 질량비로 분산시켰다. 모든 Si 전극 슬러리는 실온에서 제조되었다. 복합 슬러리는 0.5~0.6 mg cm⁻²의 질량 부하로 닥터 블레이드 기술을 사용하여 구리 호일에 캐스트되었다. 패킹 밀도를 개선하기 위해 롤 압착하기 전에 전극을 오븐에서 80℃에서 30분 동안 가열하여 전극을 건조시켰다. 셀을 조립하기 전에 12 Φ-크기 전극을 진공 하에 120℃에서 3시간 동안 건조하여 잔류 증류수를 제거했다.

[0067] <실험 결과>

[0068] 1. PAA-접합된 도파민(PAA-DA) 및 PAA-접합된 3-아미노페닐 보론산(PAA-ABA)의 합성 및 특성화

[0069] (1) PAA-DA 및 PAA-ABA의 합성

[0070] 보론산(boronic acid)과 도파민의 다이올(diol)간의 동적인(dynamic) 보로닉 에스터(boronic ester)의 형성 반응과 분해 반응을 통해 자가-치유가능한 공중합체(xPAA-B-DA)를 만들고자 하였으며, 이를 위해 우선 두가지 전구체 고분자들이 합성되었다(도 2).

[0071] 즉, PAA에 도파민이 그래프트화된 PAA-DA(PAA-grafted dopamine) 및 PAA에 3-아미노페닐 보론산이 그래프트화된 PAA-ABA(PAA-grafted 3-aminophenyl boronic acid)가 각각 PAA와 도파민(도 2a) 및 PAA와 3-아미노페닐 보론산(도 2b)에 3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide(EDC)을 사용한 간단한 에스테르화(esterification) 반응을 이용해 합성되었다.

[0073] (2) PAA-DA 및 PAA-ABA의 구조 확인

[0074] 얻어진 두 전구체 고분자, 즉 PAA-DA 와 PAA-ABA의 구조는 ¹H NMR 및 FT-IR 을 이용한 분광법(spectroscopic method)을 이용해 확인하였다(도 3 및 4). 그 결과 두 전구체 고분자 모두 1.5~2.5 ppm에서 PAA로부터 기인하는 peaks 들을 확인할 수 있었으며, 도파민과 3- 아미노페닐 보론산의 도입으로 방향족의 프로톤 피크(proton peaks)들이 6.7~7.0 ppm에서 나타났다(도 3).

[0075] 또한, PAA-DA(PAA-grafted dopamine)와 PAA-ABA(PAA-grafted 3-aminophenyl boronic acid)에서 PAA에 접합된(grafting) 도파민과 3- 아미노페닐 보론산의 비율은 PAA peaks(at 1.5~2.5 ppm) 대비 방향족의 피크의 상대적인 적분비(relative integral ratio)를 통해 확인하였다. 그 결과, DA 와 ABA의 함량이 주쇄인 PAA를 기준으로 약 4mol% 정도 도입된 것을 확인하였다.

[0076] FT-IR을 이용한 비교 분광법(comparative spectroscopic analysis)을 이용해 합성된 PAA-DA 및 PAA-ABA의 구조를 추가적으로 확인하였다(도 4a 및 b). 우선, PAA는 약 3000 cm⁻¹에서 3400 cm⁻¹에 이르는 넓은 영역에 걸쳐서 카르복시산기(-COOH)에서 기인되는 넓은(broad) O-H stretching peak와 함께 카보닐기(-C=O, at 1710 cm⁻¹)에 기인하는 피크가 관찰되었다. 반면, PAA-DA와 PAA-ABA에서는 PAA에서 관찰할 수 없었던 방향족 C-H stretching peak가 1600 cm⁻¹ 에서 확인되었으며, 카보닐기(-C=O, at 1710 cm⁻¹)에 기인하는 피크가 기존의 PAA 대비 감소하

는 것을 관찰할 수 있다. 특히, PAA-DA의 경우, 도파민의 아민으로부터 기인하는 피크($2800\sim3000\text{ cm}^{-1}$)와 카테콜기의 다이올 피크($2900\sim3300\text{ cm}^{-1}$)를 확인하였으며, PAA-ABA의 경우 B-O-C bond(at 1290 cm^{-1}), O-B-O bond(at 665 cm^{-1}) 피크가 나타나는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 PAA-DA 및 PAA-ABA가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0078] (3) xPAA-B-DA의 구조 확인

[0079] 더 나아가서 PAA-DA 및 PAA-ABA 두 분자를 9:1로 혼합한 후 얻은 생성물 즉, xPAA-B-DA(crosslinked PAA-grafted boronic ester and dopamine)의 IR 스펙트럼을 분석하였다. 그 결과 B-O-C(at 1290 cm^{-1}) 및 O-B-O(at 665 cm^{-1})의 결합에 의한 피크들을 확인함으로써 보론산 에스터(boronic ester) 결합이 생성된 것을 확인하였다(도 4a). 또한, xPAA-B-DA의 IR spectrum의 경우 방향족 피크 1600 cm^{-1} 의 intensity가 전구체 고분자인 PAA-DA와 PAA-ABA에 비하여 증가하였으며, 추가적으로 도파민에 기인하는 아민 피크($2900\sim3000\text{ cm}^{-1}$)가 두 고분자를 혼합한 이후에도 여전히 존재하는 것을 통해서 두 전구체 고분자 PAA-DA와 PAA-ABA가 반응하는 것을 확인하였다.

[0081] (4) 열 중량 분석

[0082] 합성된 두 전구체 고분자들(PAA-DA 및 PAA-ABA)과 함께 이 두 고분자들을 9:1로 혼합한 고분자 xPAA-B-DA의 열적 분해 거동을 열 중량 분석(thermogravimetric analysis, TGA) 분석을 통해 확인하였으며, 이를 pristine PAA와 비교하였다(도 4b).

[0083] 그 결과 PAA-DA와 PAA-ABA 및 xPAA-B-DA 모두 PAA를 주쇄(backbone)로 가지고 있기 때문에 PAA가 무수물을 형성하며 나타나는 탈수에 기인하는 분해(degradation)가 $180\sim322^{\circ}\text{C}$ 에서 나타났으며, PAA-DA와 PAA-ABA의 경우에는 $300\sim420^{\circ}\text{C}$ 에서 곁가지(side chain)에 그래프트화된 DA 분자와 ABA 분자의 분해에 기인하는 중량 손실(weight loss)이 추가적으로 관찰되었다.

[0084] 한편, PAA-DA와 PAA-ABA를 혼합한 xPAA-B-DA의 경우 보로닉 에스터(boronic ester) 결합으로 인한 3-D crosslinked network 구조의 형성과 함께 PAA-DA의 과량 사용에 따른 가교 구조 형성 이후에도 남아있는 도파민으로 인해 전구체 고분자(PAA-DA와 PAA-ABA) 보다 열적 분해 온도가 더 증가하였으며, 반면 기존의 PAA 및 전구체 고분자들 대비 중량 손실(weight loss)이 줄어드는 것을 관찰하였다.

[0085] 즉, 가교 이후에 열적 안정도가 향상되었음을 확인하였으며, 이를 통해 PAA-DA와 PAA-ABA의 간단한 혼합으로 xPAA-B-DA의 3차원 가교 구조가 성공적으로 얻어졌으며, 전지의 구동 온도 범위 내에서 열적으로 안정함을 확인하였다.

[0087] 2. 보론산 에스테르와 도파민이 접합된 가교 폴리(아크릴산)(xPAA-B-DA)의 자가 복원(Self-healing) 능력

[0088] PAA-DA 및 PAA-ABA의 반응을 통해 형성된 xPAA-B-DA(crosslinked poly(acrylic acid) grafted with boronic ester and dopamine)의 자가복원 능력은 다음과 같이 확인하였다.

[0089] 두 전구체 고분자 PAA-DA 및 PAA-ABA를 각각 9:1의 중량 비율로 혼합한 후 이를 동결 건조하여 xPAA-B-DA 하이드로젤을 제조하였다. 이를 물리적으로 절단하여 두 조각으로 나누고 잘라진 두 조각을 맞게 두어서 xPAA-B-DA 하이드로젤의 자가 복원을 상온에서 유도하였다. 그 결과 절단된 두 조각은 수 초(second) 내로 다시 하나의 하이드로젤 상태로 복원되었고, 절단면 또한 찾을 수 없었다(도 5a). 복원된 후의 하이드로젤을 양쪽에서 잡아당기며 외부 힘이 가해져도 찢어지지 않고 하나의 하이드로젤 상태로 완벽히 돌아간 것을 확인하였다(도 5a). 이러한 결과를 통해 PAA-DA에 존재하는 도파민 구조의 다이올기(diol group)와 PAA-ABA에 존재하는 보론산(boronic acid) 사이에서 가역적인 보론산 에스터(boronic ester) 결합이 상온에서 특별한 처리 없이도 '동적인 결합과 분해 반응'을 통해 자가복원이 빠르게 일어날 수 있음을 시각적으로 확인하였다.

[0090] xPAA-B-DA 하이드로젤의 자가복원 능력을 보다 더 두드러지게 하기 위해서 준비된 하이드로젤을 여러 조각으로

절단한 뒤 조각들을 하트 모양으로 맞닿게 놓았다. 그 결과 절단된 조각들은 수 초 내에 원래의 하트 모양으로 복원되었고, 잡아당겨보아도 잘게 잘랐던 절단면 또한 확인할 수 없을 정도로 완벽히 복원되었다(도 5b).

3. Si 음극에 사용되는 xPAA-B-DA의 기계적 특성

(1) 접착 특성

고분자 바인더의 기계적 특성(mechanical property) 중 하나인 접착 특성(adhesion property)은 해당 고분자를 이용한 전극에서 전기화학 반응을 유도하는 전자를 외부에서 전달하거나 혹은 전극에서 받은 전자를 외부로 흐를 수 있도록 하는 역할을 하는 집전체(current collector)에 전극 슬러리가 얼마나 강하게 붙어있는 지를 나타내는 중요한 지표이다. 이러한 접착 특성(adhesion property)은 전극의 구성 요소 중 고분자 바인더의 영향을 크게 받으며, 고분자 바인더가 집전체와 전극 슬러리를 강하게 잡을수록 일반적으로 충전 및 방전 이후에도 안정한 전자의 이동 통로를 제공할 수 있게 되고, 결과적으로 우수한 수명 특성 및 전기화학적 성능을 기대할 수 있게 해준다.

따라서 자가복원 특성을 가진 고분자를 Si 전극용 바인더로 활용하여 전극의 기계적 특성에 미치는 영향을 확인하기 위해서 두 고분자 PAA-DA와 PAA-ABA의 비율을 각 각 9:1 및 5:5로 혼합하여 각각 xPAA-B-DA와 xPAA-B를 얻었다.

xPAA-B-DA의 경우, PAA-DA와 PAA-ABA의 비율을 9:1로 PAA-DA의 비율을 과량으로 사용하여 가역적인 보론산 에스터 결합과 함께 많은 비율로 도파민을 남겨두었다. 반면에 xPAA-B의 경우 PAA-DA와 PAA-ABA를 같은 비율로 섞어 보론산과 도파민 간의 반응을 100% 유도하여 가교 고분자 구조에서 보론산 에스터 결합만이 존재하도록 유도하였다. 해당 가교형 바인더들을 이용해 Si 전극을 제조하여 180° peel-test를 진행하였으며, 이를 통해 해당 전극 슬러리와 집전체(current collector) 사이의 접착 특성(adhesion property)을 확인하였다. 또한, 이를 동일한 조건 하에서 대조군(PAA-ABA, PAA-DA 및 순수 PAA) 바인더들을 이용하여 제작한 Si 전극의 결과와 비교하였다. 제조된 모든 Si 전극은 동일한 질량비 즉, Si active material : 도전재 : 고분자 바인더 = 6 : 2 : 2를 사용하였으며, 모두 물을 용매로 사용하여 해당 전극을 제작하였다.

그 결과 순수 PAA(pristine PAA)로 제작한 Si전극(Si@PAA)의 경우 약 1.0 N cm^{-1} 의 평균접착력(average adhesion force)을 나타내었고, PAA-ABA로 제작된 Si 전극(Si@PAA-ABA)는 약 1.6 N cm^{-1} 의 접착력을 보여주었다. 반면, PAA-DA로 제작한 Si전극(Si@PAA-DA)은 약 2.4 N cm^{-1} 의 크게 증가된 접착력 값(adhesive force value)을 나타내었다(도 6) 즉, PAA-ABA의 경우 보론산의 -OH 작용기로 인해 순수 PAA 보다 향상된 접착 특성을 보여주었으며, PAA-DA의 경우 실리콘 및 집전체와 강한 상호작용 하는 것으로 알려진 도파민 내 극성(polar) 카테콜 작용기의 영향으로 인해 PAA-ABA와 순수 PAA보다 높은 접착 특성을 보여주었다.

한편, xPAA-B-DA와 xPAA-B로 제작한 Si 전극(Si@xPAA-B-DA, Si@xPAA-B)의 경우에는 보론산 에스터 결합의 형성을 통한 3차원 네트워크 가교 구조가 형성되었기 때문에 PAA를 사용한 전극 보다 더 높은 약 3.5 N cm^{-1} 와 1.65 N cm^{-1} 의 접착 특성을 나타내었다. Si@xPAA-B-DA의 경우, 보론산 에스터 결합으로 인한 접착력 향상 뿐만 아니라 잔류 도파민의 극성 카테콜 작용기의 영향까지 더해 월등한 접착특성을 보여주었다(도 6). 반면에 Si@xPAA-B의 경우에는 보론산과 카테콜 두 분자 간 100% 반응이 일어나 분자 내에 잔류 도파민 없이 보론산 에스터 결합만이 존재하며, 높은 가교율로 인해서 실리콘 및 집전체와 상호작용할 수 있는 PAA가 가진 카르복실 산(carboxylic acid) group의 함량이 감소하게 됨으로써 오히려 Si@PAA-DA 보다도 낮은 접착특성을 보여주었으나 여전히 Si@PAA에 비해서는 다소 높은 접착력을 나타내었다.

다시 말해서, xPAA-B-DA 바인더에 의한 높은 접착력의 증가는 PAA-ABA에 있는 보론산의 다이올(diol)과 PAA-DA에 있는 도파민의 다이올 간의 가역적인 보론산 에스터 결합 형성으로 인한 PAA 고분자 사슬 사이의 3차원 네트워크 구조 형성하와 함께 잔류 도파민의 영향이 복합적으로 작용하여 나타난 결과로 판단되된다.

(2) 기계적 강도

추가적으로 바인더의 종류에 따른 전극의 기계적 강도(mechanical strength)를 나노압입 시험(nanoindentation test)를 이용하여 Si 전극 표면에 0.8 mN 만큼의 loading의 세기로 tip을 눌러주며 각 전극이 눌리는 변위

(displacement)를 측정함으로써 확인하였다(도 7a).

[0103] 그 결과 Si@xPAA-B-DA 가 320 nm로 가장 낮은 변위 수치를 나타내었으며, 이는 대조군들을 바인더로 사용한 전극(Si@PAA-DA: 542nm, Si@PAA-ABA: 552nm 및 Si@PAA: 683nm) 보다 현저히 낮은 수치이다. 이를 통해 보론산 에스터의 결합을 통한 가교 구조의 도입 및 도파민의 카테콜 작용기의 영향으로 인해 해당 전극의 기계적 강도가 크게 증가하였음을 다시 한번 확인하였다. 또한 각 전극에 대한 모듈러스(modulus)와 경도(hardness) 역시 Si@xPAA-B-DA 이 10.3 GPa와 0.43 GPa 으로 다른 대조군들에 비해 월등히 높은 값을 보여주었다(도 7b, 7c). 즉, 나노압입 시험을 통해 측정된 기계적 강도는 앞서 측정한 접착력 특성(adhesion property)의 경향과 일치하는 것을 확인할 수 있다(도 7).

[0105] (3) 폴딩 테스트

[0106] 다음으로 4개의 전극을 2번 접었다가 다시 펴서 그 표면을 관찰하는 폴딩테스트(folding test)를 진행하였다(도 8). 그 결과 Si@ xPAA-B-DA의 경우 접힌 자국만 남고 슬러리가 벗겨지는 현상은 볼 수 없지만 다른 대조군들(Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA 및 Si@PAA)의 경우 접힌 자국의 흔적이 크게 남았으며 또한 슬러리의 탈리(delamination) 현상이 관찰되었다.

[0108] 이러한 결과를 종합해 보았을 때 자가복원이 가능한 가역적인 보론산 에스터 결합에 의한 가교형 3D network의 형성과 함께 구조 내에 남아있는 도파민의 시너지 작용으로 인해 xPAA-B-DA를 바인더로 사용한 Si 전극의 접착력 특성 및 기계적 강도가 다른 전극들에 비해 크게 향상되었으며, 이를 통해 xPAA-B-DA의 종합적인 기계적 물성이 일반적인 선형 고분자 기반의 대조군들(PAA, PAA-DA and PAA-ABA) 및 잔류 도파민 없이 3D network 구조로만 이루어진 바인더(xPAA-B)에 비해서 월등히 우수하다는 것을 확인하였다. 앞서 언급한 바와 같이 일반적으로 전극의 기계적 물성이 우수할수록 Si 활물질의 충전 및 방전 과정에 따른 과도한 부피 팽창을 물리적으로 억제할 수 있고, 균열의 발생을 최소화하여 전극 내부의 전자 및 이온의 이동 경로를 보다 효과적으로 유지할 수 있게 된다. 따라서 xPAA-B-DA를 통해 제작한 Si 전극(Si@xPAA-B-DA)은 다른 대조군들로 제작한 Si 전극 보다 견고하고 단단하기 때문에 충전 및 방전 과정에서 발생하는 Si의 과도한 부피 팽창을 억제해주어 전극 내부의 Li 이온 및 전자의 이동 경로를 효과적으로 유지할 수 있게 되고, 이를 통해 전극 용량의 열화를 감소시킬 수 있고, 더욱 안정적인 전기화학적 성능을 기대할 수 있게 한다.

[0110] 4. Si 음극에 사용되는 xPAA-B-DA의 전기화학적 특성

[0111] (1) 충전 및 방전 과정에서 전기 화학적 거동 분석

[0112] 우수한 기계적 특성을 가진 도파민과 자가복원 특성을 가진 보론산 에스터 유닛(boronic ester unit)을 함께 가진 가교형 고분자인 xPAA-B-DA를 Si 전극용 바인더로 활용한 전극의 전기화학적 특성을 확인하기 위해 0.5 C의 충전 및 방전 속도로 350 사이클 동안 전기화학적 성능을 평가하였으며 이를 PAA 기반의 다른 대조군들(PAA-DA, PAA-ABA and PAA)을 바인더로 이용한 Si 전극의 셀 데이터와 성능을 비교하였다(도 9).

[0113] 우선, voltage profile를 통해 해당 전극들의 충전 및 방전 과정의 전기 화학의 거동을 확인하였다(도 9a). 초기(initial) SEI 형성이 이루어짐에 따라 소모되는 전하가 많을수록 방전 과정에서 용량의 손실이 발생하며 이러한 용량 손실은 초기 충전 용량 대비 초기 방전 용량의 효율을 의미하는 초기 쿨롱 효율(initial coulombic efficiency, ICE)에 영향을 미치게 된다. 이러한 ICE는 다시 전극의 초기 비가역적 용량에 따라 결정되며 ICE가 높을수록 전극의 가역적인 용량이 높아져 해당 전극의 전기 화학적 용량의 손실의 감소와 함께 더욱 우수한 전기 화학적 성능을 나타내게 된다.

[0114] 0.1 C의 충전 및 방전 속도인 포메이션 사이클(formation cycle)에서의 충전 및 방전 곡선을 확인하였다. 그 결과 Si@xPAA-B-DA는 74.91%의 초기 쿨롱 효율을 보여준 반면, Si@xPAA-B는 70.23%, Si@PAA-DA는 71.63%, Si@PAA-ABA는 71.15%, Si@PAA는 68.63% 로 xPAA-B-DA를 Si 전극의 바인더로 사용하였을 때 보다 낮은 초기 쿨롱 효율(ICE) 수치를 보여주었다. 이러한 결과는 xPAA-B-DA를 Si 전극에 도입함에 따라 해당 전극의 전기 화학적 성능이 개선되었음을 의미한다.

[0115] 또한, 0.1 C의 충전 및 방전 속도로 3회의 포메이션 사이클(formation cycle) 이후에 0.5 C의 충전 및 방전 속

도로 각 전극들의 셀 성능(cell performance)을 평가하였다. 그 결과 대조군인 Si@PAA-DA는 $3268.99 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량(initial discharge capacity)을 보여주었고, 350 사이클 이후 $444.84 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 나타내어 초기 대비 13.61%의 용량 유지력(capacity retention)을 보여주었고, Si@PAA-ABA는 $3280.64 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량과 350 사이클 이후 $788.72 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 24.04%의 용량 유지력을 보여주었으며, Si@PAA의 경우 초기 방전 용량 $2536.04 \text{ mAh g}^{-1}$ 와 350 사이클 이후 $324.31 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 12.79%로 낮은 용량 유지력을 보여주었다. 반면, Si@xPAA-B-DA는 $3270.41 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량과 함께 350 사이클 이후 $1755.41 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 나타내며 초기 용량 대비 53.66%의 높은 용량 유지력을 보여주었다. 즉, 도파민으로 인한 기계적 물성의 강화와 더불어 가역적인 보론산 에스터 결합의 도입으로 인해 전기 화학적 셀 성능의 향상 및 수명 특성의 개선을 확인하였다. Si@xPAA-B의 경우 남아있는 도파민 없이 오로지 가역적인 보론산 에스터 결합 만이 과도하게 생성되어 오히려 셀 성능과 수명 특성에 악영향을 미치는 것을 알 수 있다(도 9b).

[0116] 이러한 결과를 통해 도파민의 극성 카테콜 작용기와 보론산 에스터 결합으로 인한 3차원의 가교 구조를 도입함에 따라 해당 바인더 소재의 기계적 특성의 향상 및 가역적인 보론산 에스터 결합의 자가 복원 능력을 통해 Si 전극의 충전 및 방전 과정에서 발생하는 급격한 부피 팽창의 억제 및 균열을 회복하며, 이에 따라 전극의 구조를 안정하게 유지하여 전자 및 이온의 이동 경로를 효율적으로 확보할 수 있음을 확인하였다.

[0118] (2) 충전 및 방전 속도 변화에 따른 전기 화학적 거동 분석

[0119] 더 나아가, 충전 및 방전 속도의 변화에 따른 전기 화학적 안정성 및 가역성을 평가하기 위해 율 특성(rate performance) 평가를 진행하였다. 그 결과 Si@xPAA-B-DA의 전기 화학적 성능이 0.1 C 부터 5 C의 충전 및 방전 속도까지 모두 다른 전극들 보다 우수한 전기 화학적 성능을 보여주었으며, 특히, 5 C의 높은 충전 및 방전 속도에서도 $2259.61 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 방전 용량을 나타내는 것을 통해 우수한 셀 성능을 나타낼 수 있음을 알 수 있다. 또한, 이를 다시 0.1 C로의 충전 및 방전 속도로 변경되었을 때도 가역적인 용량을 유지하는 것을 보여주는 등 충전 및 방전 속도의 변화에도 안정함을 확인하였다(도 9c).

[0120] 이를 바탕으로 0.5 C 보다 더 열악한 조건인 1 C의 충전 및 방전 속도에서 200 사이클 동안 각 전극의 셀 성능을 추가적으로 평가하였다. 보다 높은 C rate에서의 충전 및 방전의 경우 과전압에 따른 분극(polarization) 및 전극 내부에서 발생하는 저항에 보다 큰 영향을 받게 되므로 이러한 평가를 통해 전극의 안정적인 수명 특성과 성능을 종합적으로 확인할 수 있다.

[0121] 앞선 0.5 C 실험에서와 마찬가지로 초기 3회의 포메이션 사이클(formation cycle)을 진행한 후 1 C의 충전 및 방전 속도로 측정을 진행하였다. 그 결과 대조군인 Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA는 각각 $3125.99 \text{ mAh g}^{-1}$, $3401.45 \text{ mAh g}^{-1}$, $2984.41 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 Si@xPAA-B-DA보다 높은 초기 방전 용량을 보이고 있지만 50 사이클 이후로는 0 mAh g^{-1} 에 가까운 용량을 나타내며 매우 열악한 수명 특성을 보여주었다. 이에 비해 도파민과 함께 보론산 에스터 기반의 바인더로 제작한 Si@xPAA-B-DA는 $2656.37 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량 및 200 사이클 이후 $1674.34 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 용량을 유지하며 다른 대조군들보다 현저히 안정적인 수명 특성을 보여주었다. 이러한 1 C에서의 충전 및 방전 속도의 셀 성능은 앞서 확인한 0.5 C에서의 셀 성능(도 9b)의 경향과 일치하며, 의도적으로 남겨둔 도파민과 가역적인 보론산 에스터 결합의 도입은 높은 충전 및 방전 속도에서도 안정적으로 Si 전극을 유지할 수 있고 전류의 증가에 따른 과전압에 의한 분극에 대해서 안정적인 것을 보여주며, 전극 내부의 저항이 기존의 선형 고분자만을 도입할 때 보다 우수하다는 것을 의미한다(도 9d).

[0122] 추가로 100 cycle, 300 cycle, 500 cycle에 해당하는 전압 프로파일(voltage profiles)(도 10)에서도 확인할 수 있듯이 Si@xPAA-B-DA가 다른 대조군들 대비 500 cycle 까지도 우수한 용량 유지율을 보이고 있는 것을 확인하였으며, 이는 xPAA-B-DA 바인더가 장기 사이클에서도 안정적으로 구동될 수 있다는 것을 보여주었다.

[0123] 종합적으로 자가복원 특성을 가진 가교형 고분자인 xPAA-B-DA를 바인더로 활용한 Si 전극의 전기 화학적 성능은 peel-test와 nanoindentation test, folding test를 통해 확인한 바인더의 우수한 기계적 특성의 결과와 동일한 경향을 보여주고 있음을 확인하였고, 이를 통해 Si@xPAA-B-DA가 가장 우수한 기계적 특성 및 전기화학적 성능과 수명 특성을 갖는 것을 확인하였다.

- [0125] (3) 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)
- [0126] 앞선 전기 화학적 성능 분석을 통해 최적의 조성을 갖는 전극 Si@xPAA-B-DA의 전기 화학적 안정성 및 가역성을 추가적으로 분석하고자 하였으며 이를 대조군들을 이용하여 제작한 Si 전극(Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA)과 비교하였다(도 11).
- [0127] 우선, cyclic voltammetry(CV)를 통해 특정 전압에서 발생하는 전기화학적 반응을 확인하였다. 그 결과 Si@xPAA-B-DA는 0.21 V의 lithiation peak와 0.33 V, 0.50 V 에서의 de-lithiation peak가 확인되었고, 10 cycles 동안 안정적인 전기 화학적 순환(cycles)이 관찰되었다. 또한 다른 대조군들 보다 더 넓은 면적에서 안정적인 순환을 보여주고 있는데 이는 특별한 부반응 없이 Li 이온과의 전기화학적 반응이 순조롭게 이루어지고 있으며, 더 많은 Li 이온의 전도가 가능하다는 것을 의미하며 동시에 Si의 구조가 안정적으로 유지되고 있다는 것을 의미한다(도 11).
- [0129] (4) 리튬화/탈리튬화 가역성
- [0130] 추가적으로 반복된 충전 및 방전에 따른 Si의 구조적 안정성을 확인하기 위해 dQ/dV 를 계산하여 Si의 탈리튬화(de-lithiation) 및 리튬화(lithiation) 과정의 가역성(reversibility)을 확인하였다. 그 결과 Si@xPAA-B-DA는 500 cycle까지 충전 및 방전을 반복하여도 2개의 탈리튬화 피크(de-lithiation peak)가 유지되었다. 즉, Si 전극의 구조가 무너짐 없이 안정하게 유지되고 있음을 확인하였다(도 12a, 13a). 반면, Si@PAA-DA의 경우 300 cycle 이후부터 2개의 탈리튬화 피크가 명확하지 않고, 하나의 넓은 피크(broad peak)가 관찰되었으며, 이를 통해 Si의 구조가 가역적으로 충전 및 방전 과정을 거치지 못하고 과도한 부피 팽창에 의해 Si의 구조가 무너지고 있음을 알 수 있다(도 12b). 또한, Si@PAA-ABA와 Si@PAA의 경우 100 cycles 부터 명확하지 않은 탈리튬화(de-lithiation) 및 리튬화(lithiation) 피크가 관찰되었다(도 12c, 12d, 13c, 13d). 이는 가역적이지 못하고 전기 화학적인 부반응이 발생하고 있음을 의미한다. 이를 통해 충전 및 방전의 횟수가 증가함에 따라 Si@xPAA-B-DA가 다른 대조군들로 제작한 Si 전극보다 가역적인 충전 및 방전 과정을 진행할 수 있고 보다 안정적인 전극의 구조를 유지함과 함께 부반응도 억제할 수 있음을 확인하였다. 이는 자가복원 특성과 잔류 도파민 효과로 인한 고강도 3차원 가교 고분자인 xPAA-B-DA의 향상된 기계적 특성 및 자가 치유 성능에 기인하는 것으로 판단되며, 이러한 결과는 앞서 확인한 해당 전극의 우수한 전기 화학적 성능 및 안정성을 뒷받침할 수 있다.
- [0132] (5) 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)
- [0133] 다음으로 Si@xPAA-B-DA 전극의 1, 50, 100 cycles에서의 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 분석을 통해서 다른 대조군들의 Si 전극에 비해서 충전 및 방전 과정에서 발생하는 전기 화학적 저항의 개선 여부를 평가하고자 하였다(도 14). 그 결과 측정된 4가지 전극 모두 높은 주파수(high frequency) 영역에서 각 각 SEI 저항과 전하 이동(charge transfer)의 저항에 해당하는 2개의 반원(semi-circle)을 갖는 나이키스트 플롯(Nyquist plot)을 나타내었으며, 낮은 주파수(low frequency) 영역에서는 리튬 이온 확산에 따른 와버그 저항(Warburg impedance)에 해당하는 선형 발산(linear diffusion)이 관찰되었다.
- [0134] 이를 보다 자세히 살펴보게 되면 포메이션 사이클(formation cycle) 이전에 측정된 임피던스 저항의 경우 Si@xPAA-B-DA와 다른 대조군들이 유사한 개형(shape) 및 저항을 보여주었으나 반면, 포메이션 사이클 이후에는 SEI 형성에 따른 임피던스 저항의 경우 Si@xPAA-B-DA보다 다른 대조군들로 제작한 Si 전극들이 높은 주파수와 중간 주파수 영역 사이의 더 큰 semi-circle을 보이며 높은 SEI 저항(R_{SEI})이 관찰되었다(도 15). 이는 비효율적이며 과도한 SEI 형성으로 인하여 보다 두꺼운 SEI 층의 형성에 의해 기인된 R_{SEI} 의 증가에 기인한다. 이를 통해 3차원 가교 네트워크 구조를 가지는 Si@xPAA-B-DA가 단일 선형 고분자 기반의 대조군들 보다 저항이 적고, 안정적이며 효율적인 SEI를 형성하였음을 확인하였다.
- [0135] 또한 formation cycle 이후의 1 C의 충전 및 방전 속도로 측정된 1, 50, 100 cycles에서의 임피던스 저항은 전반적으로 Si@xPAA-B-DA가 낮은 저항 값을 보여주었다. 특히, 50 cycles에서 100 cycles으로의 충전 및 방전 과정이 진행되면서 Si@xPAA-B-DA는 semi-circle의 크기가 눈에 띄게 감소해 더 작은 저항 값을 보여주고 있는 반면 다른 대조군들의 경우 과도한 semi-circle의 증가 혹은 큰 저항 값을 보이는 등 Si@xPAA-B-DA가 Si@PAA-DA,

Si@PAA-ABA, Si@PAA에 비해서 전기화학적으로 우수함을 확인하였다(도 14). 측정된 Nyquist plot의 등가 회로(equivalent circuit)는 초기의 전해액(electrolyte)에 의한 저항(R_{bulk})과 두개의 semi-circle에 따라 SEI에 의한 저항(R_{SEI}) 및 전하 이동(charge transfer)으로 인한 저항(R_{CT}), Li 이온의 확산에 따른 와버그 저항(Warburg impedance)(Z_w)으로 추정되었고 이를 통해 얻어진 등가회로는 도 16과 같다.

[0137] (6) 이온 확산 계수 측정

[0138] 앞서 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 분석을 통해 xPAA-B-DA 가 작은 저항 값을 보여주며 안정적으로 전기화학적 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 추가로 와버그 저항(Warburg impedance)(Z_w) 값을 이용하여 각 각의 Li 이온 확산 계수(Lithium diffusion coefficient)(D_{Li^+})를 계산하였으며, 이를 대조군과 비교하였다(도 17). 그 결과 xPAA-B-DA 바인더의 경우 다른 대조군들과 비교했을 때 더 높은 Li 이온 확산 계수 값을 보여주었다. 이는 비어있는(empty) p-오비탈을 가진 보론(B)을 가진 보론산 에스터 결합이 루이스 산-염기상호작용을 통해 리튬 염의 TFSI⁻ 음이온을 포획하는(trap anion) 음이온 고정화(immobilize the anions)가 발생하게 되면서 균일한 Li 이온의 분포를 유도하고 결과적으로는 계면 안정성이 향상되며 이는 전극이 받는 저항의 감소로 이어지게 된다. 또한, 가역적인 보론산 에스테르 결합의 교환반응으로 통한 재배열로 충전 및 방전 시 발생하는 전극 구조의 손상을 자가치유할 수 있기 때문에 다른 대조군들 대비 더 높은 Li 이온의 확산이 가능하게 된다.

[0139] 한편, PAA-ABA의 경우 B 원소를 가지고 있음에도 xPAA-B-DA 보다 낮은 Li 이온 확산 계수 값을 보여주고 있는데, 이는 PAA-ABA 가 xPAA-B-DA 보다 높은 저항을 나타내기 때문이다(도 14, 도 15).

[0141] (7) 전기화학적 부반응 발생 여부 및 안정성 확인

[0142] 보론산 에스테르 그룹의 이온 수송 촉진으로 개선된 이온전도도와 도파민으로 인해 높은 기계적 성질을 가지는 xPAA-B-DA 바인더의 우수성은 앞선 전기화학적 안정성 평가들과 cycle performance(도 9b) 결과와도 일치하는 경향을 보이고 있다.

[0143] xPAA-B-DA를 바인더로 사용하였을 때 전기화학적 부반응의 발생 여부 및 안정성을 확인하기 위해 LSV(linear sweep voltammetry)와 CV(Cyclic voltammetry)를 추가로 측정하였다(도 18). 측정은 Si 없이 오로지 바인더와 전도성 물질인 super P만을 사용하여 제작한 코인셀로 진행하였다. 도 18(a)는 xPAA-B-DA 바인더가 0-3.5V(vs Li/Li⁺)의 전압 범위에서도 별다른 전기화학적 부반응 없이 안정적으로 구동되는 것을 보여준다. 또한, xPAA-B-DA 바인더와 super P만으로 이루어진 전극의 CV 측정 결과에서도 10 cycle 순환 동안 별도의 피크가 관찰되지 않은 것을 확인하였다. 이는 xPAA-B-DA가 전극 구동 시 전해액의 분해 같은 부반응 없이 안정적으로 유지될 수 있음을 의미한다.

[0144] 이러한 전기화학적 분석을 통해 xPAA-B-DA를 Si 전극에 도입하여도 전기 화학적 안정성이 유지될 뿐만 아니라, 자가 치유 고분자가 도입됨에 따라 3D-network를 형성하여 기존의 선형 고분자 바인더 대조군들보다 더 효율적으로 Si의 과도한 부피 팽창을 억제하고 안정적인 전극 구조 유지함으로써 수명 특성의 향상 및 전극의 전도성 네트워크를 보다 안정적으로 유지할 수 있음을 확인하였다. 이러한 결과는 앞선 cycle performance(도 9b)와 율 특성 평가(도 9c)의 결과와도 일치한다.

[0146] (8) 습윤 특성

[0147] 다음으로 바인더의 습윤 특성을 평가하기 위해 전해액을 이용한 접촉각(Contact angle) 실험을 진행하였다(도 19a). 일반적으로 가교 고분자의 경우 접촉각 실험에서 높은 접촉각을 나타내지만, 3차원 가교 네트워크를 형성하고 있는 Si@xPAA-B-DA가 9.46° 으로 가장 낮은 접촉각을 보여주었고, 대조군인 Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA는 각각 13.29, 12.01, 18.58° 로 비교적 높은 접촉각을 보여주었다. 상대적으로 낮은 접촉각은 Si@xPAA-B-DA가 우수한 전해액 습윤성을 가진다는 것을 의미한다. 추가로 전해액 uptake 실험을 진행하여 Si@xPAA-B-DA의 우수한 전해액 습윤성을 확인하였다(도 19b). 이를 위해 Si 전극을 전해액에 1시간 동안 담궈둔 후 해당 전극의 무게를 전해액에 담구기 전과의 무게 차이를 비교하였다. 그 결과 앞선 contact angle 결과처럼

xPAA-B-DA 전극의 우수한 전해액 습윤성을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 xPAA-B-DA에 비어있는 p오비탈을 가진 보론산 에스테르 결합이 루이스 산-염기 상호작용으로 인해 TFSI 음이온을 포획하는 음이온 고정화 때문이다. 즉, 이러한 음이온 고정화는 공간 전하 형성을 억제하여 균일한 Li 이온 분포를 유도하고 균일한 Li 이온의 증착을 가능하게 하므로 결과적으로 전해액과 전극의 사이의 계면 안정성을 향상시켜 전해액을 충분히 흡수할 수 있게 되고, 앞선 도 17의 결과처럼 향상된 리튬 이온 확산 계수를 가지게 된다. 반면 다른 대조군들처럼 충분하지 못한 전해액의 흡수는 활물질의 활성화를 낮출 뿐만 아니라 원활한 리튬 이온의 확산을 막게 되어 낮은 전기화학적 성능과 수명 특성을 야기할 수 있다.

[0149] (9) 이온 전도 특성

[0150] xPAA-B-DA의 우수한 전기 화학적 안정성 및 보론 원자로 인한 향상된 이온 전도 특성을 추가로 확인하기 위해 $0.1\text{--}1.0\text{ mV s}^{-1}$ 로 스캔 속도를 점진적으로 높여가며 순환 전압 전류법을 측정하였다. 그 결과, 다른 대조군들과 달리 xPAA-B-DA를 도입한 Si 전극의 경우 더 크고 강한 피크를 보여주었다. 즉, 높은 스캔 속도에도 전기 화학적으로 안정하며, 원활한 이온 전도 특성을 가진다는 것을 확인하였다(도 20).

[0152] 5. Si 음극에 사용되는 xPAA-B-DA의 형태학적 분석

[0153] (1) 균열 안정성 확인

[0154] 다음으로 Si 음극의 충전 및 방전 과정 후 Si@xPAA-B-DA 전극에서 발생하는 균열에 대한 안정성을 확인하기 위해 FE-SEM과 EDS mapping을 이용해 전극의 표면을 관찰하였으며 이를 대조군인 Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA와 비교하였다.

[0155] 우선 초기 상태의 Si@xPAA-B-DA와 200 cycle 후의 Si@xPAA-B-DA 전극 표면을 관찰하였을 때, Si, C, O 원소 모두 균일하게 분포된 것을 EDS mapping을 통해 확인하였다. 또한 보론산 에스테르 결합을 통해 자가복원을 할 수 있는 Si@xPAA-B-DA에 Boron 원소가 사이클 전 후 모두 고르게 분포되어 있는 것을 확인하였으며 xPAA-B-DA 전극에 Si 활물질과 도전재가 묻침 없이 잘 분산되어 있음을 알 수 있다(도 21).

[0156] 이어서 초기 상태와 200 cycles 이후의 전극 표면을 SEM image로 관찰하였다(도 22). 그 결과 Si@xPAA-B-DA와 대조군을 포함한 4가지 전극 모두 cycle 전 초기 상태에서 특별한 균열이 없는 비슷한 표면이 관찰되었지만, 200 cycles 이후에는 Si@xPAA-B-DA에 비해 대조군들의 전극 표면에서 많은 균열이 관찰되었다. 보다 자세히는 Si@PAA-DA와 Si@PAA-ABA의 경우 깊은 균열이 많이 관찰되었고, Si@PAA의 경우 표면에 더욱 크고 많은 균열 및 집전체로부터의 탈리가 관찰되었다. 이에 비해 Si@xPAA-B-DA는 200 cycle 이후에도 비교적 적고 얇은 균열을 보였으며, 이를 통해 해당 xPAA-B-DA 바인더가 Si의 과도한 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있음을 확인하였다. 이는 가역적인 보론산 에스테르 결합 형성을 유도한 xPAA-B-DA는 자가복원능력과 더불어 도파민의 극성 카테콜 작용기로 인한 향상된 접착력 및 3D-network 구조로 인해 Si와 도전재 사이를 효과적으로 감싸 linear한 PAA 고분자 바인더에 비해 부피 팽창에 따른 균열이 성공적으로 감소하였음을 의미한다.

[0158] (2) 두께 측정

[0159] 더 나아가 두 전극의 초기 상태와 20 cycle의 충전 및 방전 과정 후 두 전극의 측면(cross-section)에서의 부피 팽창과 균열 및 전극으로부터의 들뜸 현상을 관찰하였다(도 23). 이때 충전 및 방전을 진행하기 전 초기 상태의 전극들 [Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA]은 각 각 5.03, 3.43, 4.33, 3.06 μm 의 두께로 측정되었다. 그러나 20 cycle의 충전 및 방전 과정을 거친 후의 Si@xPAA-B-DA, Si@PAA-DA, Si@PAA-ABA, Si@PAA의 두께는 각 각 8.03, 16.5, 15.7, 19.1 μm 로, Si@xPAA-B-DA를 제외한 모든 대조군들은 Si@xPAA-B-DA에 비해 더욱 큰 부피 증가와 함께 더 많은 균열(cracks) 및 집전체로부터의 박리 현상 또한 관찰되었다. 이와 같이 집전체와 전극의 박리는 전자의 이동 경로 손실을 초래하며 이는 다시 Si으로 들어온 Li 이온과 반응할 수 있는 전자가 줄어들게 되어 결국 해당 전극의 전기 화학적 성능의 저하로 이어지게 된다. 반면, Si@xPAA-B-DA의 경우 20 사이클 이후 부피 증가율이 약 1.6% 정도로 다른 대조군들과 비교했을 때 현저히 낮은 값을 보였다. 또한 전극 slurry와 집전체와의 박리(detachment) 현상 또한 관찰되지 않는 것을 확인하였다(도 23b). 이는 xPAA-B-DA 바인더의 우수한 기계적 물성에 기인되었으며, 이는 앞선 접착 특성(adhesion property)(도 6)와 나노인덴테이션

(nanoindentation)(도 7)의 경향과 일치한다.

[0161] (3) 전극 표면의 화학적 조성 분석

[0162] 전기 화학적으로 안정적인 계면은 전극의 안정적인 사이클 성능에 필수적이며, 바인더가 전극의 계면에 미치는 영향을 확인하기 위해 Si@xPAA-B-DA 전극의 표면을 20회 충방전 후에 X선 광전자 분광법(XPS) 으로 SEI의 화학적 조성을 분석하였으며 이를 Si@PAA과 비교하였다(도 24).

[0163] 도 24a, 24b에서 볼 수 있듯이 순수 Si@xPAA-B-DA의 C_{1s} 스펙트럼은 C=O, C-O, C-C 및 C-B 결합에 해당하는 288.6, 285.6, 284.1, 283.2 eV 에서 피크를 나타냈다. 순수 Si@PAA의 경우 C_{1s} 스펙트럼에서 C=O, C-O 및 C-C 결합의 피크를 보여주었다.

[0164] 반면, 20회의 충방전 후 Si@xPAA-B-DA의 C_{1s} 스펙트럼에서는 Li_2CO_3 에 기인하는 CO_3^{2-} 피크가 눈에 띄게 증가한 것을 볼 수 있는데, Li_2CO_3 는 SEI의 탄성과 연성을 향상시킬 수 있어 연속적이고 매끄러운 전극 표면 구조를 형성하는데 도움을 주고 리튬 이온 확산 능력을 촉진시킬 수 있는 호의적인(favorable) SEI 성분 중 하나이다. 또한, Si@xPAA-B-DA의 F_{1s} 스펙트럼에서 Li-F 피크의 급격한 증가를 확인할 수 있는데, Li-F는 결정 구조의 강도가 크고 높은 전단 모듈러스(high shear modulus)를 가지기 때문에 지속적인 전해액의 접촉에도 자체적으로 안정성을 유지하고 파괴되지 않으며 안정적인 SEI(solid electrolyte intherphase)을 유지하는데 도움이 되는 매우 바람직한 성분이다.

[0165] 반면, Si@PAA의 경우 20회 충방전 이후 F_{1s} 스펙트럼의 경우 전해액 부반응의 대표적인 산물로 알려져 있는 Li_xPF_y 의 비율이 크게 증가하였다. 이는 Si@PAA가 20 사이클 이후 전해액의 부반응으로 인한 전기화학적 계면 안정성의 감소가 일어났다는 것을 의미하며, 이는 결과적으로 전기화학적 성능에도 영향을 미친다는 것을 도 9를 통해 확인할 수 있다.

[0166] 추가적으로 Si@PAA와는 다르게 Si@xPAA-B-DA에서는 C-B 결합에 해당하는 피크를 확인할 수 있었고, 이를 통해 보론이 Si@xPAA-B-DA 전극에 골고루 분포하고 있음을 알 수 있다.

[0167] 결론적으로, xPAA-B-DA는 도파민으로 인한 높은 접착특성 및 3차원 가교 네트워크 구조와 보론산 에스터 결합-교환으로 인한 자가복원의 특성으로 인해 사이클 동안 발생할 수 있는 전해액의 부반응을 효과적으로 억제해 줄 수 있으며 그로 인해 전기 화학적으로 우수한 계면 안정성을 가져 전체적인 전기화학적 성능에 향상을 보여 줄 수 있는 우수한 바인더임을 의미한다.

[0169] 6. Si 음극 및 Si/C 복합체에 사용되는 xPAA-B-DA의 용량 차단 주기 테스트

[0170] 추가적으로, Si@xPAA-B-DA와 실리콘-흑연 복합 전극인 Si/C@xPAA-B-DA를 이용하여 방전 용량 제한 사이클 평가(Capacity cut off cycle test)를 0.5C 충전 및 방전 전류 밀도에서 수행하였다. Si/C 복합체를 사용한 전극은 graphite : SiNP를 70 : 30 wt%의 비율로 제작하였다.

[0171] 각 각의 셀들은 0.1 C의 전류 밀도(current density)에서 1회의 formation 사이클 이후 Si/C@xPAA-B-DA의 경우 700 mAh g^{-1} , 그리고 Si@xPAA-B-DA 전극의 경우 1500 mAh g^{-1} 의 방전 용량 조건에서 장기간 사이클 수명 안정성을 평가하였다(도 25). 그 결과 상용화된 음극 물질인 흑연(graphite)의 이론 용량인 372 mAh g^{-1} 이 비해 월등히 높은 용량 조건에서도 각각 약 1000 사이클까지 안정적으로 용량을 유지하였다. 이를 통해 충전 및 방전 속도, 방전 용량과 사이클 수 측면 모두 실제 상용화에 적용이 가능할 정도의 우수한 전기화학적 성능을 확보하면서 xPAA-B-DA가 효과적으로 바인더의 역할을 할 수 있는 유망한 소재임을 입증하였다.

[0173] 7. 350nm Si 음극에 xPAA-B-DA 바인더 적용

[0174] 추가적으로 xPAA-B-DA 바인더의 적용 가능성을 확대 및 상용화를 위해 350 nm 사이즈의 Si를 이용하여 Si 음극을 제작하였다. 일반적으로 Si 입자의 크기가 클 수록 가격이 저렴하고 사용에 용이하다는 장점이 있지만, nano size의 Si에 비해 충전 및 방전 과정에서 발생하는 부피 팽창이 더욱 심해지고 이에 따라 빠른 용량의 열화의

수반이 일어나 수명 특성을 유지하기에 큰 어려움이 존재한다.

[0175] 350 nm size의 Si 로 제작된 Si 전극(350-Si@xPAA-B-DA)은 앞선 Si anode와 같은 조성 및 용매를 사용하여 0.60 mg cm^{-2} 의 loading level으로 제작되었으며, 그 결과를 동일한 조건에서 제작된 대조군 전극(350-Si@PAA-DA, 350-Si@PAA-ABA, 350-Si@PAA)들과 비교하였다(도 26).

[0176] 그 결과 0.5 C의 충전 및 방전 속도에서의 350-Si@xPAA-B-DA는 $2880.21 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량과 100 cycles 이후 70.84%로 우수한 용량 유지력(capacity retention)을 나타내었고, 대조군인 350-Si@PAA-DA, 350-Si@PAA-ABA, 350-Si@PAA는 각각 $3505.96 \text{ mAh g}^{-1}$, $2658.19 \text{ mAh g}^{-1}$, $2124.04 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 초기 방전 용량과 초반에 충전 및 방전 과정에서 급격한 열화를 보이며 안정적이지 못한 전기화학적 성능을 보여주었다. 이러한 결과는 350-Si@PADOBA 고분자 바인더가 상대적으로 큰 크기의 micro size에 준하는 Si 입자에서도 안정적으로 Si 활물질과 도전재를 강하게 잡아줄 수 있는 접착 특성을 가지고 있으며, 자가복원 특성으로 인해 전극 구조의 무너짐을 억제해줄 수 있음을 의미한다. 즉, 도파민의 극성 카테콜 작용기로 인한 높은 기계적 성질과 더불어 가역적인 보론산 에스터 결합으로 인해 자가복원 능력을 가진 xPAA-B-DA 바인더의 도입으로 형성된 3D-network 구조 덕분에 350 nm 크기 Si이 갖는 매우 큰 부피 팽창까지도 효과적으로 수용할 수 있음을 의미한다.

[0177] 또한, 본 발명 xPAA-B-DA 고분자 바인더를 이용한 Si 전극의 셀 성능(cell performance)을 문헌에 보고된 여러 종류의 실리콘 음극용 수계 고분자 바인더를 사용한 Si 전극의 결과와 비교하였다. 다만, Si 전극의 셀 특성은 실리콘 입자의 크기 및 전극의 질량 비율(mass ratio), 질량 로딩(mass loading), 전류 밀도(current density)에 크게 의존하게 되며, 이러한 조건들과 함께 각 바인더별 셀 성능(cell performance)를 비교하였다(도 27).

[0178] 그 결과 도파민으로 인해 높은 접착력 및 동적 보론산 에스터 결합 기반의 자가 복원 기능을 갖는 고분자 바인더인 xPAA-B-DA 로 제작된 30 nm 및 350 nm 크기의 실리콘 음극은 0.5 C의 전류 밀도 조건에서 다른 수계 고분자 바인더에 비해 우수한 사이클링 성능을 보여주며, xPAA-B-DA의 도입이 고에너지 고밀도 배터리를 위한 유망한 바인더로서 전략을 넓혀줄 것으로 기대할 수 있다.

[0180] <결론>

[0181] 본 발명은 도파민의 극성 카테콜 작용기로 인해 높은 접착력을 가짐과 동시에 동적인(dynamic) 보론산 에스터 결합으로 자가 복원 성능을 갖는 고강도 고분자 바인더인 xPAA-B-DA에 관한 것이다. 합성된 고분자 바인더는 PAA-DA가 가진 diol 기능기(functional group)와 PAA-ABA가 가진 boronic acid 사이에서의 가역적인 에스테르 결합-교환 반응을 통해 자가 치유가 가능하게 된다. 이러한 xPAA-B-DA를 고분자 바인더로 도입하게 되면, PAA 고분자 사슬 간에 가교로 연결해 주어 선형 고분자인 PAA가 3차원 가교 네트워크를 형성하게 된다. 이러한 PAA 기반의 가교 구조 고분자 바인더(xPAA-B-DA)는 가역적인(reversible) 3차원 네트워크 형성으로 인해 충전 및 방전 시 발생할 수 있는 실리콘의 과도한 부피 팽창으로부터 음극의 구조를 안정적으로 유지하고 의도적으로 도파민을 남겨 높은 기계적 특성 및 향상된 접착력을 보여주었다.

[0182] 뿐만 아니라, 붕소 원자와 Li 염의 음이온 사이의 루이스 산-염기 상호 작용으로 인해 Li 이온이 균일하게 분포될 수 있어 계면 안정성을 향상시킬 수 있다. xPAA-B-DA를 실리콘 음극의 바인더로 전극을 제작할 때 용매를 수계(xPAA-B-DA)로 사용할 수 있어 환경 친화적이며 공정상의 비용을 절감할 수 있다는 주목할 만한 장점을 갖게 된다.

[0183] 최적 비율의 xPAA-B-DA로 제작된 Si 전극의 경우 3.5 N cm^{-1} 의 우수한 접착력을 보여주었고 특히, 0.5 C의 충전 및 방전 속도 조건(혹은 전류 밀도 조건)에서 74.91%의 초기 쿨롱 효율(ICE)과 350 사이클 이후 $1755.41 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 성능을 보이고 초기 용량 대비 53.66%의 우수한 용량 유지력(retention)을 유지하였다. 더불어 C-rate의 수치를 변경하며 측정한 율 특성 평가에서도 높은 충전 및 방전 속도에서도 안정적이고 가역적인 전기 화학적 성능을 보여주며, 5C의 충전 및 방전 속도에서도 $2259.61 \text{ mAh g}^{-1}$ 의 높은 평균 방전 용량을 나타내었다. 더불어, CV 분석을 통해 xPAA-B-DA 와 대조군들로 제작된 실리콘 음극의 가역적인 충전 및 방전 과정에서 산화 및 환원 피크를 확인하였고, 전기 화학적 안정성 및 전극의 가역성을 확인하였다. 이어서 dQ/dV 분석을 통해 많은 충전 및 방전 과정 이후 실리콘 음극의 구조적 안정성을 분석하였고 xPAA-B-DA 로 제작된 음극이 500 사이클 동안 가역적이며 안정한 실리콘 구조를 유지하고 있음을 확인하였다. 더 나아가, EIS 분석을 통해 충전 및 방전 과정이

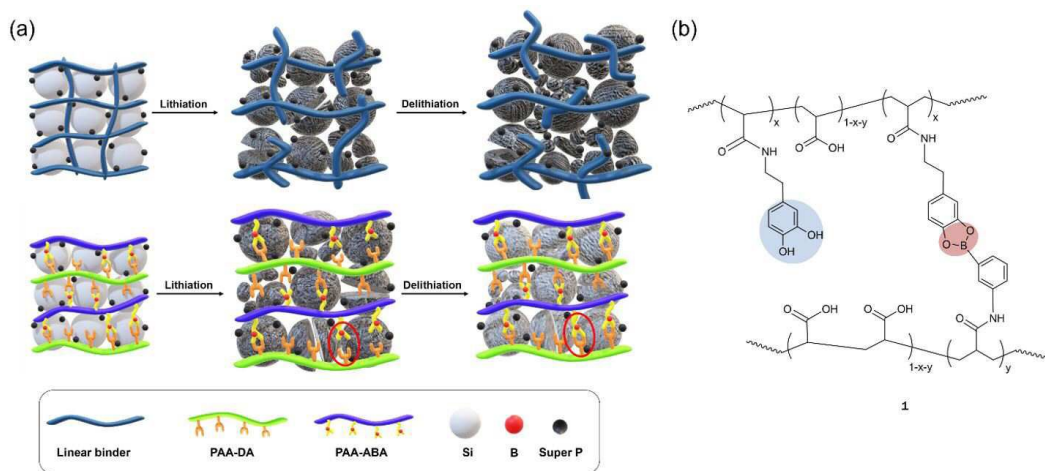
진행된 후의 실리콘 음극의 저항을 측정하였고 xPAA-B-DA 로 제작된 실리콘 음극이 초기 SEI 저항 및 100 사이클 이후에도 제일 적은 저항 값을 보여주며 xPAA-B-DA 도입에 따른 구조적 안정화로 인한 실리콘 음극 내부 저항의 개선을 확인하였다.

[0184] 추가적으로 xPAA-B-DA 고분자 바인더를 사용한 350-Si@xPAA-B-DA 전극의 경우 0.5 C의 충전 및 방전 속도 조건에서 2880.21 mAh g⁻¹의 초기 방전 용량과 100 cycles 이후 70.84%로 우수한 용량 유지력(capacity retention)을 나타내는 등 상업화를 위한 마이크로 입자 적용 가능성을 보여주었다.

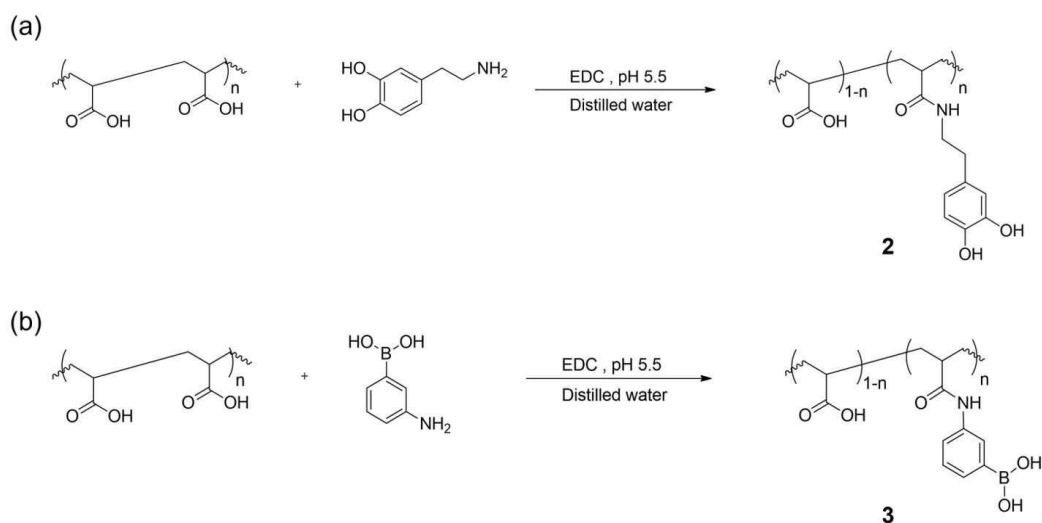
[0185] 결론적으로 본 발명에서 개발된 신규 고분자 바인더인 xPAA-B-DA가 도입된 경우 통상적으로 사용되는 고분자 바인더들에 비해 월등한 성능을 보여주며, 가역적인 보론산 에스터 교환-결합 반응을 통해 자가 복원 성능을 가지고 높은 기계적 특성을 가지는 새로운 고강도 수계 고분자 바인더로서의 밝은 전망을 성공적으로 제시하였다.

도면

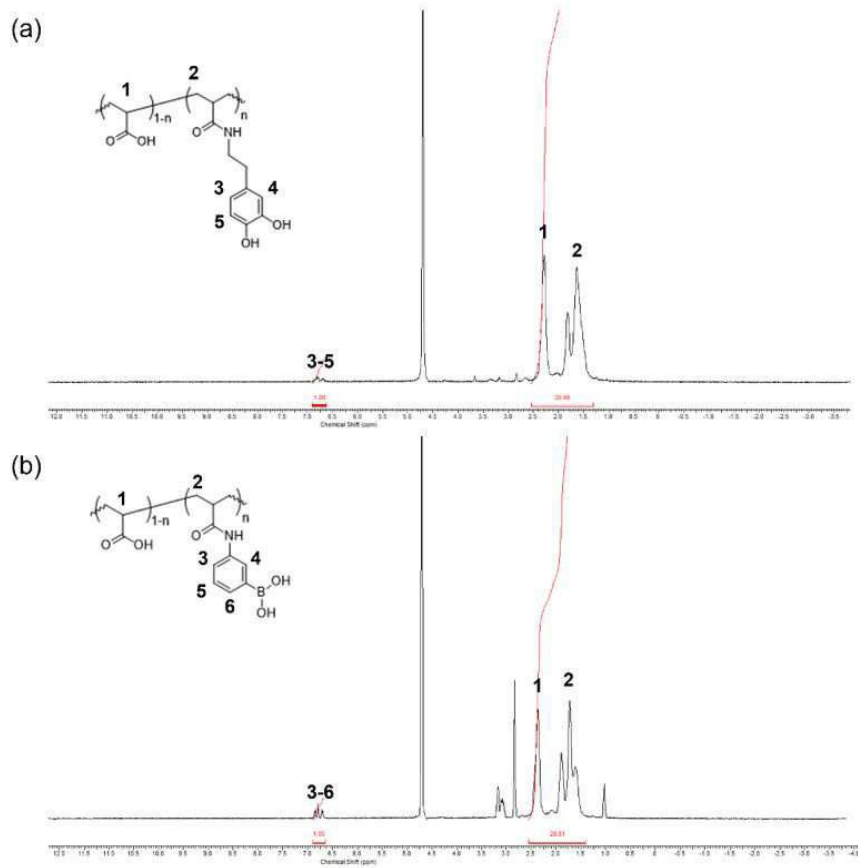
도면1



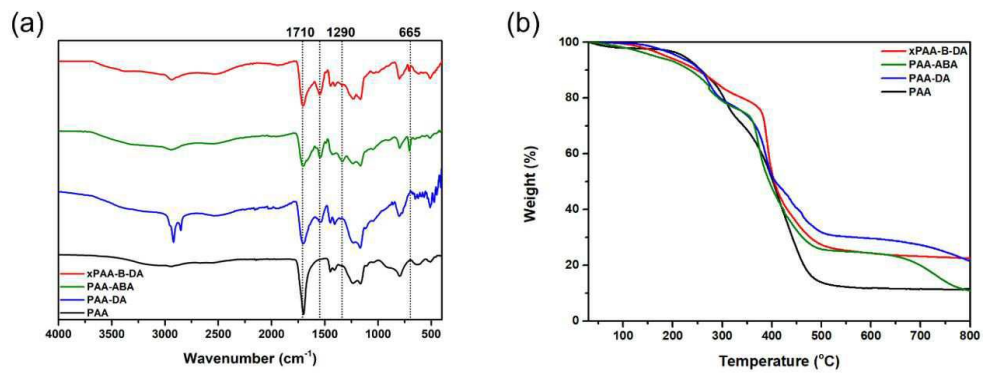
도면2



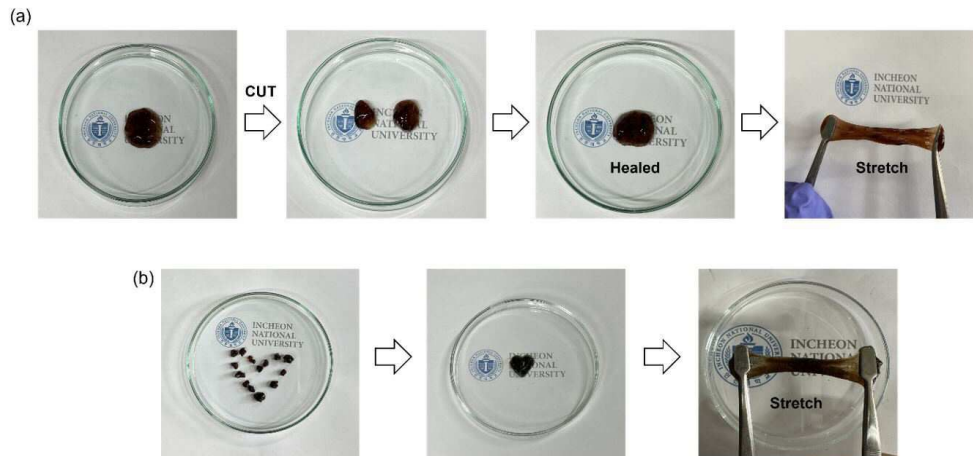
도면3



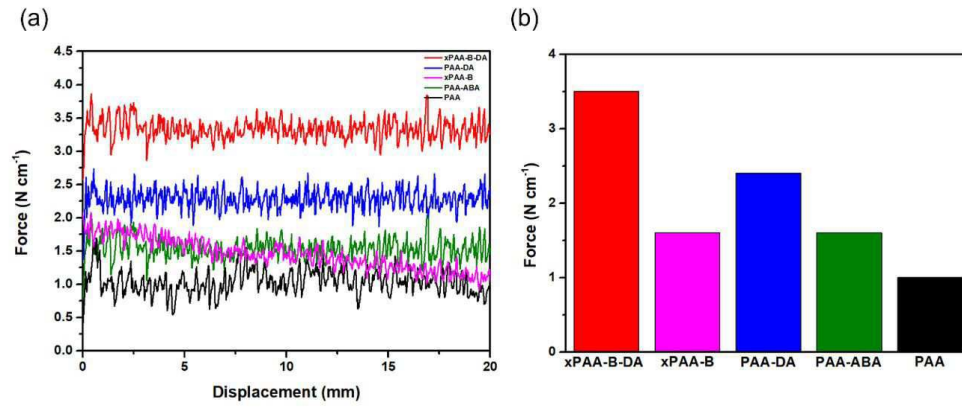
도면4



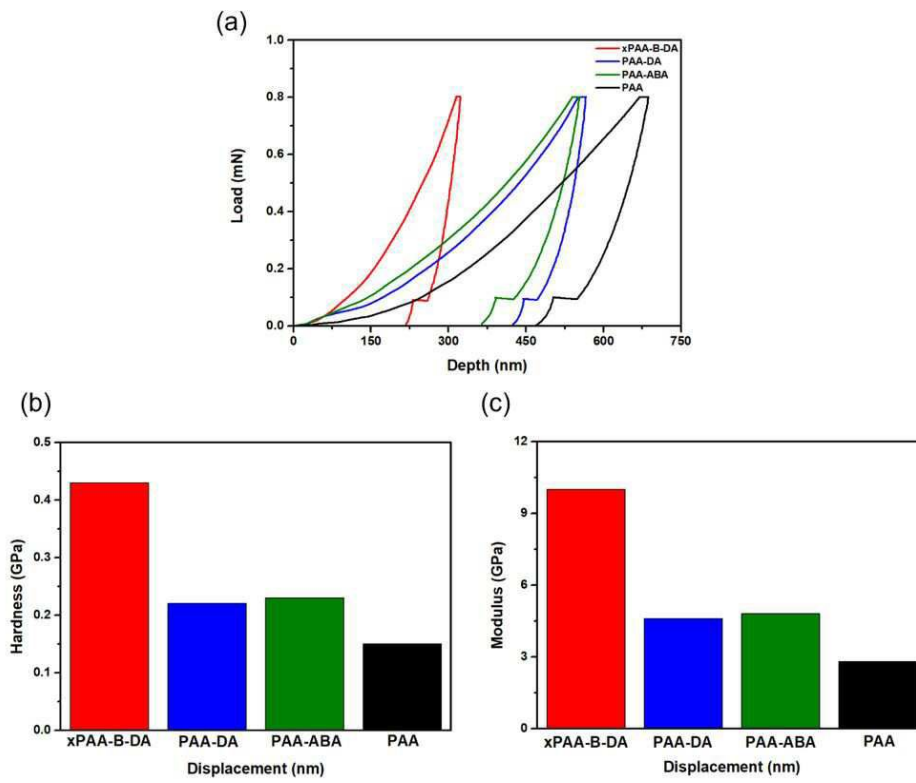
도면5



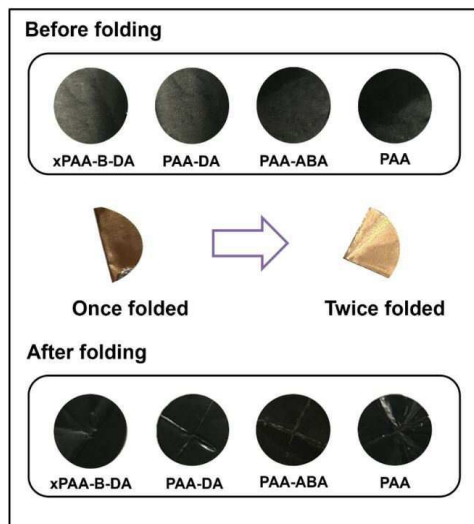
도면6



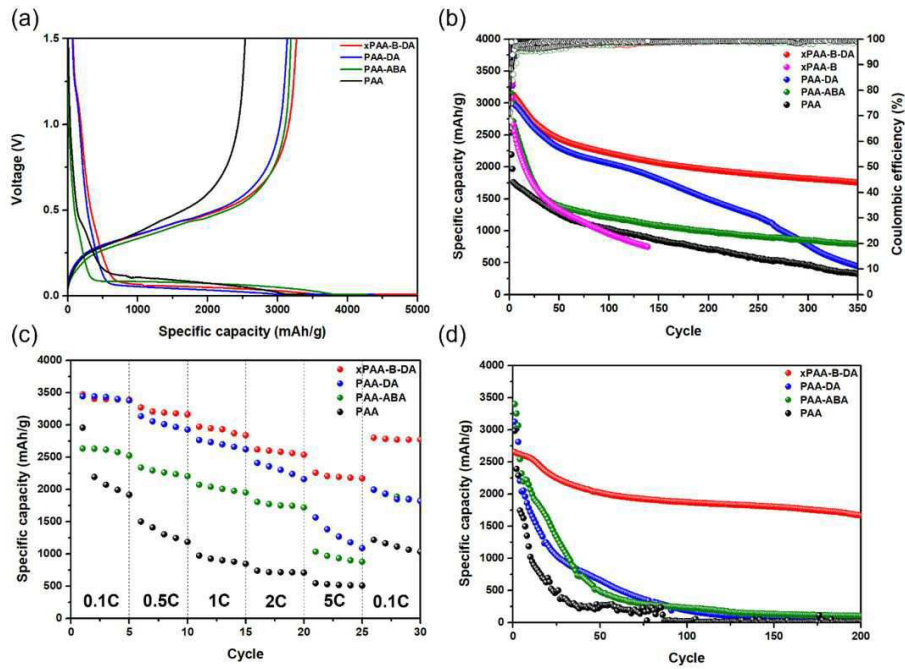
도면7



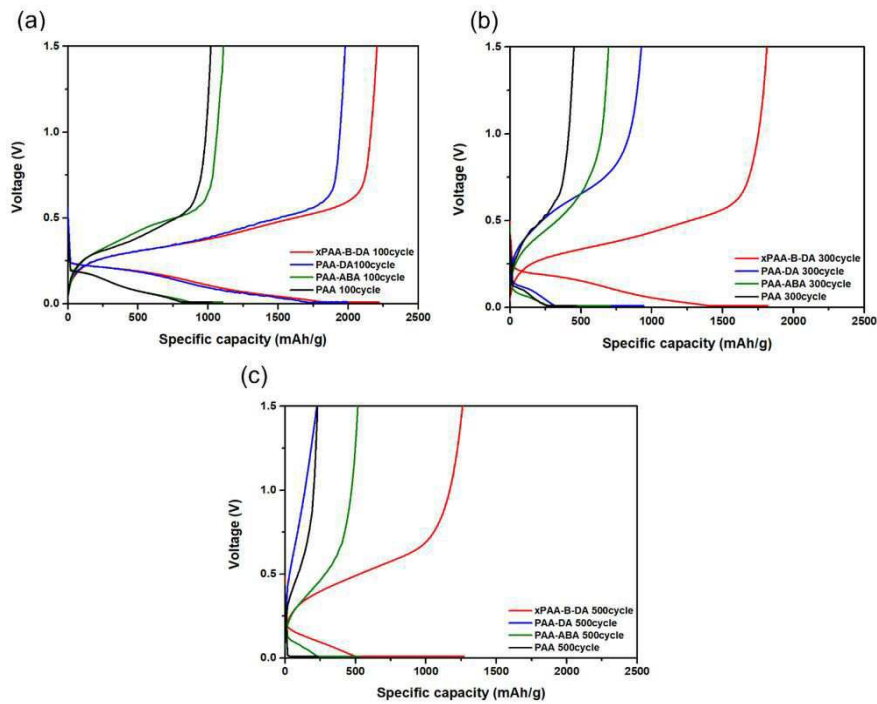
도면8



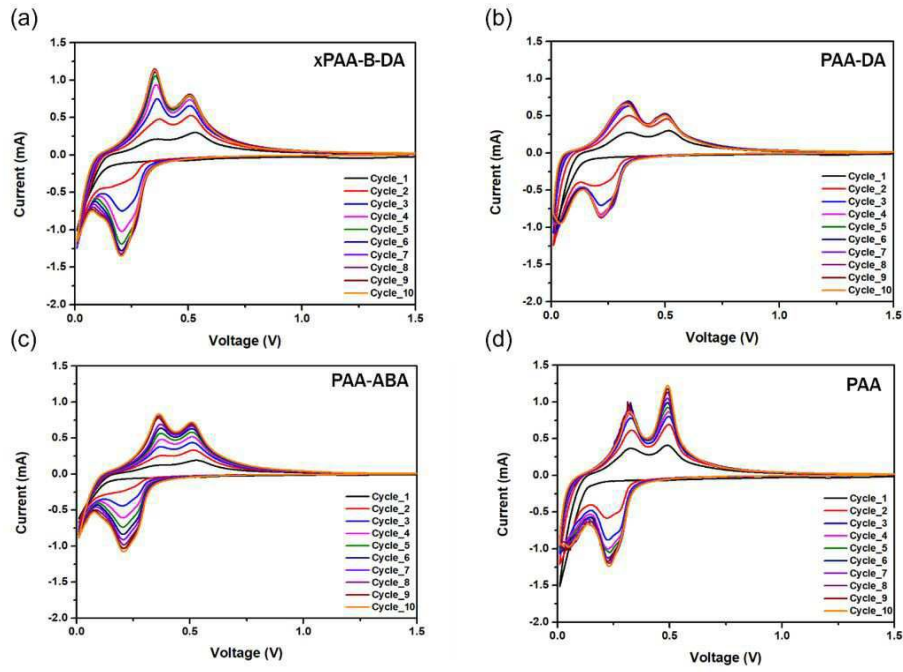
도면9



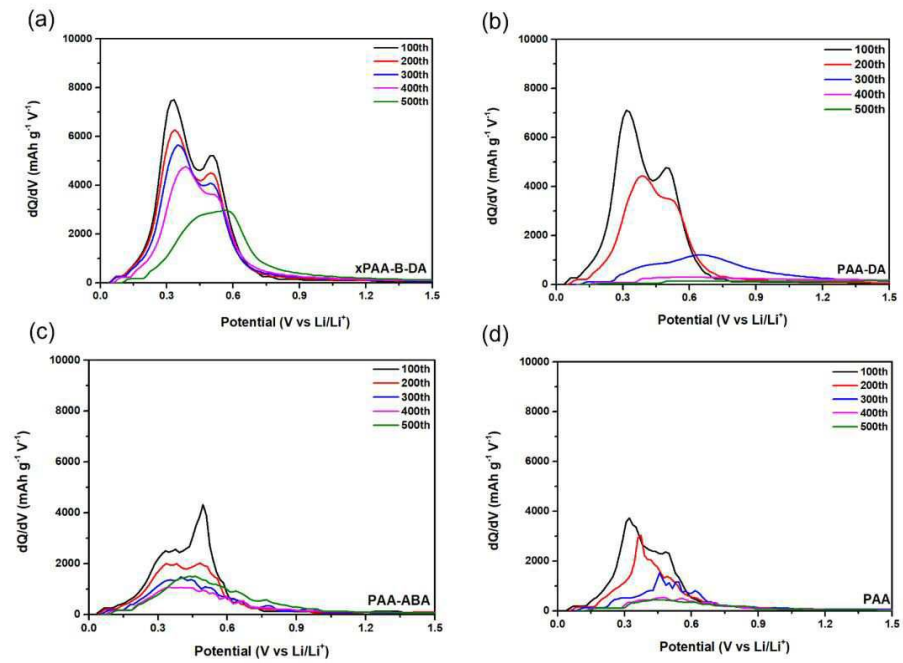
도면10



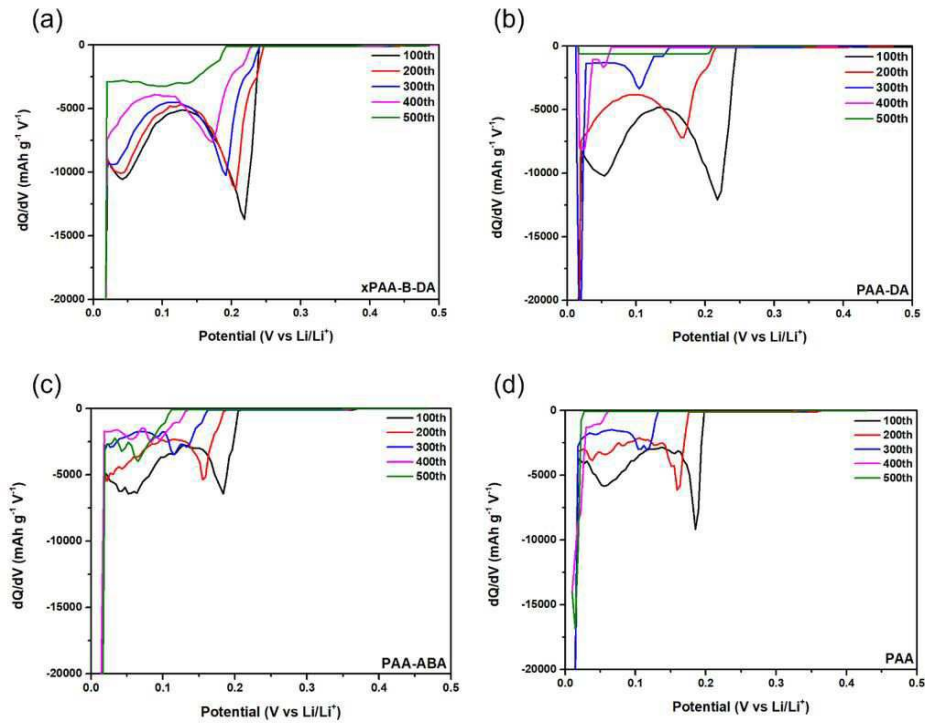
도면11



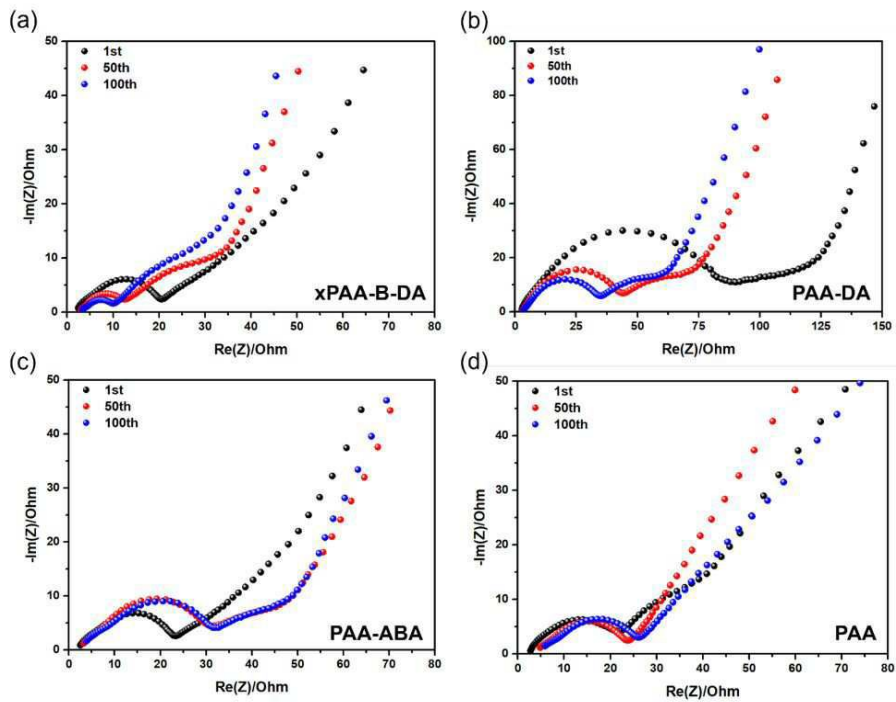
도면12



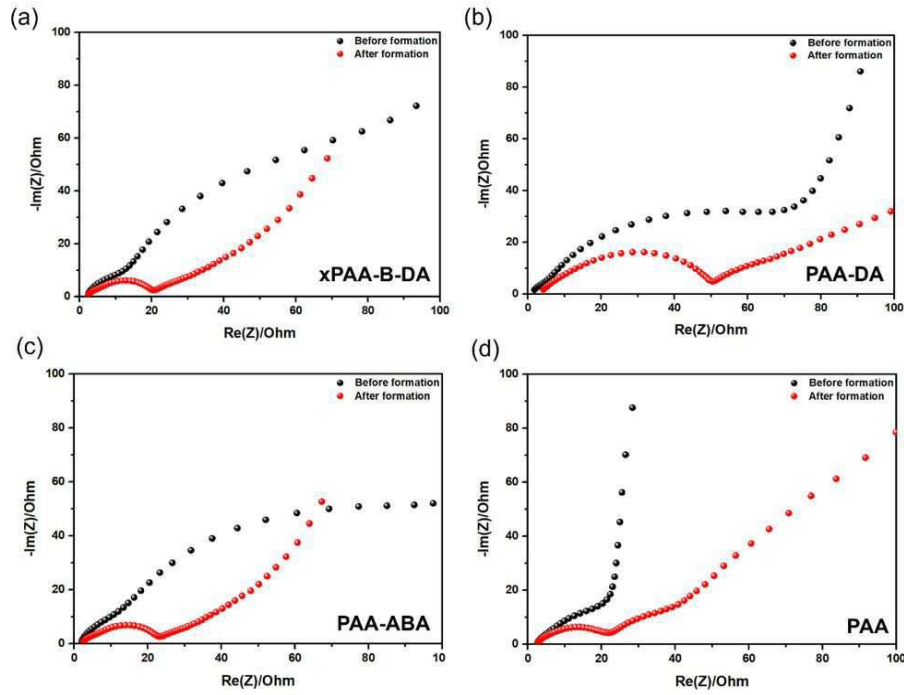
도면13



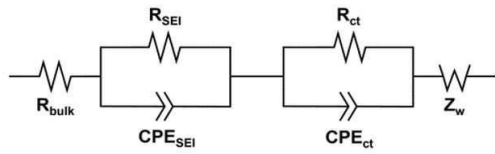
도면14



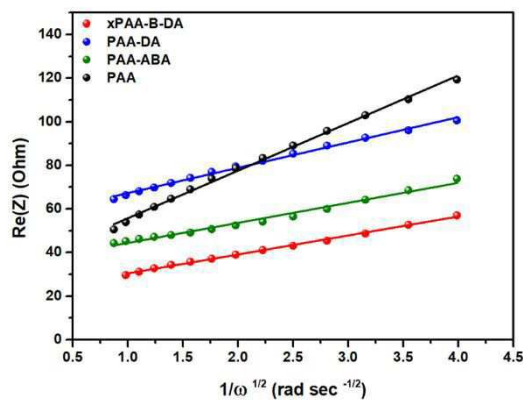
도면15



도면16

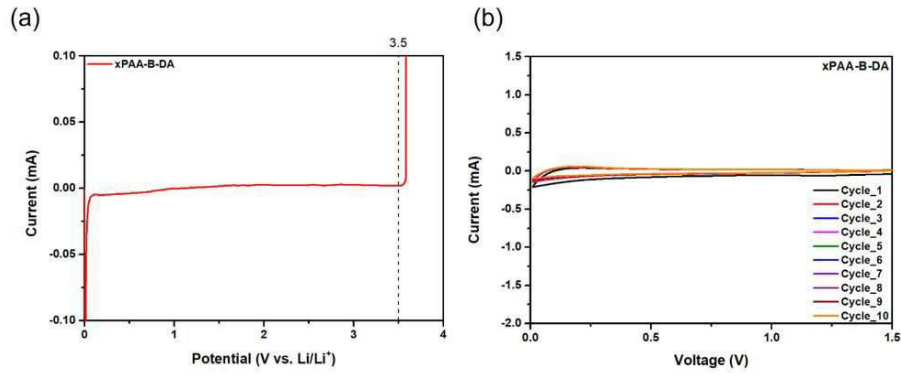


도면17

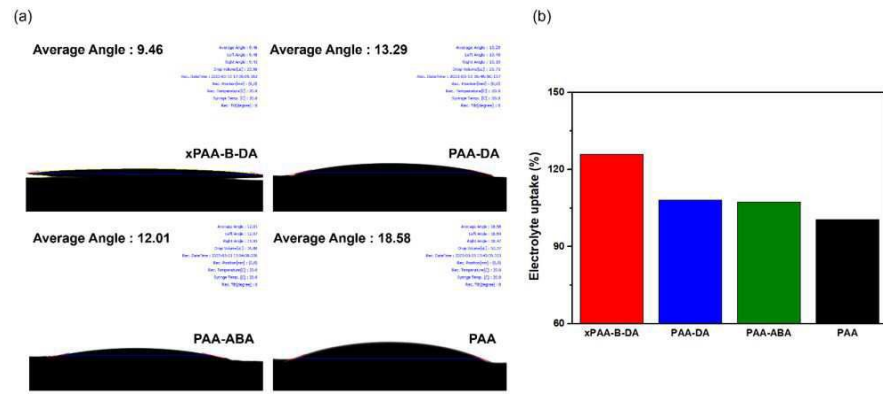


Binder	Diffusion of Lithium (D_{Li^+})
xPAA-B-DA	3.6558×10^{-10}
PAA-DA	1.5583×10^{-10}
PAA-ABA	3.0843×10^{-10}
PAA	5.8158×10^{-11}

도면18

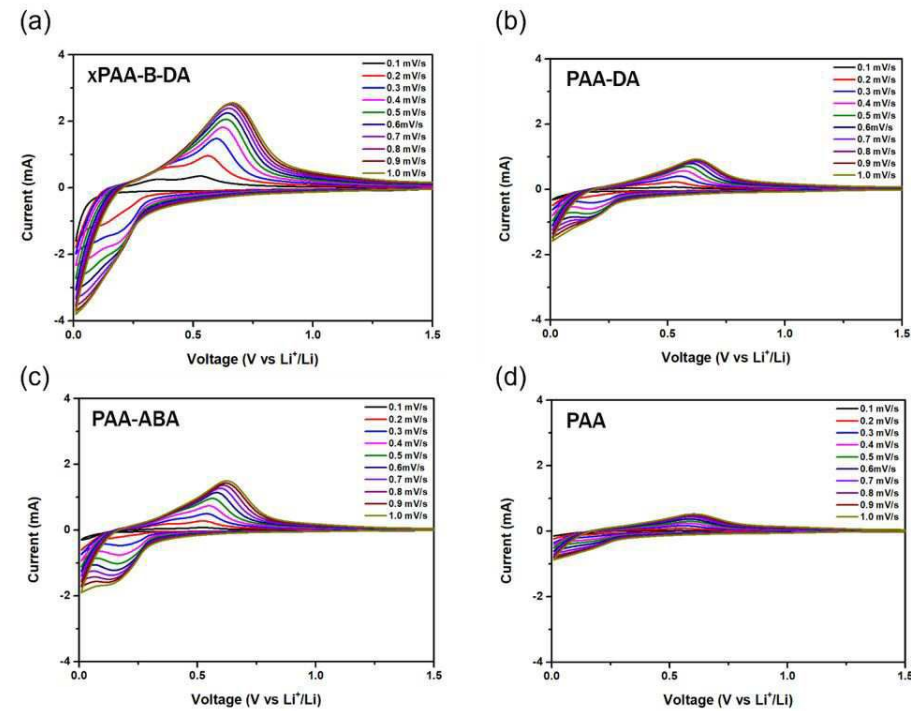


도면19

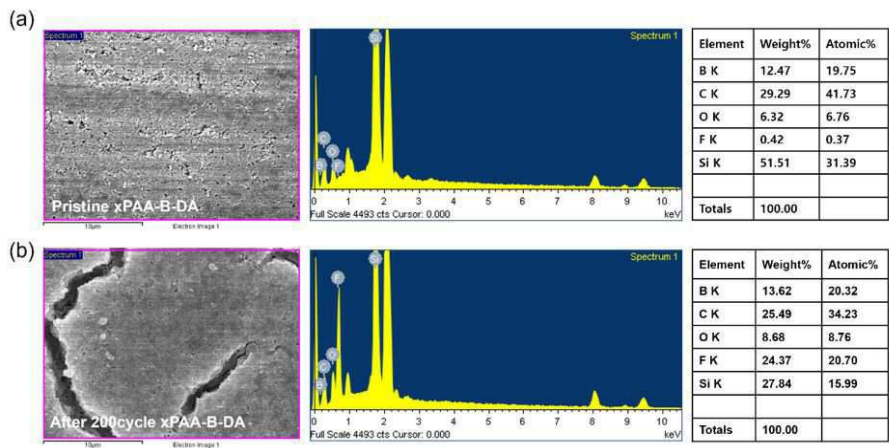


$$\text{Electrolyte uptake (\%)} = \frac{\text{the weight of electrode after soaking in the electrolyte for 1h}}{\text{the weight of electrode before soaking in the electrolyte}} \times 100$$

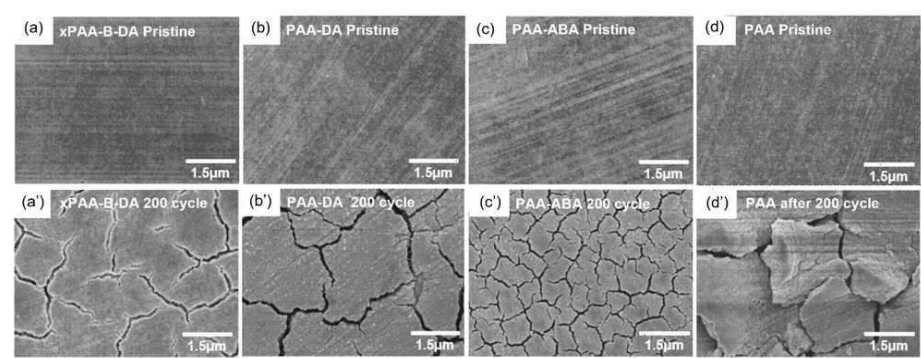
도면20



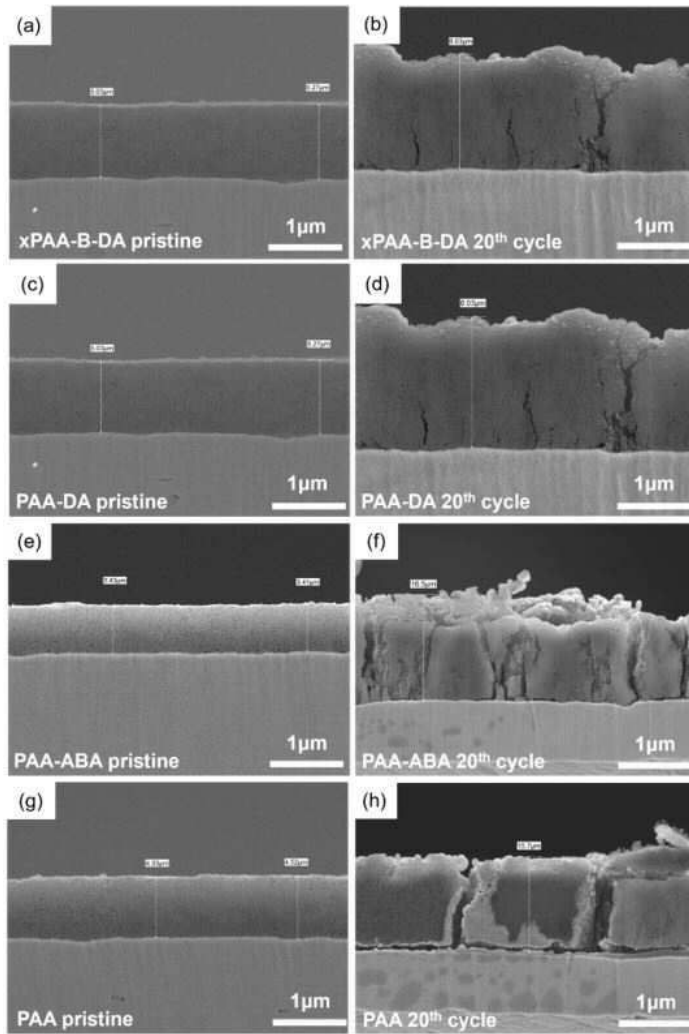
도면21



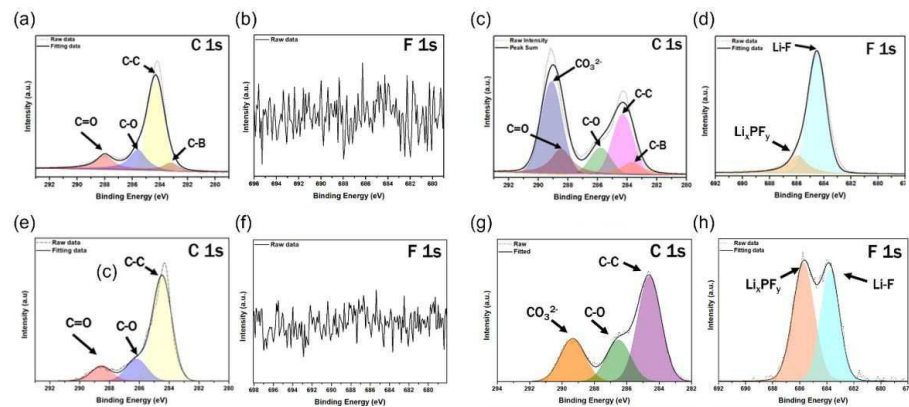
도면22



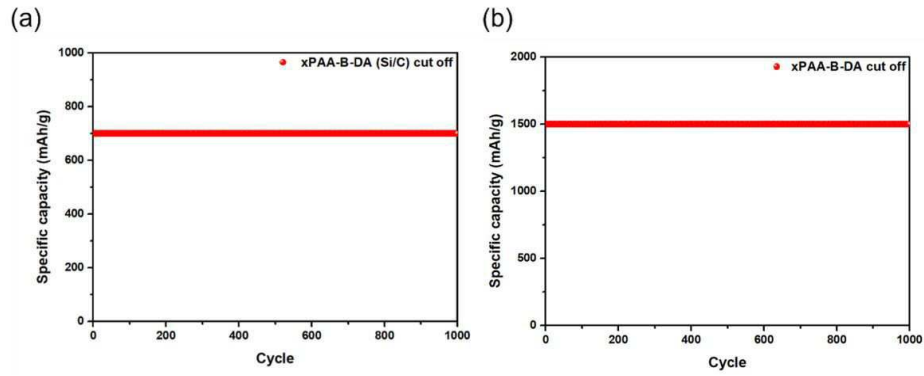
도면23



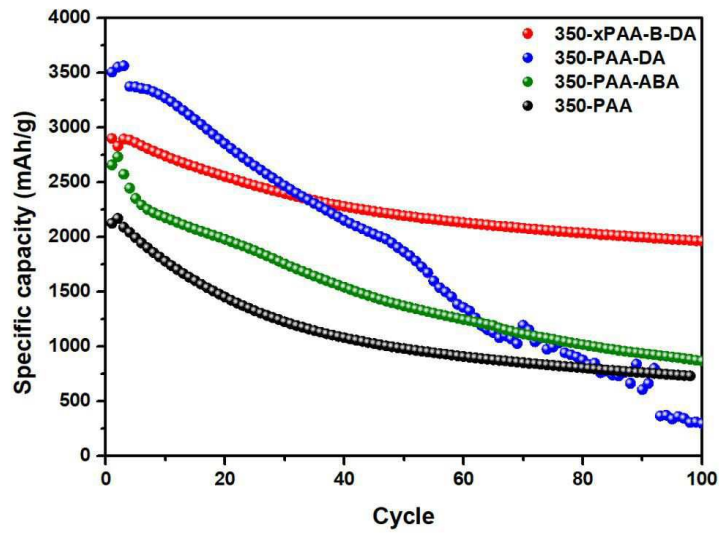
도면24



도면25



도면26



도면27

