(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0015707
(43) 공개일자 2018년02월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0014623(분할)
(22) 출원일자 2018년02월06일
심사청구일자 2018년02월06일
(62) 원출원 특허 10-2016-0088362
원출원일자 2016년07월13일
심사청구일자 2016년07월13일

(71) 출원인
한발대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96
유명현
대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

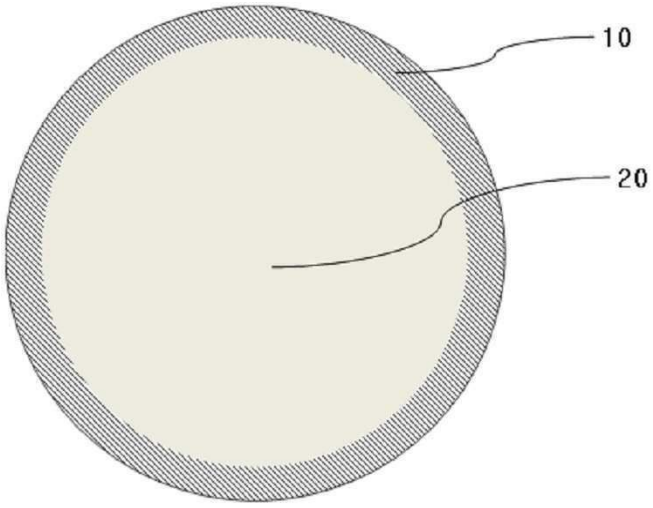
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 **도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 입자층, 이를 포함하는 전극 및 이들의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 도파민계 중합체가 코팅된 입자 및 이를 포함하는 전극은 자가중합 도파민계 중합체 입자가 배제됨으로써 바인더와의 우수한 결착력을 가지면서도 높은 전도성을 가지는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
송다노
충청남도 서천군 서천읍 사곡로75번길 6, 105동 701호 (서천클래시움아파트)
진다희
대전광역시 중구 태평로 89 삼부아파트5단지 53동 113호
황수연
대전광역시 유성구 진잠로149번길 24, 103동 1204호 (교촌동, 제이파크)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20158510050020
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지국제공동연구
연구과제명 덴드라이트 억제를 위한 이온분포제어형 전해질 및 미세패턴 전극기술 기반 리튬금속 이차전지 기술 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한국전자통신연구원
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 201403470002
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 지역혁신인력양성사업
연구과제명 플렉시블 리튬이차전지용 메탈파이버 집전체 개발
기 여 율 1/2
주관기관 한밭대학교 산학협력단
연구기간 2014.10.01 ~ 2016.09.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 도파민계 중합체가 코팅된 활물질 입자를 포함하되, 평균크기가 50~600 ㎚인 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 도전성 입자는 탄소계 도전성 입자인 이차전지용 전극.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 탄소계 도전성 입자는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 퍼니스 블랙, 오일-퍼니스 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 콜럼비아 탄소, 탄소섬유, 그라핀, 그라파이트 및 탄소계 도전성 물질을 포함하는 혼합 도전성 입자 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 4

제1항 내지 제3항에서 선택되는 어느 한 항의 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 입자층, 이를 포함하는 전극 및 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 리튬 이차전지 시장은 기존의 소형전지 산업에서 점차적으로 대형전지 시장으로 진화하고 있다. 이에 따라 전기 자동차(Electric vehicles), 에너지 저장 시스템(Energy storage systems) 등의 중대형 전지의 중요성이 대두되고 있어 이의 전기화학적 요구 특성을 충족시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 충/방전 횟수에 따른 전지의 수명, 비용량, 안정성, 에너지 밀도 등의 특성은 대형전지를 구현하기 위한 필수요소이다. 특히 에너지 저장 시스템 등의 규모가 큰 전지에 적용할 경우, 반복적인 충/방전으로 인한 전지의 수명 특성의 저하가 내연기관에 비하여 매우 큰 단점으로 작용하고 있다. 내연기관의 경우 이론적으로 가역적인 수명을 가지고 있는 반면, 에너지 저장 시스템에 사용되는 전지는 충/방전 횟수가 증가할수록 수명이 저하되는 비가역적인 단점을 가지고 있어, 이를 최대한 극복하여 가역적인 수명 특성의 구현을 목표로 하고 있다.

[0005] 전지의 수명 특성이 저하되는 주요 원인 중 하나는 전극의 열화 현상이다. 전극은 열화로 인해 전극 구조가 붕괴하여 발생된 노출된 전극과의 반응에 의해 전해액이 분해되고, 이에 따라 전해액이 감소됨으로서 수명 특성이 저하된다. 따라서 전지의 수명 특성의 저하를 최소화하기 위해서는 전극의 열화 현상을 극복하여 전극 구조의 붕괴 및 전해액의 분해를 방지해야 한다.

[0006] 전극의 열화현상을 극복하기 위한 수단으로 바인더가 사용되나, 충/방전으로 활물질에 리튬이온의 삽입 및 탈리가 반복적으로 진행됨에 따라 바인더의 초기 접착능력이 저하되고 결국 전극의 구조가 붕괴하게 된다.

[0007] 이를 방지하기 위해, 전극 내부의 결착력을 증가시켜 전극의 열화 현상을 극복하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 예컨대 음극활물질 표면에 바인더와의 결착력을 증가시키는 고분자층이 형성될 경우, 열화 현상에 의

한 전극의 구조 붕괴가 최소화될 수 있어, 전지의 장기 수명특성이 구현될 수 있다.

[0008] 한국등록특허 제10-1190364호에 음극활물질에 도파민계 단량체를 침지 방식으로 코팅하여 음극의 친수성을 증가시키는 기술을 개시한 바 있다. 이는 음극으로의 전해질 젖음을 유도하기 위한 종래의 숙성 공정이 수반되지 않으므로, 보다 빠른 시간 내에 전극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조할 수 있는 특징이 있다.

[0009] 그러나 침지 코팅 시 단량체 간의 중합으로 생성되는 도파민계 중합체 입자는 별도로 분리 및 제거가 어려워 전극에 필수적으로 포함됨에 따라 전극 내부 저항이 증가하여 목적으로 하는 전지의 장기 수명특성을 기대하기 어렵다. 이는 비도전성의 고분자가 입자 상태로 전극 내부에 존재하게 되며, 이 경우 전극의 전자 흐름을 방해하는 요소로 작용하기 때문이다.

[0010] 따라서 젖음성을 향상시킬 수 있고 바인더와의 결착력을 증가시킬 수 있는 도파민계 단량체 코팅 시 필연적으로 발생하는 도파민계 중합체 입자의 생성 자체를 배제하거나 이를 제거할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1190364호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 입자의 표면에 도파민계 중합체층을 형성하여 전극 내부의 결착력이 향상되어 열화현상을 감소시킬 수 있으며, 코팅 과정에서 발생하는 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성을 최소화하여 이에 의한 저항으로 인해 전지 구동에 악영향을 끼칠 수 있는 문제를 극소화할 수 있는 도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 전극 및 이들의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 따라서 본 발명의 목적은 코팅 과정에서 도파민계 중합체 입자의 생성을 제어할 수 있는 방법 또한 제공하는 것이다.

[0015] 이에 따라, 본 발명의 목적은 충/방전 횟수에 따른 전지의 수명 특성이 현저히 향상되는 이차전지 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0016] 또한 본 발명의 목적은 코팅 과정에서 도파민계 중합체 입자가 생성되는 문제를 최소화할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 본 발명은 도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 전극, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 일 예에 따른 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자의 제조 방법은 a) 도파민계 단량체를 포함하는 용액을 도전성 입자 또는 활물질 입자에 코팅 후 바로 감압여과하는 단계 및 b) 상기 감압여과를 통해 수득된 표면에 도파민계 단량체가 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 표면중합하는 단계를 포함한다.

[0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 코팅은 순간분산으로 수행되는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 순간분산 시에 상기 용액과 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자의 접촉시간은 3 분, 바람직하게는 30초 이하일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 감압여과는 잉여의 도파민계 단량체를 포함하는 용액을 제거하기 위한 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 도파민계 중합체층의 평균두께는 1 nm 이하, 구체적으로는 0.0001일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 예에 따른 이차전지용 전극은 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 포함하되, 자가중합 도파민계 중합체 입자(Self-cure polydopamine particle)를 포함하지 않는다.

[0025] 이때 상기 “자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는”의 의미는 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는다는 의미이다. 예를 들면, 본 발명의 일 예에 따른 이차전지용 전극은 종래의 코팅 방법에 의해 필연적으로 생성되는 평균크기 50~600 nm의 자가중합 도파민계 중합체 입자를 실질적으로 포함하지 않는 것을 의미한다.

[0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 도전성 입자는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 탄소계 도전성 입자일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 탄소계 도전성 입자는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 카본 블랙; 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙; 퍼니스 블랙; 오일-퍼니스 블랙; 채널 블랙; 램프 블랙; 서머 블랙; 콜럼비아 탄소; 탄소섬유; 그라핀; 그라파이트; 및 탄소계 도전성 물질을 포함하는 혼합 도전성 입자; 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0028] 또한 본 발명은 코팅 과정에서 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성을 최소화할 수 있는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0030] 본 발명의 도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 입자층 및 이를 포함하는 전극은 입자의 표면에 도파민계 중합체층을 형성하여 전극 내부의 결착력이 향상됨으로써 열화현상을 감소시킬 수 있으며, 코팅 과정에서 발생하는 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성을 최소화하여 이에 의한 저항으로 인해 전지 구동에 악영향을 끼칠 수 있는 문제를 극소화할 수 있는 효과가 있다.

[0031] 또한 본 발명의 도파민계 중합체층을 입자의 표면에 형성하는 방법은 코팅 과정에서 도파민계 중합체 입자의 생성을 제어할 수 있는 효과가 있다.

[0032] 이에 따라, 상기 전극을 포함하는 이차전지는 충/방전 횟수에 따른 전지의 수명 특성이 현저히 향상되는 효과가 있다.

[0033] 한편, 여기에 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자의 모식도가 도시된 도면이다.

도 2는 실시예 1(코팅O 도전재(샤워코팅))에 따른 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자의 제조 과정의 일 예가가 도시된 이미지이다. 도 2에서 좌측은 감압여과 과정의 일 예의 이미지이고, 우측은 감압여과에서 분리된 도전성 입자를 상온건조하는 표면중합 과정의 일 예의 이미지이다.

도 3은 비교예 1(코팅X 도전재) 및 실시예 1에 따른 도전성 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 X-선 광전자분광법(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 측정한 결과를 나타낸 데이터이다. 도 3에서, 좌측의 이미지 및 그래프는 비교예 1의 도전성 입자에 대한 데이터이며, 우측의 이미지 및 그래프는 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자에 대한 데이터이다.

도 4는 비교예 1에 따른 도전성 입자(좌측)와 실시예 1에 따른 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자(우측)의 물 분산 테스트의 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전극의 내부 결착력을 표면 및 계면 절단 분석시스템(Surface and interfacial cutting analysis system, SAICAS)으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 비교예 1, 비교예 2(코팅O 도전재(침지코팅)) 및 실시예 1에 따른 전극의 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따른 전극의 전기전도도 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8의 좌측 이미지는 비교예 2에 따른 경우를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM)으로 측정한 결과를 나타낸 것이며, 도 8의 우측 이미지는 별도로 도파민계 단량체를 포함하는 용액 상에서 생성된 자가중합 도파민계 중합체 입자를 주사전자현미경으로 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는 도파민계 중합체가 코팅된 입자, 이를 포함하는 입자층, 이를 포함하는 전극 및 이들의 제조 방법을 상세히 설명한다.

[0037] 본 발명에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.

[0038] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.

[0039] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0041] 본 발명은 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자, 이를 포함하는 전극, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법을 제공한다.

[0042] 이때 상기 “자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는”의 의미는 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는다는 의미이다. 예를 들면, 본 발명의 일 예에 따른 이차전지는 종래의 코팅 방법에 의해 필연적으로 생성되는 평균크기 50~600 nm의 자가중합 도파민계 중합체 입자를 실질적으로 포함하지 않는 것을 의미한다. 따라서 자가중합 도파민계 중합체 입자를 실질적으로 포함하지 않으면서 도전성 입자 또는 활물질 입자의 표면에 도파민계 중합체가 코팅층으로만 존재하는 것을 의미한다. 상기 자가중합 도파민계 중합체 입자(Self-cure polydopamine particle)는 용액 상에 존재하는 단량체가 서로 자가중합하여 생성되는 폴리도파민 입자(Polydopamine particle)를 의미한다.

[0043] 본 발명의 일 예에 따른 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자의 제조 방법은 a) 도파민계 단량체를 포함하는 용액을 도전성 입자 또는 활물질 입자에 코팅 후 바로 감압여과하는 단계 및 b) 상기 감압여과를 통해 수득된 표면에 도파민계 단량체가 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 표면중합하는 단계를 포함한다.

[0044] 상기 a) 단계에서의 “코팅”은 도파민계 단량체를 포함하는 용액이 도전성 입자의 표면에 형성되는 것을 의미하며, 이때 도파민계 단량체가 도전성 입자의 표면에서 중합되지 않고 젖어 있는 상태를 의미한다.

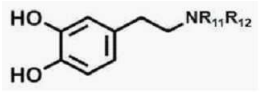
[0045] 상기 b) 단계에서의 “표면중합”은 도파민계 단량체가 입자 표면에서 자가중합하는 것의 의미한다. 도파민계 중합체가 코팅되어 표면중합된 도전성 입자 또는 활물질 입자의 모식도는 도 1에 도시되어 있다.

[0046] 또한 상기 a) 단계 및 상기 b) 단계를 거치는, 용액을 입자 표면에 적신 후 중합하여 최종적으로 폴리머를 코팅하는 것을 “샤워코팅”이라 한다.

[0047] 상기 용액은 도파민계 단량체가 중합할 수 있는 pH 조건을 가지며, 상기 pH는 예컨대 7~12, 바람직하게는 8~10의 범위일 수 있다. 도파민계 단량체는 상기 pH 범위의 용액 상에서 자가중합 특성을 가지므로, 이후 b) 단계의 표면중합을 위해 상기 용액의 pH 범위를 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.

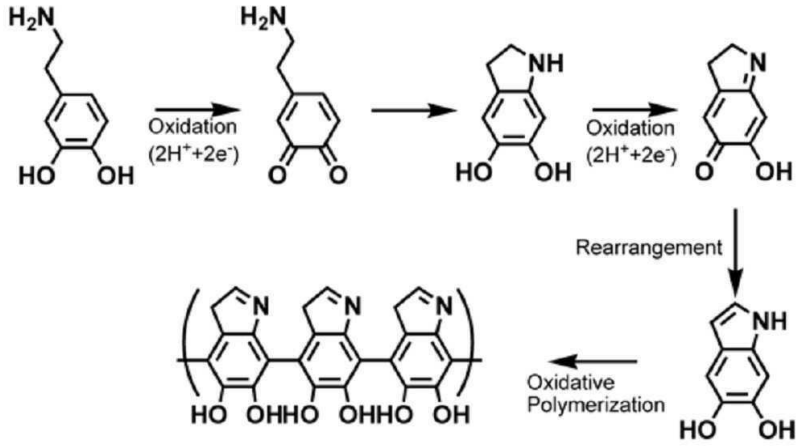
[0048] 상세하게, 도파민계 단량체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 상기 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물은 하기 화학식 1을 포함할 수 있다. 이때 하기 화학식 1에서, 하기 R_{11} 내지 R_{12}는 각각 독립적으로 수소 또는 C1~C5 알킬에서 선택되고 최소한 어느 하나는 수소일 수 있으며, 하기 화학식 1에서 도시되지 않은 치환체를 더 포함할 수 있다.

[0049] [화학식 1]

[0050] 

[0051] 상기 화학식 1과 같은 화합물은 상술한 pH 범위에서 폴리도파민으로 자가중합이 이루어진다. 이러한 도파민계 단량체는 낮은 가격과 친환경적인 증류수 등의 용액 기반의 완충용액 상에서 자가중합될 수 있다. 이를 통하여 도전성 입자 또는 활물질 입자 표면에 폴리도파민층이 형성될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 화학식 1은 도파민을 포함할 수 있으며, 도파민은 하기 화학식 2와 같은 반응으로 중합되어 폴리도파민을 형성할 수 있다.

[0052] [화학식 2]

[0053] 

[0054] 그러나 자가중합이 가능한 도파민계 단량체를 포함하는 용액에 도전성 입자 또는 활물질 입자를 침지하여 입자 표면에 도파민계 중합체층을 형성할 경우, 도파민계 단량체가 입자 표면에서만 중합되는 것이 아니라, 용액 상에서 단량체끼리 중합하여 도 8에 도시된 바와 같은 자가중합 도파민계 중합체 입자가 형성된다. 자가중합 도파민계 중합체 입자는 전극 및 전지에 있어서 도전성을 크게 저하시키는 악영향을 초래하므로 이를 배제하는 것이 무엇보다 중요하다.

[0055] 상기 자가중합 도파민계 중합체 입자를 분리하기 위해 원심분리, 침지 방법 등이 사용될 수 있으나, 이러한 방법으로는 자가중합 도파민계 중합체 입자를 완벽하게 제거할 수 없다. 따라서 상기 방법 등으로 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자로 제조되는 전극에는 자가중합 도파민계 중합체 입자가 필연적으로 포함되므로, 도전성이 현저히 저하되는 치명적인 단점이 존재한다. 하지만 상기 a) 단계의 코팅 및 감압여과와 b) 단계의 표면중합이 순차적으로 수행될 경우, 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성되어 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자와 함께 포함되어 수득되는 것을 미연에 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0056] 따라서 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자 및 바인더를 포함하여 제조되는 입자층을 가지는 전극은 도전성 입자 또는 활물질 입자의 높은 도전성이 거의 그대로 유지될 수 있을 뿐만 아니라 도파민계 중합체층에 의한 바인더와의 충분한 결착력이 나타나는 효과가 있다. 따라서 전극의 열화에 의한 구조 붕괴를 억제하여 전극 및 이를 포함하는 전지의 수명이 현저히 향상될 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계는 도파민계 단량체를 포함하는 용액을 도전성 입자 또는 활물질 입자에 코팅 후 바로 감압여과하는 단계이다. 상세하게, 도전성 입자 또는 활물질 입자의 표면에 도파민계 단량체가 단시간 접촉하여 얇은 액상의 층을 형성하도록 하는 단계일 수 있다. 따라서 자가중합 도파민계 중합체 입자는 형성되지 않고 도전성 입자의 표면에는 얇은 용액 층이 형성될 수 있다. 즉, 자가중합 도파민계 중합체 입자는 생성되지 않거나 배제될 수 있다.

[0058] 상기 a) 단계에서 코팅은 순간분산 방법으로 수행되는 것일 수 있다. 즉, 상기 a) 단계는 도파민계 단량체를 포함하는 용액에 도전성 입자 또는 활물질 입자를 순간분산하여 코팅 후 바로 감압여과하는 단계일 수 있다. 상기 순간분산은 상기 용액에 도전성 입자 또는 활물질 입자를 가능한 빨리 분산하는 코팅 방법을 의미할 수 있다.

[0059] 이때 상기 순간분산 시에 상기 용액과 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자의 접촉시간은 가능한 최소화하는 것이 바람직하며, 예컨대 상기 접촉시간은 3 분 이하, 바람직하게는 30 초 이하일 수 있다. 이때 접촉시간의 하한

값은 작을수록 좋으며, 구체적으로 0.001 초를 예시할 수 있다.

[0060] a) 단계의 수행되는 시간이 중요한 이유는 도파민계 단량체가 용액에 혼합되는 순간 자가중합 특성이 활성화므로, 시간이 경과함에 따라 자가중합 도파민계 중합체 입자가 생성되고, 그 수가 점차적으로 증가하기 때문이다. 따라서 도전성 입자 또는 활물질 입자에 상기 용액이 접촉된 직후부터 감압여과를 통해 도파민계 단량체가 표면에 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자가 수득될 때까지의 시간을 최소화하는 것이 바람직하다.

[0061] 상술한 바와 같이, 상기 a) 단계의 감압여과는 잉여의 도파민계 단량체를 포함하는 용액을 제거하는 것을 포함할 수 있다. 순간분산 방법 등에 의해 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성을 미연에 방지할 수 있으나, 경우에 따라 소량의 자가중합 도파민계 중합체 입자가 생성될 수 있다. 따라서 이후 감압여과가 더 수행되어 자가중합 도파민계 중합체 입자를 형성하는 과잉의 용액을 제거할 수 있으므로, 자가중합 도파민계 중합체 입자의 생성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0062] 뿐만 아니라 감압여과 후 수득된 도전성 입자 또는 활물질 입자의 표면은 도파민계 단량체를 포함하는 용액이 최소량으로 젖어 있는 상태이므로, 이후 b) 단계를 거쳐 매우 얇은 두께를 가지는 도파민계 중합체층이 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자가 제조될 수 있다. 따라서 a) 단계 및 b) 단계를 거쳐 제조된 도파민계 중합체층이 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자는 바인더와의 충분한 결착력을 가지는 것은 물론, 도전성 입자 또는 활물질 입자의 초기 높은 도전성을 거의 그대로 유지할 수 있는 효과가 있다.

[0063] 상술한 바와 같이, a) 단계는 입자의 표면에 단량체층을 형성하는 단계를 의미할 수 있으며, b) 단계는 입자의 표면에 형성된 단량체층을 표면중합하여 중합체층을 형성하는 단계를 의미할 수 있다.

[0064] 또한 도파민계 단량체가 도전성 입자 또는 활물질 입자 표면에 코팅되는 것은 전체 면적에 되는 것이 바람직하지만, 도전성의 저하를 최소화하기 위해서 도전성 입자 또는 활물질 입자의 일부 면적에 코팅될 수 있다. 따라서 자가중합 도파민계 중합체 입자가 포함되지 않는 측면에서 보다 바람직할 수 있다.

[0065] 상기 a) 단계의 감압여과 시의 압력은 대기압 미만이면 크게 제한되지 않으며, 예컨대 0.5 atm 이하, 바람직하게는 0.001~0.3 atm 범위일 수 있다. 상기 범위를 만족할 경우, 도전성 입자 또는 활물질 입자의 표면에는 도파민 용액이 젖어있어 도파민계 중합체층이 얇고 안정적으로 형성될 수 있다. 또한 잉여의 도파민계 단량체를 포함하는 용액이 원활히 제거되어 도파민계 중합체 입자 자체가 수득되는 도전성 입자 또는 활물질 입자에 포함되지 않는다.

[0066] 상기 a) 단계의 용액인 용매는 도파민계 단량체가 용해될 수 있고 도파민계 단량체와 부반응하지 않는 것이라면 공지된 다양한 물질이 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 용액은 증류수인 것이 도파민계 단량체의 용해 및 자가중합 반응이 용이하게 활성화될 수 있을 뿐만 아니라, 경제성 및 친환경적인 측면에서 바람직하지만, 이에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[0067] 상기 a) 단계의 용액에 포함되는 도파민계 단량체의 함량비는 크게 제한되지 않으며, 상기 함량비의 조절에 의해 도전성 입자 또는 활물질 입자에 표면중합되어 형성되는 도파민계 중합체층의 중합 정도 또는 균일성이 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 용액은 용액 전체 중량에 대하여 도파민계 단량체 0.01~5 중량%를 포함할 수 있다.

[0068] 또한 상기 a) 단계의 용액에 포함되는 도전성 입자 또는 활물질 입자의 투입비는 도전성 입자 또는 활물질 입자의 표면에 상기 용액이 젖을 정도라면 무방하며, 예컨대 용액 100 중량부에 대하여 도전성 입자 또는 활물질 입자 0.1~1,000 중량부인 것일 수 있다. 하지만 상기 투입비는 경우에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0069] 상술한 바와 같이, a) 단계의 용액은 도파민계 단량체의 자가중합이 활성화될 수 있는 pH 범위를 만족하는 것이 바람직하다. 따라서 상기 용액은 pH 조절제, 완충제 등을 더 포함할 수 있으므로, 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자의 제조 방법은 a) 단계 이전에 용액에 pH 조절제 또는 pH 조절제와 완충제 등을 혼합하여 용매의 pH를 조절하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 pH 조절은 공지된 다양한 것들이 있으므로 제한되지 않으며, pH 조절제 또는 완충제가 용액에 혼합되는 함량비는 용액의 pH가 요구 pH가 되거나 유지될 수 있도록 적절히 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다.

[0070] 상기 pH 조절제는 요구 pH로 조절 할 수 있는 것이라면 제한되지 않으며, 예컨대 젖산 또는 그의 염, 피롤리돈 카르복시산 또는 그의 염 및 아미노산 군(라이신, 히스티딘, 아르기닌, 아스파르트산, 트레오닌, 세린, 글루탐산, 프롤린, 글리신, 알라닌, 발린, 메티오닌, 이소로이신, 로이신, 티로신, 페닐알라닌, 하프시스테인, 시스테

인, 아스파라긴, 글루타민 또는 트립토판 등) 등의 성분 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0071] 상기 완충제는 요구 pH에 해당하는 것이라면 제한되지 않으며, 예컨대 트리스 완충제(TRIS buffer), 시트레이트 완충제(CITRATE buffer), 비스-트리스 완충제(BIS-TRIS buffer), MOPS 완충제(MOPS buffer), 포스페이트 완충제(PHOSPHATE buffer), 카보네이트 완충제(CARBONATE buffer), HEPES 완충제(HEPES buffer), 트리신 완충제(TRICINE buffer), 바이신 완충제(BICINE buffer) 또는 TAPS 완충제(TAPS buffer) 등을 포함할 수 있다.

[0072] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자는 이 분야에서 사용되는 도전성 입자 또는 활물질 입자이면 무방하다. 상기 도전성 입자 또는 상기 활물질 입자는 바람직하게는 도파민계 중합체층과 화학적 결합을 형성할 수 있는 입자일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 도전성 입자가 탄소계 도전성 입자일 수 있다.

[0073] 구체적인 일 예로, 탄소계 도전성 입자는 예컨대 카본 블랙; 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙; 퍼니스 블랙; 오일-퍼니스 블랙; 채널 블랙; 램프 블랙; 서머 블랙; 콜럼비아 탄소; 탄소섬유; 그라핀; 그라파이트; 및 탄소계 도전성 물질을 포함하는 혼합 도전성 입자; 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0074] 구체적인 일 예로, 상기 활물질은 입자 상태의 양극활물질 또는 입자 상태의 음극활물질일 수 있다.

[0075] 상기 양극활물질은 리튬 이온의 가역적인 탈/삽입이 가능한 물질이면 사용 가능하며, 통상적인 리튬 이차전지의 양극에 사용되는 전극 물질이면 무방하다. 일 예로, 양극활물질은 $LiCoO_2$로 대표되는 층상 구조의 산화물, $LiMn_2O_4$로 대표되는 스피넬 구조의 산화물 또는 $LiFePO_4$로 대표되는 올리빈 구조의 포스페이트계 물질 등일 수 있다. 상기 층상 구조의 리튬-금속 산화물은 $LiMO_2$(M은 Co 및 Ni에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 전이금속); Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Zr, Ce, Ti, B 및 Mn에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 이종 원소로 치환되거나, 이러한 이종 원소의 산화물로 코팅된 $LiMO_2$(M은 Co 및 Ni 에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 전이금속); $Li_xNi_\alpha Co_\beta M_\gamma O_2$(0.9≤x≤1.1인 실수, 0.7≤α≤0.9인 실수, 0.05≤β≤0.35인 실수, 0.01≤γ≤0.1인 실수, α + β + γ =1, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr, Mn 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소); 또는 $Li_xNi_aMn_bCo_cM_dO_2$(0.9≤x≤1.1인 실수, 0.3≤a≤0.6인 실수, 0.3≤b≤0.4인 실수, 0.1≤c≤0.4인 실수, a+b+c+d=1, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소)등을 포함할 수 있다. 상기 스피넬 구조의 리튬-금속 산화물은 $Li_aMn_{2-x}M_xO_4$(M=Al, Co, Ni, Cr, Fe, Zn, Mg, B 및 Ti에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소, 1≤a≤1.1인 실수, 0≤x≤0.2인 실수) 또는 $Li_4Mn_5O_{12}$등을 포함할 수 있다. 상기 올리빈 구조의 포스페이트계 물질은 $LiMPO_4$(M은 Fe, Co, Mn) 등을 포함할 수 있다. 또한 상기 양극활물질은 단일한 물질 또는 둘 이상 물질(제1양극활물질 및 제2양극활물질)의 복합체일 수 있다. 이러한 복합체는 제1양극활물질 및 제2양극활물질이 단순 혼합된 구조; 제1양극활물질의 코어-제2양극활물질의 쉘인 코어쉘 구조; 제1양극활물질의 매트릭스에 제2양극활물질이 담지(load or embedded)된 구조; 0차원, 1차원 내지 2차원 나노 구조의 제1양극활물질에 제2양극활물질이 코팅되거나 담지된 구조; 또는 제1양극활물질과 제2양극활물질이 각각 층을 이루며 적층된 적층 구조;일 수 있다. 그러나, 본 발명이 양극활물질의 구체적 물질 및 복합화된 구조 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0076] 상기 음극활물질은 리튬 이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하며, 음극활물질은 리튬 인터칼레이션 가능한 물질이면 족하다. 비한정적인 일 예로, 음극활물질은 리튬(금속 리튬), 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 그라파이트, 실리콘, Sn 합금, Si 합금, Sn 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, Ni 산화물, Fe 산화물(FeO) 및 리튬-티타늄 산화물($LiTiO_2$, $Li_4Ti_5O_{12}$) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0077] 전술한 바와 같이, 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자는 탄소계 도전성 입자 또는 활물질 입자인 것이 바람직하다. 특히 탄소계 도전성 입자 또는 활물질 입자와 도파민계 중합체층은 화학적 결합으로 높은 구조 안정성을 가질 수 있다. 따라서 도파민계 중합체가 코팅된 탄소계 도전성 입자 또는 활물질 입자를 포함하여 제조되는 전극은 높은 충/방전 횟수에도 열화 현상에 의한 전극 구조의 붕괴를 방지할 수 있어 이차전지의 수명 특성이 현저히 향상될 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계는 상기 감압여과를 통해 수득된 표면에 도파민계 단량체가 형성된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 표면중합하는 단계이다. 상기 표면중합은 도파민계 단량체의 표면중합이 완료될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 10~40℃에서 1 분 이상, 바람직하게는 1~48 시간 동안 중합되는 것일 수 있

다. 하지만 제시된 값은 구체적인 설명을 위한 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다. 따라서 b) 단계를 거쳐 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자가 제조될 수 있다.

[0079] 상기 도파민계 중합체층의 평균두께는 바인더와의 충분한 결착력 및 우수한 도전성이 구현될 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으며, 예컨대 1 nm 이하, 구체적으로는 1~0.01 nm일 수 있다. 이를 만족할 경우, 바인더와의 충분한 결착력이 확보됨에도 도전성 입자 또는 활물질 입자의 도전성이 거의 그대로 유지될 수 있는 특성이 효과적으로 구현될 수 있다.

[0080] 또한 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자의 평균크기는 전극 제조에 사용될 수 있는 정도라면 무방하며, 예컨대 1~1,000 nm일 수 있다.

[0081] 바람직한 일 예에 있어서, 도파민계 중합체층의 평균두께와 도전성 입자 또는 활물질 입자의 평균크기의 비는 1/30 이하, 구체적으로는 1/10,000~1/30일 수 있다. 이를 만족하지 않을 경우, 도파민계 중합체층의 절연성 특성이 도전성 입자 또는 활물질 입자의 전도성 특성 대비 상대적으로 증가함에 따라 도전성 입자 또는 활물질 입자의 전도성이 상실되어 전극으로의 사용이 불가할 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 예에 따른 이차전지용 전극은 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 포함하되, 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않을 수 있다. 이 또한 앞서 상술한 바와 같이, 자가중합 도파민계 중합체 입자를 실질적으로 포함하지 않음을 의미한다.

[0083] 상기 전극은 이 분야에 알려진 다양한 전지에 적용될 수 있으며, 바람직하게는 비용량이 상대적으로 우수한 리튬 이차전지에 적용될 수 있다.

[0084] 구체적인 일 예로, 상기 전극은 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자와, 바인더를 포함하되, 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는다. 또한 상기 전극은 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자와, 바인더를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 형성된 것일 수 있다. 이때에도 실질적으로 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는다.

[0085] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자는 바람직하게는 탄소계 도전성 입자일 수 있음에 따라 도파민계 중합체층과 화학결합될 수 있다. 또한 도파민계 중합체층은 바인더와 수소결합될 수 있으므로, 물리적, 화학적 안정성이 현저히 향상될 수 있다. 구체적으로, 상기 도파민계 중합체층은 O, N, H 등을 포함하는 친수기를 가지므로, 상기 바인더와 수소결합될 수 있다. 상기 전극은 전극 내부의 결착력이 현저히 향상될 수 있으며, 이를 포함하는 이차전지는 충/방전 횟수의 증가에 따른 전극의 열화 현상을 최소화할 수 있어, 수명특성이 현저히 향상될 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 바인더는 전해액과 화학적으로 반응하지 않으며, 상기 도전성 입자 또는 활물질 입자를 결착시킬 수 있는 것이라면 무방하며, 바람직하게는 폴리도파민 코팅층과 수소결합할 수 있는 물질일 수 있다. 구체적인 일 예로, 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸풀루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 풀루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.

[0087] 본 발명의 일 예에 따른 전극의 제조 방법은 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자와, 바인더를 포함하는 조성물을 성형 및 건조하여 전극을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 상기 조성물이 활물질을 포함하지 않을 경우, 음극활물질 또는 양극활물질을 포함하는 활물질을 더 포함할 수 있다. 상기 활물질층은 양극활물질을 포함하는 양극활물질층 또는 음극활물질을 포함하는 음극활물질층일 수 있으며, 이는 앞서 상술한 양극활물질 또는 음극활물질을 의미할 수 있다.

[0088] 상기 조성물의 조성비는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 조성물은 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자 100 중량부에 대하여 바인더 0.1~100 중량부를 포함하는 것일 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전극을 제조하는 단계에서 건조온도 및 건조시간은 크게 제한되지 않으며, 예컨대 각각 30~100℃ 및 0.5~5 시간일 수 있다. 하지만 이는 구체적으로 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0090] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전극을 제조하는 단계에서 성형 형태는 전극으로 사용될 수 있는 구조를 가지는 것이라면 자유롭게 선택될 수 있으므로, 형태, 구조, 크기에 제한을 두지 않는다. 예컨대 상기 전극은 통상의 판상 구조일 수 있으나, 이에 본 발명이 제한되지 않는다.

[0091] 상술한 전극의 제조 방법, 그리고 상기 전극을 포함하는 전지의 제조 방법은 널리 공지된 기술에 속하며, 이 외의 공지된 제조 방법을 이용하여도 무방하다. 나아가 본 명세서에서 별도로 설명하지 않은 전극 또는 전지의 제조 방법이라 할지라도 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 또는 활물질 입자를 포함하는 전극 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이라면 본 발명의 사상이 반영된 것이므로, 본 발명의 범주에 속한다.

[0093] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0095] <도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자의 제조>

[0096] 증류수 기반의 완충용액(10 mM tris buffer solution, pH 8.5)에 도파민을 투입하여 30 초간 교반 및 용해하여 2 mg/㎖ 농도의 도파민 수용액을 제조하고, 즉시 상기 도파민 수용액 250 ㎖에 평균크기 50 nm의 탄소계 도전성 입자(Carbon black, Super-P, TIMCAL) 5 g을 투입하여 30 초 동안 분산하고 바로 0.2 atm 압력으로 도 2와 같이 감압여과하여 도파민 수용액이 표면에 젖은 상태의 탄소계 도전성 입자를 수득하였다. 이때, 도파민이 증류수 기반의 완충용액에 투입된 직후부터 상기 탄소계 도전성 입자가 수득될 때까지 경과된 시간은 3 분 이였다. 수득된 탄소계 도전성 입자는 표면에 젖어있는 도파민 단량체가 표면중합되도록 24 시간 동안 상온에서 건조하여 자가중합 도파민계 중합체 입자를 포함하지 않는 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자들을 수득하였다.

[0097] 상기 제조된 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자의 특성을 평가하기 위해, 주사전자현미경 및 X-선 광전자분광법을 이용하여 각 특성을 측정하였으며, 이의 결과는 도 3에 도시되었다. 또한 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 0.5 g을 증류수 9.5 g에 분산하여 증류수에 대한 침전 정도를 측정하였으며, 이의 결과는 도 4에 도시되었다.

[0098] <도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자를 이용한 전극의 제조>

[0099] 상기 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자를 이용하여 전극을 제조하였다. 상세하게, 슬러리 전체 중량에 대하여 물을 용매로 한 실리콘 60 중량%, 실시예 1에서 제조된 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자 20 중량% 및 폴리아크릴산 20 중량%의 조성비를 가지는 슬러리를 시트형상으로 도포하고 80℃에서 2 시간 동안 건조하여 평균두께가 25 ㎛인 전극을 제조하였다.

[0100] 상기 제조된 전극의 특성 평가를 위해, 전극 내부의 결착력 특성, 충/방전 횟수에 따른 수명 특성 및 전기전도도 특성을 측정하였으며, 이의 결과는 도 5 및 표 1과 도 6에 각각 도시되었다.

[0101] 전극 내부의 결착력 측정 방법은 표면 및 계면 절단 분석시스템(Surface and interfacial cutting analysis system, SAICAS)을 이용하였다. 구체적으로, 다이아몬드 칼날을 이용하여 정속도모드(수평속도: 2㎛/sec, 수직속도: 0.2㎛/sec)로 전극의 중간층까지 들어간 후, 중간층에서 수직속도를 0㎛/sec 으로 변경하여 칼날이 2 ㎛/sec의 정속도로 전극 내부에서부터 수평방향으로 절삭하면서 측정되는 힘을 통해 전극 내부의 결착력을 측정하였다. 이의 결과는 도 5 및 표 1에 도시되어 있다.

[0102] 전극의 충/방전 횟수에 따른 수명 특성의 측정 방법은, 상기 전극과, 리튬 금속을 반대 극으로 하고 PE 분리막(Asahi Kasei)을 사용하여 1.15M $LiPF_6$ in EC/ECM=3/7 + FEC 5 wt%의 전해액으로 단위 코인 셀 전지를 제조하였다. 이의 충/방전 조건은 0.05~2 V의 전압과 1200 mAh/g 및 25℃에서 PNE Solutions을 통해 횟수를 총 2,000회 반복하여 이에 따른 전지의 비용량을 측정하였다. 이의 결과는 도 6에 도시되어 있다.

[0103] 또한 전기전도도 특성에 대한 결과는 도 7에 도시되어 있다.

[0104] [비교예 1]

[0105] 도파민계 중합체가 코팅되지 않은 평균크기 50 nm의 탄소계 도전성 입자(Carbon black, Super-P, TIMCAL)와,

이를 실시예 1의 전극 제조 방법과 동일하게 전극으로 제조하여 실시예 1과 동일하게 평가하였다.

[0106] [비교예 2]

[0107] 실시예 1에서 감압여과를 하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0108] 구체적으로, 증류수 기반의 완충용액(10 mM tris buffer solution, pH 8.5)에 도파민을 투입하여 30 초간 교반 및 용해하여 2 mg/㎖ 농도의 도파민 수용액을 제조하였다. 이어서 상기 도파민 수용액 250 ㎖에 탄소계 도전성 입자(Carbon black, Super-P, TIMCAL) 5 g을 투입하고 침지코팅 방식으로 5 분 동안 도전성 입자를 도파민 수용액에 침지하여 자가중합 반응을 유도하였다. 그리고 도전성 입자를 도파민 수용액과 분리하기 위해 원심분리 3 회 후 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자들을 수득하였다.

[0109] 그 결과, 침지방식으로 코팅할 경우, 원심분리를 3 회 실시하여도 도 8의 이미지에서와 같은 자가중합 도파민계 중합체 입자가 포함되어 존재하였다.

[0110] 도 3은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 각각의 도전성 입자를 주사전자현미경(Scanning electron microscope, SEM) 및 X-선 광전자분광법(X-Ray photoelectron spectroscopy, XPS)으로 측정한 결과를 나타낸 데이터이다. 도 3에서, 좌측의 이미지 및 그래프는 비교예 1의 도전성 입자에 대한 데이터이며, 우측의 이미지 및 그래프는 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자에 대한 데이터이다.

[0111] 도 3의 주사전자현미경 이미지에서, 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자와 비교예 1의 아무 처리되지 않은 도전성 입자의 표면 구조는 큰 차이가 없는 것을 확인할 수 있다. 또한 XPS 스펙트럼에서, N 피크와 O피크가 증가 하는 것을 확인할 수 있다. 즉, 주사전자현미경으로도 폴리도파민 코팅층의 표면구조의 관찰이 어려운 반면 XPS 스펙트럼을 통한 폴리도파민에 해당하는 피크가 확인되는 것으로부터, 실시예 1의 도전성 입자의 표면에는 주사전자현미경으로 관찰이 힘들 정도의 매우 얇은 폴리도파민층이 형성되어 존재하는 것을 알 수 있다.

[0112] 도 4는 비교예 1 및 실시예 1에 따른 도전성 입자의 물분산 테스트에 대한 이미지이다. 이때 좌측의 이미지는 비교예 1의 도전성 입자를 물에 분산한 상태의 이미지이며, 우측의 이미지는 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자를 물에 분산한 상태의 이미지이다. 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자는 증류수에 잘 분산되어 침전이 천천히 일어나는 반면, 비교예 1의 아무 처리되지 않는 도전성 입자는 빠르게 침전되는 것을 확인하였다. 이는 폴리도파민에 O, N, H 등의 원소가 포함되어 있어 물 분자와 수소 결합을 할 수 있는 것에 기인한다. 즉, 실시예 1의 도전성 입자의 표면에는 폴리도파민층이 형성되어 존재하는 것을 알 수 있다.

[0113] 도 5 및 하기 표 1은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전극의 내부 결착력을 표면 및 계면 절단 분석시스템(Surface and interfacial cutting analysis system, SAICAS)으로 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

표 1

[0114]

	절삭 두께(㎛)	평균 결착력(kN/m)
비교예 1	15	0.099
실시예 1	15	0.117

[0116] 상기 표 1에서와 같이, 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자를 포함하는 전극의 내부 결착력은 18% 이상 더 향상되는 것을 확인할 수 있다. 또한 도 5로부터, 오차 범위를 제외하고 전극 내부의 위치에 관계없이 높은 내부 결착력을 가지는 것을 알 수 있다. 이는 도전성 입자의 표면에 형성된 도파민계 중합체층과 바인더가 수소결합함으로써 나타나는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0117] 도 6은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따른 전극의 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 이로부터, 실시예 1의 도파민계 중합체가 코팅된 도전성 입자를 포함하는 전극으로 제조된 이차전지는 충/방전 횟수가 2,000 회를 넘어감에도 초기 대비 약 1/4의 비용량을 가지는 반면, 비교예 1의 아무 처리되지 않은 도전성 입자를 포함하는 전극으로 제조된 이차전지는 충/방전 횟수가 약 600회를 넘어가면서 전지의 기능을 상실하는 것을 알 수 있다.

[0118] 특히 침지 방법으로 도파민계 중합체가 코팅된 비교예 2의 경우는 아무 처리되지 않은 비교예 1의 경우보다 오히려 수명 특성이 더 저하되는 것을 도 6으로부터 확인할 수 있다. 이는 비교예 2의 경우 자가중합 도파민계 중

합체 입자가 필연적으로 포함되어 저항체로 작용함에 따라 수명 특성이 더 저하되는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[0119] 도 7은 비교예 1, 비교예 2 및 실시예 1에 따른 전극의 전기전도도 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다. 실시예 1 및 비교예 2의 전기전도도 특성에 있어서, 상기 수명 특성 평가의 결과와 마찬가지로 실시예 1의 경우 비교예 2의 경우보다 현저히 높은 전기전도도를 가지는 것을 도 7로부터 알 수 있다. 이는 비교예 2의 경우에는 도전성 입자에 도파민계 중합체층을 형성하는 과정에서 도 8과 같은 자가중합 도파민계 중합체 입자가 생성되어 함께 포함되는 것에 기인한 것으로 판단된다.

[0120] 따라서 실시예 1에서와 같이, 자가중합 도파민계 중합체 입자가 생성되어 포함되지 않도록 할 수 있음에 따라, 이로부터 제조되는 전극의 전도성 및 전지의 수명 특성이 현저히 향상됨을 알 수 있다.

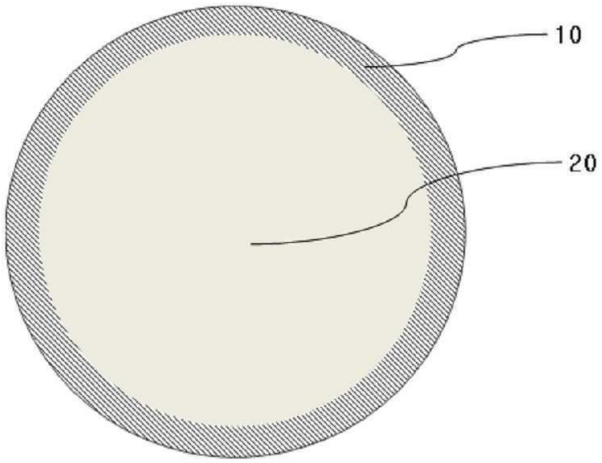
부호의 설명

[0122] 10 : 고분자층

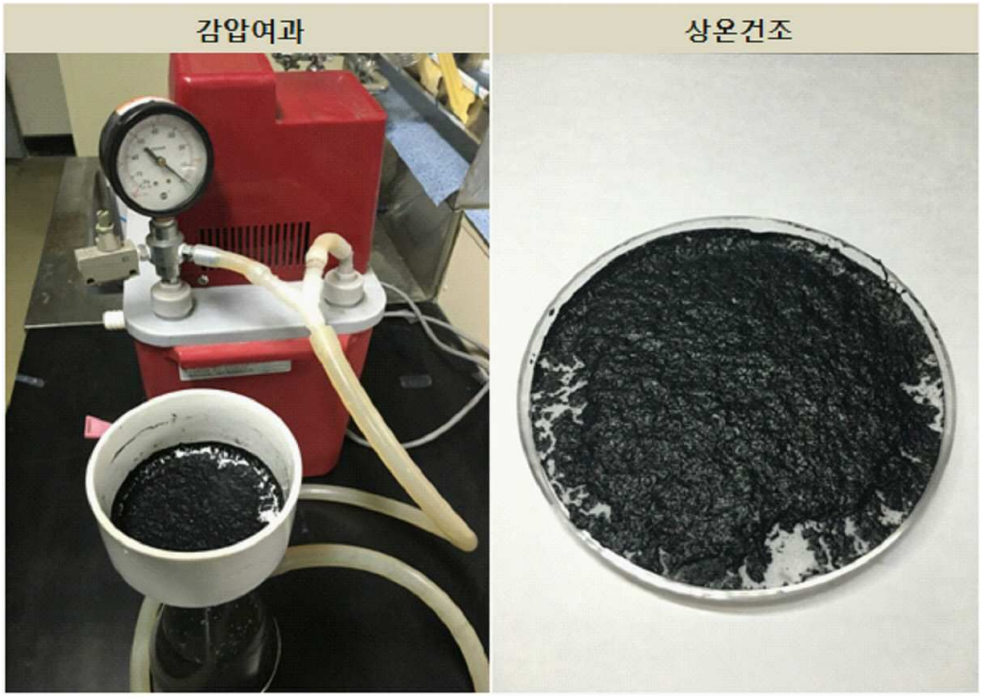
20 : 도전성 입자 또는 활물질 입자

도면

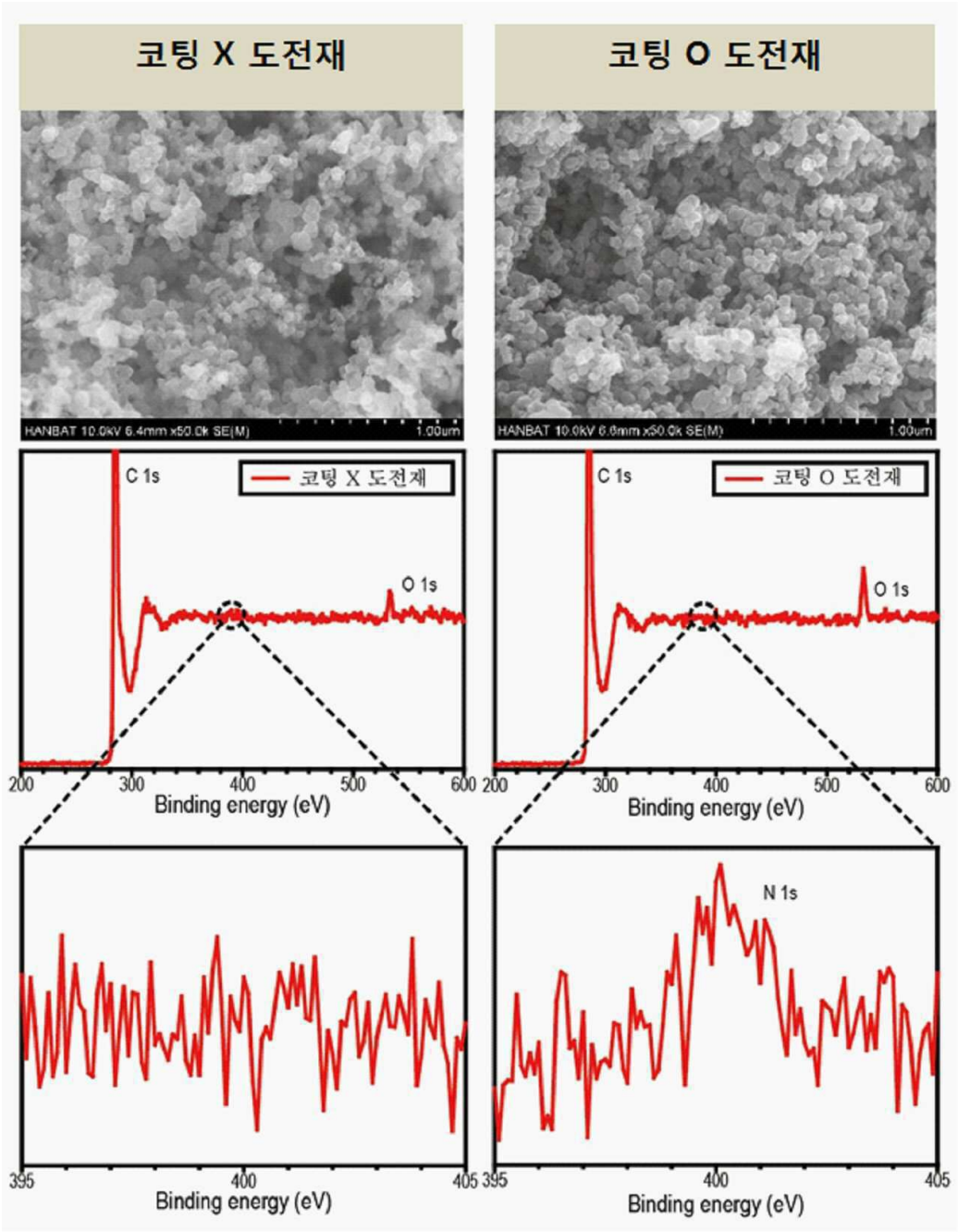
도면1



도면2



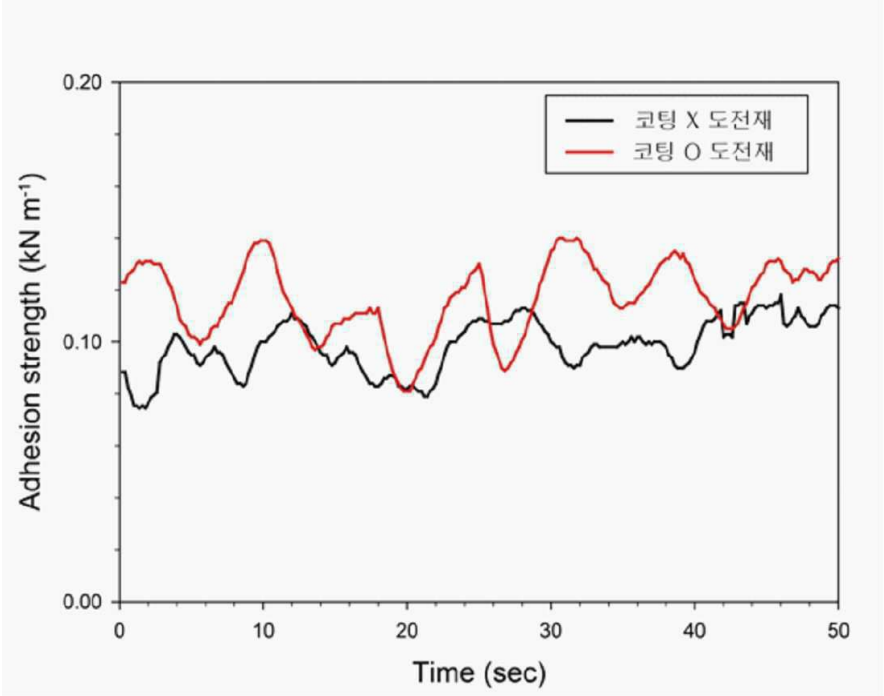
도면3


코팅 X 도전재
코팅 O 도전재
C 1s
O 1s
N 1s
코팅 X 도전재
코팅 O 도전재
Binding energy (eV)
200
300
400
500
600
395
405

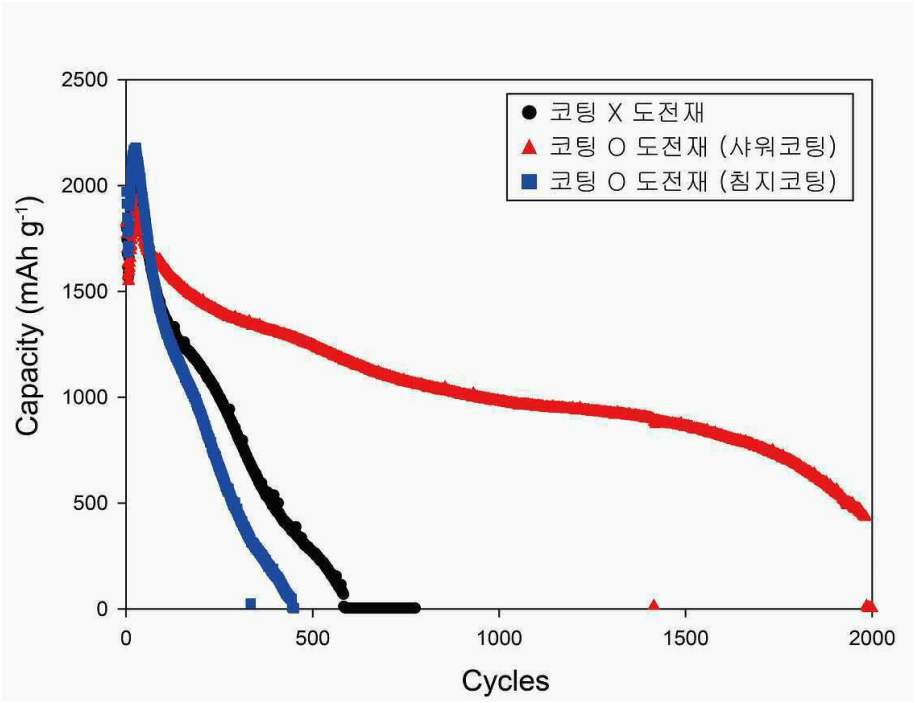
도면4


코팅 X 도전재
코팅 O 도전재

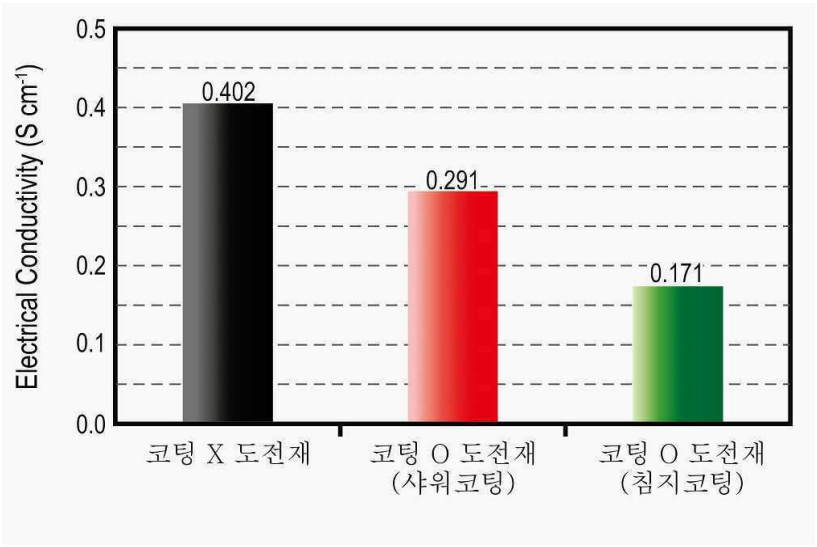
도면5


코팅 X 도전재
코팅 O 도전재
Adhesion strength (kN m-1)
0.20
0.10
0.00
0
10
20
30
40
50
Time (sec)

도면6


코팅 X 도전재
코팅 O 도전재 (샤워코팅)
코팅 O 도전재 (침지코팅)
Capacity (mAh g-1)
Cycles
2500
2000
1500
1000
500
0
0
500
1000
1500
2000

도면7


Electrical Conductivity (S cm-1)
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
0.402
0.291
0.171
코팅 X 도전재
코팅 O 도전재
(샤워코팅)
코팅 O 도전재
(침지코팅)

도면8

