



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0136634
(43) 공개일자 2021년11월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 220/06 (2006.01) C08F 220/60 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08F 220/06 (2013.01)
C08F 220/603 (2020.02)

(21) 출원번호 10-2020-0055160

(22) 출원일자 2020년05월08일

심사청구일자 2020년05월08일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

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

라지브 케이 케이

인도, 686693, 카라푸라칼 하우스, 케랄라 예나
쿨람 탈라코데 피.오

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이름리온

전체 청구항 수 : 총 17 항

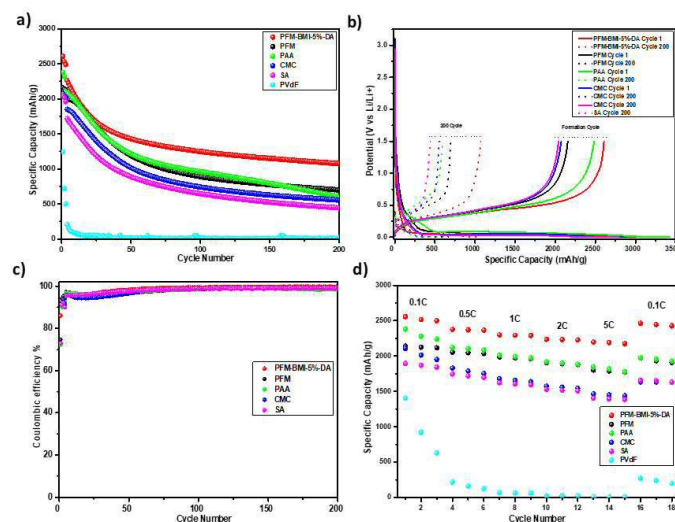
(54) 발명의 명칭 공중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더, 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지

(57) 요약

본 발명은 공중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더, 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산과 비스말레이미드를 혼합하여 디엘스-알더 반응에 의해 중합하여 공중합체를 형성함으로써 우수한 자가복원성을 가져 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 음극의 부피변화를 완하시킬 수 있다. 또한 3차원의 네트워크 구조를 가져 물리적 안정성이 우수하고, 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 입자와의 강한 결합력으로 기계적 물성 및 접착성을 향상시킬 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 실리콘 음극은 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 고분자 바인더를 포함함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율 및 수명특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

C08K 5/3415 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)

김은수

인천광역시 부평구 주부토로 54, 303호(부평동, 우
 주마루)

(72) 발명자

남재빈

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

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315677
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
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345316718
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
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

명세서

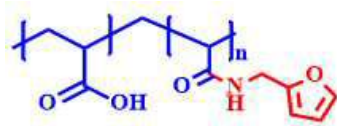
청구범위

청구항 1

푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및
상기 주쇄의 곁가지에 결합된 비스말레이미드를 포함하는 측쇄;
를 포함하는 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.
[화학식 1]



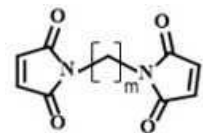
(상기 화학식 1에서, n 은 500 내지 750의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민이 1:0.05 내지 0.9 몰비로 포함된 것인 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 비스말레이미드는 가교제로 작용하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.
[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, m 은 2 내지 15의 정수이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,

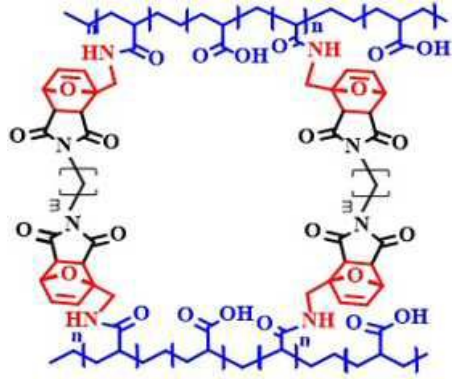
상기 비스말레이미드는 상기 주쇄 100 중량%에 대하여 0.1~15 중량%를 포함하는 것인 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물인 것인 공중합체.

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서, n 은 500 내지 750의 정수이고, m 은 2 내지 15의 정수이다.)

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 화학식 3에서,

n 은 600 내지 650의 정수이고, m 은 3 내지 8의 정수인 것인 공중합체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 공중합체는 중량평균분자량(M_w)이 200,000 내지 800,000 g/mol인 것인 공중합체.

청구항 9

제1항의 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 10

실리콘계 음극 활물질; 및 제1항의 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 실리콘 음극은 2 사이클 내지 200 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 92% 이상인 것인 실리콘 음극.

청구항 12

제10항의 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 13

폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 혼합하여 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계; 및
상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액에 비스말레이미드계 가교제를 투입하고, 디엘스-알더 반응에 의해
가교시켜 공중합체를 수득하는 단계;
를 포함하는 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.05
내지 0.9 몰비로 혼합하는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,
상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스
말레이미드계 가교제 0.1~15 중량%를 혼합하는 것인 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,
상기 공중합체를 수득하는 단계는 50~80 ℃의 온도에서 30분 내지 3시간 동안 수행하는 것인 공중합체의 제조방
법.

청구항 17

제13항에 있어서,
상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.4 내
지 0.6 몰비로 혼합하는 것이고,
상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스
말레이미드계 가교제 4~6 중량%를 혼합하여 62~68 ℃의 온도에서 1 내지 2시간 동안 가교시키는 것이고,
상기 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 420,000 내지 480,000 g/mol인 것인 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 공중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더, 상기 실리콘 음극용 고분자

바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬이온전지(lithium-ion batteries, LIBs)는 높은 에너지 밀도, 긴 사이클 성능, 저렴한 가격 및 안정성과 같은 장점으로 인해 휴대용 전자 장치, 전기 자동차 및 에너지 저장 장치 등에 적용하려는 시도가 증가하고 있다. 특히 더 높은 에너지밀도를 달성하기 위해 음극 소재로 흑연 보다 저장 용량이 높은 새로운 음극 재료에 대한 연구가 이루어지고 있다.
- [0003] 실리콘(Si)은 4200 Ah/g의 매우 높은 이론용량을 가져 기존의 흑연 음극 보다 10배 이상 높고, 낮은 작업전위와 비독성을 가지며 자원이 풍부하여 차세대 리튬이온전지용 음극 재료로 매우 각광받고 있다.
- [0004] 하지만 실리콘 음극은 충방전 시 리튬화 및 탈리튬화 과정에서 실리콘의 부피팽창으로 인하여 실리콘 입자의 심각한 분쇄(pulverization)가 일어나고, 불안정한 고체전해질계면층(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성하여 집전체로부터 음극 활물질의 박리, 빠른 용량 저하 및 전기 접촉손실이 발생하는 문제가 있다. 또한 실리콘 음극은 불안정한 사이클성을 가져 결과적으로 전지의 용량 및 수명 저하를 초래한다.
- [0005] 이러한 실리콘 음극의 부피팽창 문제를 해결하기 위한 방법으로 나노구조화된 실리콘, 표면 코팅, 실리콘계 복합체 및 신규한 고분자 바인더를 적용하는 방법들이 연구되고 있다. 이 중에서 고분자 바인더는 전극의 구조적 안정성과 실리콘 음극의 부피변화에 따른 전기화학적 성능에 상당한 영향을 미치는 요인이다.
- [0006] 그러나 기존의 고분자 바인더로 주로 사용되는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 카복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 등은 실리콘 입자와 강한 상호작용을 가지는 고분자이다. 그러나 상대적으로 실리콘 입자와 구리 집전체와의 반데르발스(Van der Waals) 상호작용이 약하여 실리콘 음극의 구조적 손상을 효과적으로 개선하는데 여전히 한계가 있다. 또한 폴리비닐리덴플루오라이드의 경우 가공 시 환경친화적이지 않은 N-메틸피롤리디논(NMP) 용매를 사용하는 문제가 있다.
- [0007] 따라서 실리콘 음극의 부피변화로 인한 전극의 결함을 방지하고, 전기화학적 성능을 개선하기 위해 새로운 고분자 바인더를 적용하기 위한 연구개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2019-0064790호

발명의 내용

해결하려는 과제

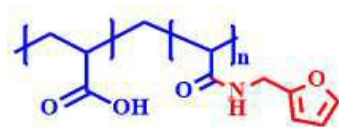
- [0009] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 가역적인 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0010] 본 발명은 실리콘 음극의 부피변화를 완화시키며 접착성이 우수한 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0011] 또한 본 발명은 비용량, 쿨롱효율 및 수명특성이 향상된 실리콘 음극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 전기화학적 성능이 개선된 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.
- [0013] 또한 본 발명은 상기 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명은 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 곁가지에 결합된 비스말레이미드를 포함하는 측쇄;를 포함하는 공중합체를 제공한다.

[0015] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0016] [화학식 1]



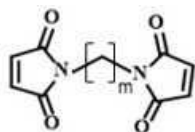
[0017]

[0018] (상기 화학식 1에서, n 은 500 내지 750의 정수이다.)

[0019] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민이 1:0.05 내지 0.9 몰비로 포함될 수 있다.

[0020] 상기 비스말레이미드는 가교제로 작용하며, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0021] [화학식 2]



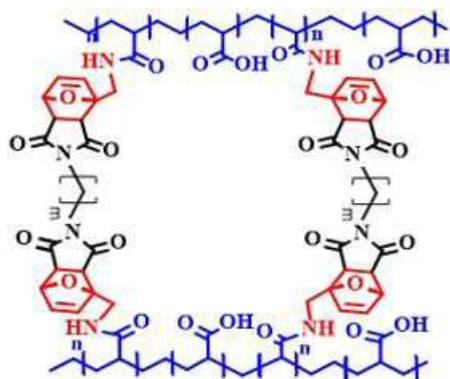
[0022]

[0023] (상기 화학식 2에서, m 은 2 내지 15의 정수이다.)

[0024] 상기 비스말레이미드는 상기 주쇄 100 중량%에 대하여 0.1~15 중량%를 포함할 수 있다.

[0025] 상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0026] [화학식 3]



[0027]

[0028] (상기 화학식 3에서, n 은 500 내지 750의 정수이고, m 은 2 내지 15의 정수이다.)

[0029] 상기 화학식 3에서, n 은 600 내지 650의 정수이고, m 은 3 내지 8의 정수일 수 있다.

[0030] 상기 공중합체는 중량평균분자량(M_w)이 200,000 내지 800,000 g/mol일 수 있다.

[0031] 한편, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

[0032] 또한, 본 발명은 실리콘계 음극 활물질; 및 상기 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0033] 상기 실리콘 음극은 2 사이클 내지 200 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 92% 이상일 수 있다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 혼합하여 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계; 및 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액에 비스말레이미드계 가교제를 투입하고, 디엘스-알더 반응에 의해 가교시켜 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0036] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.05

내지 0.9 몰비로 혼합할 수 있다.

[0037] 상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스말레이미드계 가교제 0.1~15 중량%를 혼합할 수 있다.

[0038] 상기 공중합체를 수득하는 단계는 50~80 °C의 온도에서 30분 내지 3시간 동안 수행할 수 있다.

[0039] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.4 내지 0.6 몰비로 혼합하는 것이고, 상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스말레이미드계 가교제 4~6 중량%를 혼합하여 62~68 °C의 온도에서 1 내지 2시간 동안 가교시키는 것이고, 상기 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 420,000 내지 480,000 g/mol일 수 있다.

발명의 효과

[0040] 본 발명에 따른 공중합체는 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산과 비스말레이미드를 혼합하여 디엘스-알더 반응에 의해 중합함으로써 자가복원성이 우수하여 이를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 음극의 부피변화를 완화시킬 수 있다.

[0041] 또한 본 발명에 따른 공중합체는 3차원의 네트워크 구조를 가져 물리적 안정성이 우수하고, 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 입자와의 강한 결합력으로 기계적 물성 및 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0042] 또한 본 발명에 따른 실리콘 음극은 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 고분자 바인더를 포함함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율 및 수명특성을 향상시킬 수 있다.

[0043] 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

[0044] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더를 개략적으로 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 PFM에 대한 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 PFM에 대한 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체에 대한 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더에 대한 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더와 CMC, PVdF, SA 바인더의 접착력(a) 및 박리 강도(b) 결과를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 하이드로겔 형태의 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더(PFM-BMI-5%-DA)의 자가복원성능 결과를 나타낸 사진이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 2 및 비교예 1~5에서 제조된 실리콘 음극의 장기 수명특성(a), 1회 사이클 및 100회 사이클 동안 실리콘 음극의 정전류기(Galvanostatic) 충전/방전 전위 프로파일(b), 쿨롱효율(c) 다양한 전류밀도(0.1C 내지 5C)에서의 실리콘 음극의 속도 성능(d)의 전기화학적 성능 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 2에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 0.1 m/s의 스캔속도(scanning rate)에서의 순환전압전류(CV) 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명에 따른 실시예 2(PFM-BMI-5%-DA) 및 비교예 1, 2(PFM, PAA)에서 제조된 실리콘 음극의 전기화학적 임피던스 분광 그래프 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)(a, a'), 비교예 1(Si@PFM)(b, b'), 비교예 2(Si@PAA)(c, c'), 비교예 3(Si@CMC)(d, d'), 비교예 4(Si@SA)(e, e') 및 비교예 5(Si@PVdF)(f, f')에서 제조된 실리콘 음극들에 대하여 충방전 100 사이클 후의 SEM 이미지이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)에서 제조된 실리콘 음극의 EDS 분석 결과를 나타낸 맵핑 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0046] 본 발명은 공중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더, 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

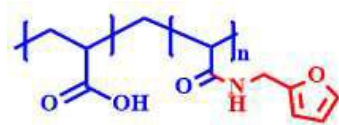
[0047] 본 발명에 따른 공중합체는 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄의 곁가지에 비스말레이미드를 포함하는 측쇄를 가역적 디엘스-알더(Diels-Alder) 반응에 의해 중합함으로써 자가복원성 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다. 또한 자가복원성이 우수한 상기 공중합체를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 충방전 동안 큰 부피변화로 인한 실리콘 입자의 기계적 결함을 회복시켜 전지의 사이클 수명 등의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0048] 구체적으로 본 발명은 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 곁가지에 결합된 비스말레이미드를 포함하는 측쇄;를 포함하는 공중합체를 제공한다.

[0049] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 수용성 고분자로 친환경적이며, 극성기(-COOH)를 가지고 있어 실리콘 표면과 강한 수소결합을 통해 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 접착성 및 박리강도를 향상시킬 수 있다. 또한 상기 폴리아크릴산을 푸르푸릴아민으로 개질함으로써 상기 비스말레이미드를 포함하는 측쇄와 결합하여 보다 안정적인 3차원의 네트워크 구조를 형성하여 기계적 강도를 개선시킬 수 있다.

[0050] 바람직하게는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0051] [화학식 1]



[0052] (상기 화학식 1에서, n은 500 내지 750의 정수이다.)

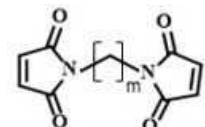
[0053] 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서 n은 600 내지 650의 정수이고, 가장 바람직하게는 n은 625일 수 있다.

[0054] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산은 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민이 1:0.05 내지 0.9 몰비, 바람직하게는 1:0.1 내지 0.7 몰비, 보다 바람직하게는 1: 0.4 내지 0.6 몰비, 가장 바람직하게는 1: 0.5 몰비로 포함된 것일 수 있다. 특히 상기 푸르푸릴아민이 0.05 몰비 미만이면 상기 비스말레이미드를 포함하는 측쇄와의 충분한 중합이 일어나지 않아 안정적인 3차원의 네트워크 구조를 갖는 공중합체를 형성할 수 없다. 반대로 상기 푸르푸릴아민이 0.9 몰비 초과이면 상기 폴리아크릴산과 과도한 중합반응에 의해 공중합체의 물리적 안정성 및 기계적 특성이 저하될 수 있다.

[0055] 상기 비스말레이미드는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산과 이온간의 상호작용에 의해 물리적으로 가 교시키는 가교제로 작용할 수 있다. 특히 상기 비스말레이미드는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산의 곁가지에 결합하여 물리적 안정성 및 기계적 물성이 우수한 3차원 네트워크 구조의 공중합체를 형성할 수 있다.

[0056] 상기 비스말레이미드는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0057] [화학식 2]



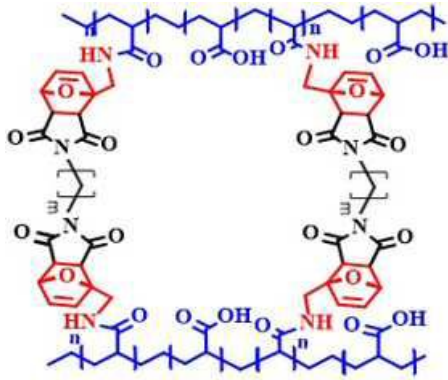
[0058] (상기 화학식 2에서, m은 2 내지 15의 정수이다.)

[0059] 바람직하게는 상기 화학식 2에서 m은 3 내지 8의 정수일 수 있고, 가장 바람직하게는 m은 5일 수 있다.

[0062] 상기 비스말레이미드는 상기 주쇄 100 중량%에 대하여 0.1~15 중량%, 바람직하게는 2~10 중량%, 보다 바람직하게는 4~6 중량%, 가장 바람직하게는 5 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 비스말레이미드의 함량이 0.1 중량% 미만이면 물리적 안정성이 우수한 3차원 네트워크 구조의 공중합체를 형성할 수 없고, 반대로 15 중량% 초과이면 자가복원성 및 기계적 물성이 동시에 현저하게 저하될 수 있다.

[0063] 상기 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0064] [화학식 3]



[0065]

[0066] (상기 화학식 3에서, n 은 500 내지 750의 정수이고, m 은 2 내지 15의 정수이다.)

[0067] 바람직하게는 상기 화학식 3에서 n 은 600 내지 650의 정수이고, m 은 3 내지 8의 정수일 수 있고, 가장 바람직하게는 n 은 625이고, m 은 5일 수 있다.

[0068] 상기 공중합체는 중량평균분자량(M_w)이 200,000 내지 800,000 g/mol, 바람직하게는 350,000 내지 600,000 g/mol, 보다 바람직하게는 420,000 내지 480,000 g/mol, 가장 바람직하게는 450,000 g/mol일 수 있다.

[0069] 상기 공중합체는 3차원 네트워크 구조로 인해 물리적 안정성이 우수하고, 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 사이클 안정성을 가지며, 실리콘 입자와 도전제의 이동을 제한하여 리튬화 및 탈리튬화 시 이들이 밀접하게 접촉되도록 할 수 있다.

[0070] 또한 상기 공중합체는 자가복원성 및 접착력 및 박리강도 등의 기계적 물성을 우수한 이점이 있다. 특히, 자가복원성은 실리콘 나노입자의 부피 팽창과 수축을 완화시키고, 전극의 분리를 억제하여 사이클성 및 속도를 향상시킬 수 있다. 아울러 상기 공중합체는 박리시험(Peel test) 결과 박리강도가 2.0 내지 3.5 N, 바람직하게는 2.2 내지 3.0 N, 보다 바람직하게는 2.5 내지 2.9 N, 가장 바람직하게는 2.7 N의 값을 나타낼 수 있다.

[0071] 한편, 본 발명은 상기 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

[0072] 상기 고분자 바인더는 자가복원성을 갖는 공중합체를 포함함으로써 실리콘 표면과 수소결합을 유도하여 실리콘과 음극 활물질간의 응집력 및 활물질과 집전체간의 접착력을 효과적으로 향상시킬 수 있다. 또한 상기 고분자 바인더를 실리콘 음극에 작용 시 전극의 수명특성을 향상시킬 수 있고, 반복된 충방전 후에도 전극 무결점을 효과적으로 유지할 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명은 실리콘계 음극 활물질; 및 상기 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0074] 상기 실리콘 음극은 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 고분자 바인더를 포함함으로써 쿨롱 효율 및 비용량(specific capacity)이 우수하며, 안정적인 사이클성과 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 특히 상기 실리콘 음극은 2 사이클 내지 200 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 92% 이상, 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 99.6% 이상일 수 있다. 이 외에도 상기 실리콘 음극은 200 사이클 후에도 1076 mAh/g의 고용량을 유지할 수 있어 용량 유지력이 우수하다.

[0075] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0076] 상기 리튬이온전지는 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 고분자 바인더가 포함된 실리콘 음극을 사용함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율, 수명 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 혼합하여 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계; 및 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액에 비스말레이미드계 가교제를 투입하고, 디엘스-알

더 반응에 의해 가교시켜 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 공중합체의 제조방법을 제공한다.

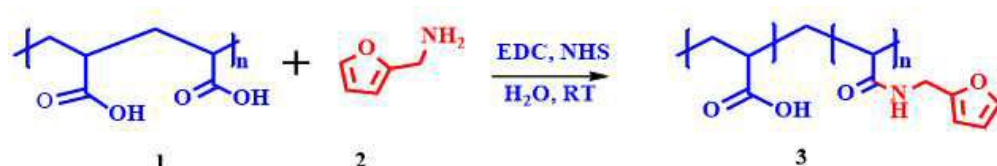
- [0078] 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.05 내지 0.9 몰비, 바람직하게는 1:0.1 내지 0.7 몰비, 보다 바람직하게는 1: 0.4 내지 0.6 몰비, 가장 바람직하게는 1: 0.5 몰비로 혼합할 수 있다.
- [0079] 상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스말레이미드계 가교제 0.1~15 중량%, 바람직하게는 2~10 중량%, 보다 바람직하게는 4~6 중량%, 가장 바람직하게는 5 중량%를 혼합할 수 있다.
- [0080] 상기 공중합체를 수득하는 단계는 50~80 ℃의 온도에서 30분 내지 3시간 동안 수행할 수 있다. 바람직하게는 62~68 ℃의 온도에서 1 내지 2 시간, 가장 바람직하게는 65 ℃의 온도에서 1 시간 동안 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 반응온도가 50 ℃ 미만이거나, 반응시간이 30분 미만이면 디엘스-알더 반응이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 반응온도가 80 ℃ 초과이거나, 반응시간이 3 시간 초과이면 디엘스-알더 반응이 과도하게 일어나 기계적 특성 및 전기화학적 성능이 급격하게 저하될 수 있다.
- [0081] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 공중합체의 제조방법에 있어서, 상기 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민의 몰비, 비스말레이미드계 가교제의 혼합비, 가교온도 및 시간 조건을 달리하여 제조된 공중합체를 실리콘 음극에 적용하여 500 사이클 동안 충방전을 실시한 후 전지의 용량 및 수명 특성을 평가하였다.
- [0082] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 전극의 내구성 및 가역 용량이 우수한 수준을 유지하였으며, 전극이 분리되거나 분해되지 않아 실리콘의 부피 변화로 인해 용량 저하(capacity fading)가 발생하지 않았다. 또한 반복된 충방전 후에도 전극 무결점을 유지하였으며, 전극의 표면 상에 SEI층의 지속적인 성장으로 안정적인 두꺼운 SEI층이 형성된 것을 확인하였다.
- [0083] ① 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산 용액을 제조하는 단계는 폴리아크릴산 및 푸르푸릴아민을 1:0.4 내지 0.6 몰비로 혼합하는 것이고, ② 상기 공중합체를 수득하는 단계는 상기 푸르푸릴아민으로 개질된 아크릴산 용액 100 중량%에 대하여 상기 비스말레이미드계 가교제 4~6 중량%를 혼합하여 62~68 ℃의 온도에서 1 내지 2시간 동안 가교시키는 것이고, ③ 상기 공중합체는 중량평균분자량(Mw)이 420,000 내지 480,000 g/mol일 수 있다.
- [0084] 다만, 상기 3가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 상기 실리콘 음극은 전극이 분리 또는 분해되어 전지의 용량 및 수명이 급격하게 저하되었다. 또한 전극의 균열에 의해 노출된 표면에서 전해질과의 부반응이 발생하였다.
- [0085] 이상과 같이, 본 발명의 공중합체는 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산과 비스말레이미드를 혼합하여 디엘스-알더 반응에 의해 중합함으로써 자가복원성이 우수하여 이를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 음극의 부피변화를 완화시킬 수 있다. 또한 상기 공중합체는 3차원의 네트워크 구조를 가져 물리적 안정성이 우수하고, 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 입자와의 강한 결합력으로 기계적 물성 및 접착성을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 상기 공중합체는 합성이 용이하고, 저비용, 환경친화적인 이점이 있다.
- [0086] 또한 본 발명의 실리콘 음극은 자가복원성 및 기계적 물성이 우수한 고분자 바인더를 포함함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율 및 수명특성을 향상시킬 수 있다.
- [0087] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0088] **실시예 1: PFM-BMI 공중합체 제조**
- [0089] [재료]
- [0090] 실리콘 파우더($APS \leq 50nm$)는 Alfa-Aesar에서 구입하였다. 푸르푸릴아민(Furfurylamine) 및 1-[3-(디메틸아미노)프로필]-3-에틸카르보디이미드 히드로클로라이드(1-[3-(dimethylamino)propyl]-3-ethylcarbodiimide hydrochloride, EDC)를 TCI에서 구입하였다. 폴리(아크릴산)(poly(acrylic acid), PAA)(Mw: 45000 g/mol) 말레인 무수물(maleic anhydride), 트리에틸아민(triethylamine, TEA), 아세트산 무수물(acetic anhydride, Ac2O), N-하이드록시 숙시네이트(N-hydroxy succinate, NHS), 나트륨 알기네이트(sodium alginate, SA), 카르복시 메틸셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC) 및 폴리(비닐리덴 플루오라이

트)(poly(vinylidene fluoride), PVdF)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 1,6-헥사 메틸렌 디아민(1,6-hexamethylene diamine)은 Junsei Chemicals(한국)에서 구입하였다. N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide, DMAc)는 대정(한국)에서 구입하였다. 1 M LiPF_6 에서 에틸렌 카보네이트(EC)와 에틸메틸카보네이트(EMC)의 혼합물((EC/EMC: 1:2 (v/v) 부피비, PanaxEtec)과 첨가제로 10% 플루오로에틸렌카보네이트(FEC))은 전극 제조를 위한 전해질로 사용되었다.

[0091] [제조방법]

[0092] (1) 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산(Furfurylamine-modified PAA, PFM) 합성

[0093] [반응식 1]



[0094]

[0095] (상기 반응식 1에서, n은 625이다.)

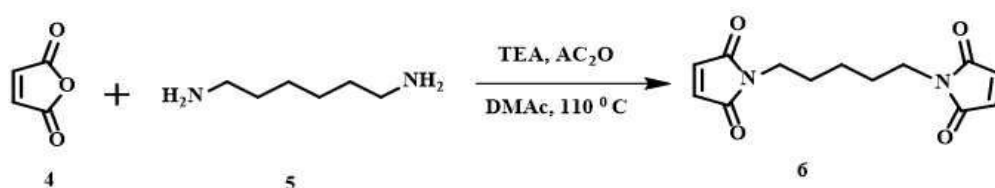
[0096] 푸르푸릴아민에 의한 폴리아크릴산의 변형은 EDC/NHS 아미드 커플링을 통해 수행되었다. 1g의 PAA를 100mL의 탈이온수(DW)에 용해시킨 후, 1M 수산화나트륨을 사용하여 PAA 용액의 pH를 5.5 내지 5.7로 조정하였다. 이어서 상기 PAA 용액에 EDC 266mg 및 NHS 159.8mg을 첨가하고 교반하였다. 그 다음 0.24 mL(0.1 당량)의 푸르푸릴아민을 혼합 용액에 첨가하고, 실온에서 24 시간 동안 연속 교반하면서 반응시켰다. 얻어진 반응물을 증류수로 투석한 후 건조시켜 백색 결정질 고체의 PFM(Furfurylamine-modified PAA)을 수득하였다.

[0097] ^1H NMR (400MHz, $\text{D}_2\text{O}-d_2$); 퓨란 고리에 기인한 7.42 (1H, s), 6.40 (1H, s) 및 6.33 (1H, s), 푸르푸릴아민의 4.07(2H, s) CH_2 양성자, 2.16 ppm-1.50 ppm (PAA의 메틸렌 양성자), PAA 주쇄에서 메틸리딘 영역의 2.72 ppm 양성자 공명.

[0098] FTIR; $3625\text{--}3200\text{cm}^{-1}$ (-OH 및 -NH 스트레칭 진동), 2932cm^{-1} (CH 스트레칭), 1697cm^{-1} (카르복실산의 C=O 진동), 1635cm^{-1} (아미드 카르보닐의 C=O 진동), 1565cm^{-1} (COO^- 의 대칭 진동).

[0099] (2) 비스말레이미드(bismaleimide, BMI) 가교제 합성

[0100] [반응식 2]



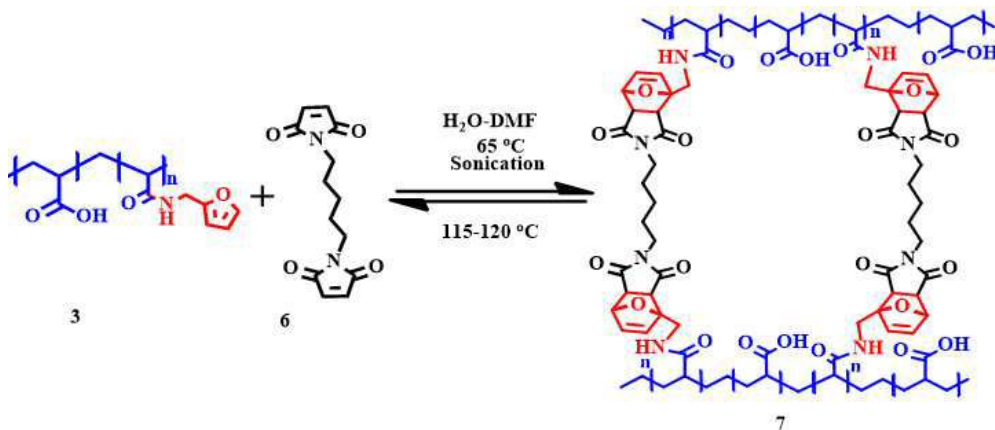
[0101]

[0102] 디메틸아세트아미드에 1,6-헥사메틸렌디아민(1.18 g)을 용해시킨 후 말레산무수물(2g)을 적가하여 N_2 분위기 하에서 0 °C로 유지된 아이스 배스(ice bath)에서 30분 동안 교반하였다. 교반된 혼합물을 50 °C에서 3 시간 동안 가열한 후 중간 말레아믹산을 수득하였다. 상기 중간 말레아믹산 용액을 실온으로 냉각시키고, 트리에틸아민(2.27 g, 22 mmol)을 적가하여 교반하였다. 그 다음 반응 혼합물을 55 °C로 가열하고 아세트산 무수물(2.12mL, 22mmol)을 적가하였다. 최종 반응 혼합물을 110 °C에서 3 시간 동안 유지시킨 후 생성된 갈색-황색 침전물을 여과에 의해 수집하고 물(200 mL x 2)로 세척하였다. 그런 다음 건조한 후 헥산:아세트산에틸(40%)의 혼합물을 사용하여 칼럼크로마토그래피로 생성물을 정제하여 백색 고체의 비스말레이미드(BMI) 가교제를 수득하였다.

[0103] ^1H NMR (400MHz, CDCl_3); 6.65 (s, Ar-H, a), 3.48-3.44 (t, J = 8Hz, $-\text{CH}_2-$, c), 1.55-1.52 (m, $-\text{CH}_2-$ b), 1.29-1.23 (m, $-\text{CH}_2-$ a)

[0104] (3) 디엘스-알더 가교반응에 의한 PFM-BMI 공중합체 제조

[0105] [반응식 3]



[0106]

[0107] (상기 반응식 3에서, n은 625이다.)

[0108] 상기 반응식 1과 같이 푸르푸릴아민으로 개질된 폴리아크릴산(PFM)과 비스말레이미드(BMI) 가교제 사이의 디엘스-알더 반응에 의해 PFM-BMI 공중합체를 제조하였다. 구체적으로 탈이온수에 PFM을 투입하고, DMF(N,N-dimethylformamide) 용매에 BMI를 투입하고 각각 초음파 처리하여 30분 동안 용해시켰다. 그 다음 PFM가 혼합된 용액 100 중량%에 대해 BMI 가교제가 혼합된 용액 5 중량%를 혼합하여 혼합용액을 제조하였다. 이때, 상기 혼합 용액 내 물과 DMF 용매 사이의 발열 반응에 의해 상기 BMI를 투입하자마자 겔화가 일어났다. 그 다음 겔화된 반응물을 65 °C에서 1 시간 동안 가교시켜 하이드로겔 형태의 PFM-BMI 공중합체를 수득하였다.

[0109] 실시예 2: 실리콘 음극 제조

[0110] 실리콘 음극은 실리콘 나노입자(SiNP), 아세틸렌 블랙 및 상기 실시예 1의 PFM-BMI 공중합체를 6: 1: 3의 중량비가 되도록 혼합하여 실리콘 음극을 제조하였다. 구체적으로 SiNP 및 아세틸렌 블랙을 먼저 혼합 회전기(Inter mixer-150 (KIMTECH))에서 함께 분쇄한 후 PFM 용액 및 BMI 가교제 용액을 투입하여 음극 슬러리를 제조하였다. 그 다음 닥터-블레이드법을 사용하여 음극 슬러리를 집전체인 구리 호일 상에 캐스팅하고, 65 °C에서 1 시간 동안 가열하여 가교 반응을 완료시켰다. 전지 조립용 글러브 박스로 옮기기 전에, 전극을 120 °C에서 3 시간 동안 진공에서 추가로 건조시켰다. 이때, 상기 실리콘 음극의 로딩량은 0.5~0.6 mg/cm²였다.

[0111] 비교예 1 내지 5: 실리콘 음극 제조

[0112] 상기 실시예 2와 동일한 방법으로 실리콘 음극을 제조하되, 실리콘 음극용 바인더로 PFM 용액(비교예 1), PAA 용액(비교예 2), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 용액(비교예 3), 나트륨알기네이트(SA) 용액(비교예 4) 및 폴리비닐리덴-플루오라이드(PVdF) 용액(비교예 5)을 이용하여 각 전극을 제조하였다.

[0113] 실험예 1: PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체의 NMR 및 FIIR 스펙트럼 분석

[0114] 상기 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체에 대하여 ¹H-NMR 분광학적 분석법(spectroscopic analysis) 및 푸리에 변환 적외선 분광학(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR)을 이용하여 구조를 분석하였다. 그 결과는 도 1~4에 나타내었다.

[0115] 도 1은 상기 실시예 1의 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더를 개략적으로 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 디엘스-알더 반응에 의해 PFM 고분자 및 BMI 가교제가 결합됨으로써 3차원의 네트워크 구조를 가지는 PFM-BMI 공중합체가 형성되며, PFM 고분자의 -COOH기에 실리콘 입자가 결합되는 것을 보여준다. 또한 역디엘스-알더 반응에 의해 PFM 고분자 및 BMI 가교제의 가교 결합이 끊어지는 것을 보여준다.

[0116] 도 2는 상기 실시예 1에서 합성된 PFM에 대한 ¹H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 PFM에서 4.63ppm에서의 피크는 D₂O(Deuterium oxide) 용매 내 미량의 H₂O에 기인한 것이고, 7.42 ppm, 6.40 ppm 및 6.33 ppm에서의 피크들은 퓨란 고리에 기인한 것이다. 상기 PAA 및 PFM 스펙트럼에서 2.16 ppm 및 1.50 ppm에서의 피크는 백본(backbone) 내 메틸렌 영역의 프로톤(proton)에 기인하며, 상기 PFM의 2.71 ppm에서의 피크는 주쇄 내 메틸리딘 영역의 프로톤 공명에 기인한다. 또한 상기 푸르푸릴아민(F.Amine) 및 PAA의 스펙트럼을 비교하면, 상기 PFM에서 4.02 ppm에서의 새로운 피크는 푸르푸릴아민의 메틸렌 양성자 공명에 속하며, 이는 커

플링 반응을 통해 푸르푸릴아민이 상기 PAA의 측쇄에 잘 결합된 것을 의미한다.

[0117] 도 3은 상기 실시예 1에서 합성된 PFM에 대한 FTIR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 PAA의 스펙트럼에서 1697 cm^{-1} 에서의 피크는 C=O 진동에 해당한다. 상기 PFM의 경우 푸르푸릴아민과 카르복실산의 결합에 의해 상기 PAA의 C=O 스트레칭(stretching)에 의해 피크가 1697 cm^{-1} 에서 1705 cm^{-1} 로 이동한 것을 확인하였다. 또한 상기 PFM은 1635 cm^{-1} 및 1556 cm^{-1} 에서 수득된 새로운 피크들은 각각 아미드 I 및 아미드 II 모이어티(moiety)를 나타낸다. 상기 PFM 스펙트럼의 분석은 약 1061 cm^{-1} 및 746 cm^{-1} 주위의 C-O 스트레치가 푸란 고리에 해당함을 나타낸다. 즉, 상기 피크들은 푸란 모이어티의 아미드 결합과 사이클릭 구조에 대한 특정 피크들에 해당하며, 이를 통해 푸르푸릴아민이 상기 PAA 내에 포함된 것을 확인하였다.

[0118] 도 4는 상기 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체에 대한 $^1\text{H-NMR}$ 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 PFM-BMI-DA(PFM-BMI 공중합체)에서 7.42 및 6.65의 프로톤 신호들은 각각 푸란 및 말레이미드 유닛에 해당한다. 또한 6.69ppm(신호 $\text{H}_{1,2}$), 6.14-6.11ppm (H_3), 5.72-5.69ppm (H_5)에서 새로운 프로톤 신호가 나타나고, 상기 PFM 및 BMI의 특정 신호에 해당하는 3.04 ppm 내지 0.90 ppm의 신호들이 나타내었다. 이를 통해 상기 PFM-BMI-DA는 상기 PFM 및 BMI의 디엘스-알더 반응에 의해 가교반응이 잘 이루어진 것을 알 수 있었다.

[0119] 실험예 2: 실리콘 음극용 고분자 바인더의 열적 및 기계적 물성 평가

[0120] 상기 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 사용하여 실리콘 전극(Si@)을 제조한 후 열 안정성 거동을 N_2 분위기 하에서 열중량 분석(TGA)으로 평가하였다. 또한 물리적 특성은 UTM을 이용하여 180°peel-off 테스트를 수행함으로써 접착력 및 박리강도를 평가하였다. 상기 물리적 특성 평가에서는 비교를 위해 기존의 바인더인 CMC, PVdF 및 SA를 추가로 평가하였다. 그 결과는 도 5 및 6에 나타내었다.

[0121] 도 5는 상기 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더에 대한 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 PFM-BMI-5%-DA의 경우 BMI와의 가교 후에 우수한 열 안정성을 나타내었다. 110~220 $^{\circ}\text{C}$ 에서 초기 중량 감소는 레트로-DA 반응(retro-DA reaction)에 기인한 푸란 모이어티의 제거를 나타낸다. 또한 더 높은 온도인 250~485 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 중량 감소는 푸란 모이어티의 분해를 나타낸다. 상기 650 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 상기 PFM-BMI-5%-DA이 상기 PFM(25%) 및 BMI(10%) 보다 상대적으로 더 많은 양(33%)이 남은 것을 확인하였다. 이를 통해 상기 PFM-BMI-5%-DA은 고온에서도 상기 PFM 및 BMI에 비해 열 안정성이 우수한 것을 알 수 있었다.

[0122] 도 6은 상기 실시예 1에서 합성된 PFM, BMI 및 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더와 CMC, PVdF, SA 바인더의 접착력(a) 및 박리 강도(b) 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 6의 (a)에서 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더와 구리 호일과의 접착력이 다른 CMC, SA 및 PVdF 바인더의 접착력과 비교하여 현저하게 높은 수치를 보임을 확인하였다. 구체적으로 Si@PFM-BMI-5%-DA 전극의 평균 접착력은 2.7 N이었으며, 이는 각각 1.14N 및 1.09N을 갖는 Si@PAA 및 Si@PFM 전극 보다 두 배 이상인 것을 확인하였다. 또한 Si@CMC , Si@PVdF 및 Si@SA 전극의 평균 접착력은 각각 0.78N, 0.66N 및 0.43N로 낮은 수치를 보였다.

[0123] 상기 도 6의 (b)에서 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더의 평균 박리강도는 다른 바인더들에 비해 우수한 강도를 나타냄을 확인하였다. 이는 가교구조 및 자가복원 성능과 실리콘 표면과 극성기($-\text{COOH}$)간의 수소 결합에 의해 우수한 박리강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 자기복원성능 갖는 3 차원적으로 연결된 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더는 선형 구조의 상기 PAA 및 PFM 보다 변형에 대한 높은 기계적 저항력을 가져 전극을 온전한 상태로 보호할 수 있음을 확인하였다.

[0124] 실험예 3: 실리콘 음극용 고분자 바인더의 자가복원성능(Self-healing properties) 평가

[0125] 상기 실시예 1에서 합성된 하이드로겔 형태의 PFM-BMI 공중합체를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 사용하여 자가복원성능을 확인하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다.

[0126] 도 7은 상기 실시예 1에서 합성된 하이드로겔 형태의 PFM-BMI 공중합체를 이용한 실리콘 음극용 고분자 바인더(PFM-BMI-5%-DA)의 자가복원성능 결과를 나타낸 사진이다. 상기 도 7의 (a)는 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더는 115~120 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 45분 동안 가열 시 가교된 PFM이 역디엘스-알더 반응(retro Diels-Alder reaction)으로

인해 저점도 용액으로 전환되었다. 그러나 온도가 감소함에 따라 점도가 점차적으로 증가하여 하이드로겔 상태로 전환되는 것을 확인하였다. 또한 60~65 °C의 온도로 냉각된 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더를 재가열한 경우 다시 저점도 용액으로 전환되었다. 즉, 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더는 하이드로겔-용액-하이드로겔로의 전환이 반복적으로 가능하여 우수한 열가역 재료로의 활용할 수 있음을 알 수 있었다.

[0127] 상기 도 7의 (b)는 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더의 접착성 및 신축성 결과를 나타낸 것이다. 구체적으로 하이드로겔 형태의 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더를 2개 조각으로 절단한 후 2개의 조각을 30~40 °C의 최소 온도에서 12시간 동안 가압하였다. 분리된 2개의 조각을 상온에서 원래 형태로 다시 결합하였을 때 잘 접착되었으며, 상기 조각을 양쪽으로 늘렸을 때 1.5배 이상 늘어나는 것을 확인하였다. 이를 통해 상기 PFM-BMI-5%-DA 바인더는 자가복원성능으로 인해 접착성 및 탄력성이 우수함을 확인하였다.

[0128] 실험예 4: 실리콘 음극의 전기화학적 성능 평가

[0129] 상기 실시예 2 및 비교예 1~5에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 전기화학적 성능을 확인하기 위해 리튬이온전지인 CR2032 코인 셀(coin cell)을 제작하였다. 2032 코인 셀을 작업 전극으로서 실리콘 음극, 상대전극 및 기준전극으로 각각 리튬 디스크를 사용하고, 세퍼레이터로서 다공성 폴리에틸렌을 사용하여 아르곤 충전 하에 글로브 박스에서 조립하였다. 전해질은 첨가제로서 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 10 중량%와 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC=1/2 v/v)의 혼합물에 1M LiPF₆이 용해된 것을 사용하였다. 상기 코인 셀은 Li/Li⁺ 대비 0.01~1.5 V의 전위 조건에서 0.1C에서의 초기 3회 사이클과 0.5C 내지 5C(0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 및 5C)에서의 3회 이후 사이클 동안 정전류 모드로 전지를 충전 및 방전시켜 전지 성능을 평가하였다. 전기화학임피던스 분광법(EIS)은 10mV AC 진폭으로 10mHz ~ 100kHz의 주파수 범위에서 전위차계 시스템(VSP, Bio-Logic)을 사용하여 분석하였다. 0.01V~2.5V 대 Li/Li⁺의 전위 범위에서 0.1 mV/s의 스캔 속도로 PFM 전극에 대해 순환전압전류법을 수행하였다. 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0130] 도 8은 상기 실시예 2 및 비교예 1~5에서 제조된 실리콘 음극의 장기 수명특성(a), 1회 사이클 및 100회 사이클 동안 실리콘 음극의 정전류기(Galvanostatic) 충전/방전 전위 프로파일(b), 쿨롱효율(c) 다양한 전류밀도(0.1C 내지 5C)에서의 실리콘 음극의 속도 성능(d)의 전기화학적 성능 결과를 나타낸 그래프이다.

[0131] 상기 도 8의 (a)는 장기 수명특성 결과를 나타낸 것으로, 상기 실시예 2(PFM-BMI-5%-DA)의 경우 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극과 비교하여 초기 충전 용량이 2607 mAh/g로 가장 높았으며, 가장 안정된 사이클 성능을 나타내었다. 또한 전지 충전 용량이 0.5 C의 전류밀도에서 200 사이클 후에도 1076 mAh/g로 높게 유지되었다.

[0132] 반면에 상기 비교예 1 내지 5의 Si@PFM, Si@PAA, Si@CMC, Si@SA 및 Si@PVdF 전극은 사이클 수가 증가됨에 따라 전지의 충전 용량이 급격하게 감소하여 리튬이온전지용 실리콘 음극에 적합하지 않았으며, 탈리튬화 용량이 850 mAh/g 미만으로 급격히 감소하였고, 사이클링 성능이 전체적으로 좋지 않았다. 특히, 상기 비교예 5(PVdF)의 경우 초기 몇 사이클에서 전지 충전 용량이 매우 빠르게 저하되었고, 200 사이클 후 전지 충전 용량이 250 mAh/g 미만으로 감소하였다. 이 외에도 순환전압, 속도성능 및 쿨롱효율에서 가장 저조한 전기화학적 성능을 나타내었다. 이는 반데르발스 상호작용이 약하여 바인더 성능이 저하된 것을 의미한다.

[0133] 또한 상기 비교예 3(Si@CMC) 및 비교예 4(Si@SA)의 경우 전극 구조를 안정화시키지 못하여, 60 사이클 후 800 mAh/g 미만의 저용량을 나타내었다. 이는 상기 CMC 및 SA 바인더가 나트륨염 형태에 속하고, 충분한 -COOH기가 없어 전극 내에서 효과적인 상호 작용이 이루어지지 않기 때문이다. 이에 따라 상기 비교예 3(Si@CMC) 및 비교예 4(Si@SA)의 사이클 성능은 상기 비교예 1(Si@PFM) 및 비교예 2(Si@PAA) 전극과 비교하여 더 낮았으며, 상기 비교예 3 및 4는 유사한 사이클링 거동을 보였다.

[0134] 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극은 후속 사이클링에서 빠른 충전 용량 감소(fading)를 나타내었고, 이는 선형 구조를 갖는 바인더가 반복되는 실리콘(Si)의 팽창/수축 과정에서 실리콘 나노입자(SiNP)와의 안정적인 상호 작용이 유지되지 않았기 때문이다. 이에 따라 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극은 결과적으로 전극의 열화 및 전기 접촉의 점진적인 손실을 초래하였다.

[0135] 상기 도 8의 (b)는 1회 사이클 및 100회 사이클 동안 실리콘 음극의 정전류기 충전/방전 전위 프로파일 결과로, 모든 전극들은 Li/Li⁺에 대하여 0.5V에서 충전-방전 안정기(plateau)를 나타내었다. 상기 실시예 2(PFM-BMI-5%-DA)은 초기 방전 용량이 3032 mAh/g이고, 초기 충전 용량이 2607 mAh/g로 상기 비교예 1~5에 비해 충방전 용량이 모두 높은 것을 확인하였다.

[0136] 이에 반해, 상기 비교예 1(PFM), 비교예 2(PAA), 비교예 3(CMC), 비교예 4(SA) 및 비교예 5(PVdF)의 실리콘 음

극은 초기 방전 용량이 각각 2890 mAh/g, 3434mAh/g, 2836mAh/g, 2800 mAh/g, 2985 mAh/g 였다. 또한 초기 충전 용량은 각각 비교예 1(PFM)(2156 mAh/g), 비교예 2(PAA)(2485 mAh/g), 비교예 3(CMC)(2074 mAh/g), 비교예 4(SA)(2040 mAh/g) 및 비교예 5(1244 mAh/g)을 나타내었다.

[0137] 상기 도 8의 (c)는 쿨롱효율(Coulombic efficiency) 결과를 나타낸 것으로, 상기 실시예 2((PFM-BMI-5%-DA)의 경우 초기 쿨롱효율이 상기 비교예 1~5에 비해 약 86%로 더 높은 것을 확인하였다. 또한 2 사이클에서 92%로 증가하였고, 그 이후 사이클에서는 99.6%를 유지하여 안정화된 쿨롱효율을 나타내었다. 이를 통해 상기 실시예 2의 실리콘 음극은 전해질과 리튬 사이의 부반응을 방지하는 안정적인 SEI층이 존재함으로 인해 상대적으로 높은 ICE 및 안정적인 사이클링을 가지는 것을 알 수 있었다.

[0138] 이에 반해, 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극에 대한 초기 쿨롱효율은 각각 PFM(비교예 1)(74%), PAA(비교예 2)(72%), CMC(비교예 3)(73%), SA(비교예 4)(72%) 및 PVdF(비교예 5)(41%)이었다. 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극은 실리콘 활물질의 분쇄(pulverization)와 초기 사이클에서 불안정한 SEI층 형성으로 인해 초기 쿨롱 효율이 낮은 것을 알 수 있었다.

[0139] 상기 도 8의 (d)는 다양한 전류밀도(0.1C 내지 5C)에서의 실리콘 음극의 속도 성능 결과를 나타낸 것으로, 상기 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)의 경우 특히 5C의 높은 전류 밀도에서 보다 안정적인 속도 성능을 가지며, 2400 mAh/g의 가역 용량을 나타내었다. 또한 상기 가역 용량은 상기 실시예 2에서 제조된 실리콘 음극의 우수한 가역성으로 인해 초기 상태로 회복되었다. 이러한 상기 실시예 2의 우수한 속도 성능은 가교 구조에 의해 형성된 자가복원 성능 및 접착성에 기인하며, 이는 강한 접착성 및 기계적 특성이 큰 전류밀도에서의 안정한 전극 구조에 기여하는 것을 알 수 있었다.

[0140] 실험예 5: 실리콘 음극의 순환전압전류 및 전기화학적 임피던스 성능 평가

[0141] 상기 실시예 2 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV)와 전기화학 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정을 실시하였다. 그 결과는 도 9 및 10에 나타내었다.

[0142] CV 측정은 0.1mV/s의 스캔 속도에서 Li/Li⁺에 대하여 0.01V 및 2.5V의 전위 범위에서 측정하였다. EIS 측정은 10 mHz 내지 100 kHz에서 100 사이클까지의 주파수 범위에서 측정하였다. 상기 EIS 측정은 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)과 등가 회로(equivalent circuit)를 보여준다. 상기 나이퀴스트 플롯(Nyquist plots)은 고주파 영역의 반원과 저주파 영역의 기울어진 직선과 같이 두 부분으로 구성된다. 고주파 내지 중간 주파수 범위에서 반원의 직경은 전극 무결점(integrity)을 반영하는 전극 물질/전해질 계면의 전하전달저항(R_{ct})에 대한 SEI 저항(R_{SEI})에 해당한다. 전극 재료와 집전체 사이의 접촉과 같은 전극 무결점 손실은 반원의 직경을 증가시킨다. 저주파 영역의 기울기는 전극 재료에서 Li⁺의 확산 계수를 나타내는 Warburg 임피던스(Z_w)와 관련이 있다.

[0143]

[0144] 도 9는 상기 실시예 2에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 0.1 m/s의 스캔속도(scanning rate)에서의 순환전압전류(CV) 곡선을 나타낸 그래프이다. 상기 도 9를 참조하면, 1 사이클에서 넓은 캐소드 피크는 0.51 V에서 나타났으나, 이후 사이클에서는 사라졌으며, 이는 실리콘(Si) 표면 상에 SEI층 형성으로 인한 비가역적인 반응을 의미한다. 음극 스캔 내 0.34 V 및 0.50 V에서의 피크들 및 양극 스캔 내 0.20 V에서의 피크는 비정질 Si의 리튬화와 비정질 Si에 대한 Li_xSi의 탈리튬화를 각각 나타낸다. 상기 피크 전류는 실리콘 입자들의 활성화를 나타내는 사이클 수가 증가함에 따라 점차 증가하였다. 재현된 CV 곡선들은 상기 실시예 2(PFM-BMI-5%-DA)에서 제조된 실리콘 음극의 우수한 용량 유지력을 나타낸다.

[0145] 도 10은 상기 실시예 2(PFM-BMI-5%-DA) 및 비교예 1, 2(PFM, PAA)에서 제조된 실리콘 음극의 전기화학적 임피던스 분광 그래프 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 10의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)은 상기 비교예 1(PFM)(b) 및 비교예 2(PAA)(c) 보다 더 작은 전하전달저항을 가지며, 이는 50 및 100 사이클 후에도 더 작고 안정적인 전하전달저항을 나타내었다. 이는 50 및 100 사이클 후에도 초기 전극 활성화 및 임피던스 증가의 변화가 감지되지 않는 것을 의미한다.

[0146] 그러나 상기 비교예 1(PFM) 및 비교예 2(PAA)의 경우, 50 사이클 후 저항 (R_{ct})이 상당히 증가하는데, 이는 응력 집중(stress concentration)에 의해 야기되는 전기 접촉손실 및 리튬-이온 확산의 방해에 기인할 수 있다. 또한 100 사이클 후에도 동일한 저항 증가 현상이 관찰되었다. 이는 3D 네트워크 구조를 갖는 상기 실시예 2의

고분자 바인더가 방전/충전 과정 동안 실리콘 전극 일체(integral)를 유지하는데 충분한 능력을 가지며, 이에 따라 상기 비교예 1 및 2에 비해 실리콘 전극의 사이클성(cycleability)을 향상시키는데 더 유리함을 알 수 있었다.

[0147] **실험예 6: 실리콘 음극의 SEM 및 EDS 분석**

[0148] 상기 실시예 2 및 비교예 1~5에서 제조된 실리콘 음극들에 대하여 SEM(scanning electron microscope) 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 통하여 100 사이클 이후의 실리콘 음극들의 모폴로지(morphology) 변화를 관찰하였다. 또한 그 결과는 도 11 및 12에 나타내었다.

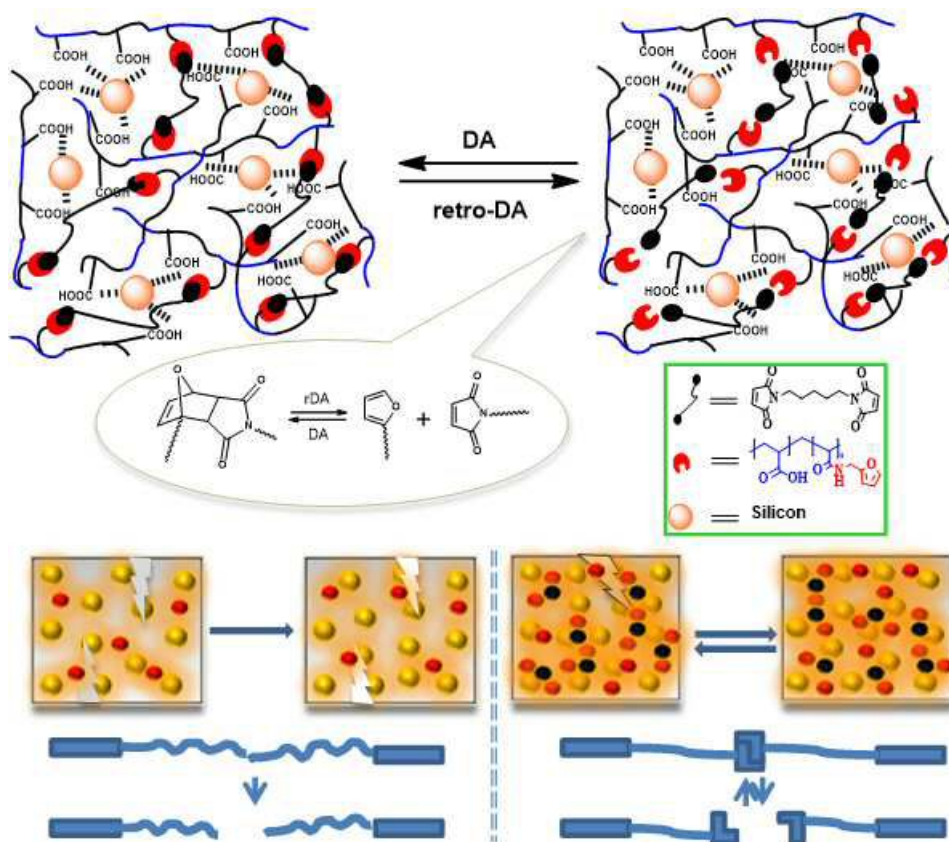
[0149] 도 11은 상기 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)(a, a'), 비교예 1(Si@PFM)(b, b'), 비교예 2(Si@PAA)(c, c'), 비교예 3(Si@CMC)(d, d'), 비교예 4(Si@SA)(e, e') 및 비교예 5(Si@PVdF)(f, f')에서 제조된 실리콘 음극들에 대하여 충방전 100 사이클 후의 SEM 이미지이다.

[0150] 상기 도 11을 참조하면, 상기 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)(a, a')의 경우 초기 전극과 비교하여 전극 표면이 100 사이클 후에도 균열 또는 분쇄가 관찰되지 않았고, 균일하고 매끄러운 표면을 유지하는 것을 확인하였다. 이에 반해, 상기 비교예 1~5의 경우 100 사이클 후 전극 표면이 거칠어졌으며, 큰 균열이 관찰되었다. 이러한 균열은 상기 비교예 1~5의 실리콘 음극이 충방전 동안 실리콘의 부피변화에 대해 비효율적으로 응력을 방출하여 생성된 것임을 알 수 있었다.

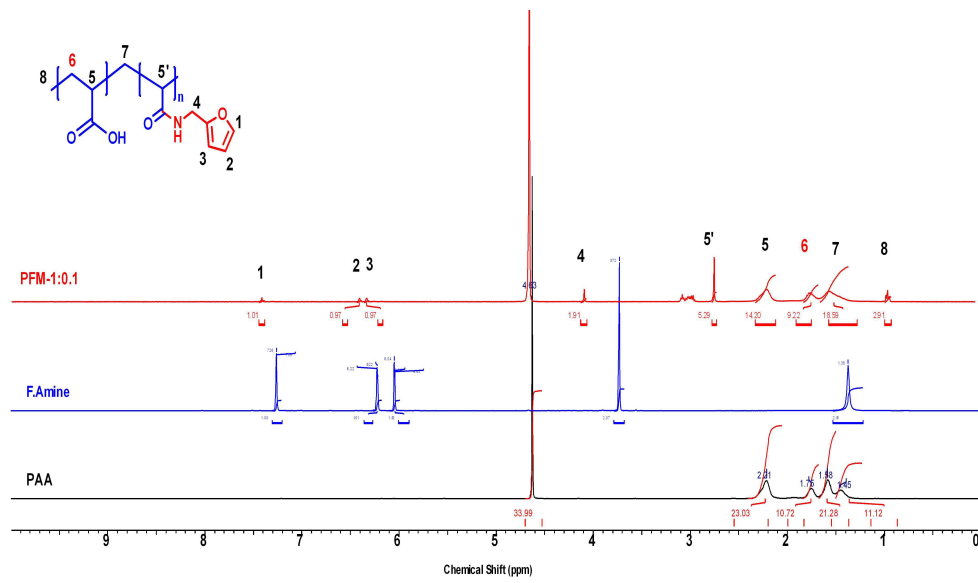
[0151] 도 12는 상기 실시예 2(Si@PFM-BMI-5%-DA)에서 제조된 실리콘 음극의 EDS 분석 결과를 나타낸 맵핑 이미지이다. 상기 도 12를 참조하면, 원소 C, O, N 및 Si가 전극 표면에 균일하게 분포되어 있음을 확인하였다.

도면

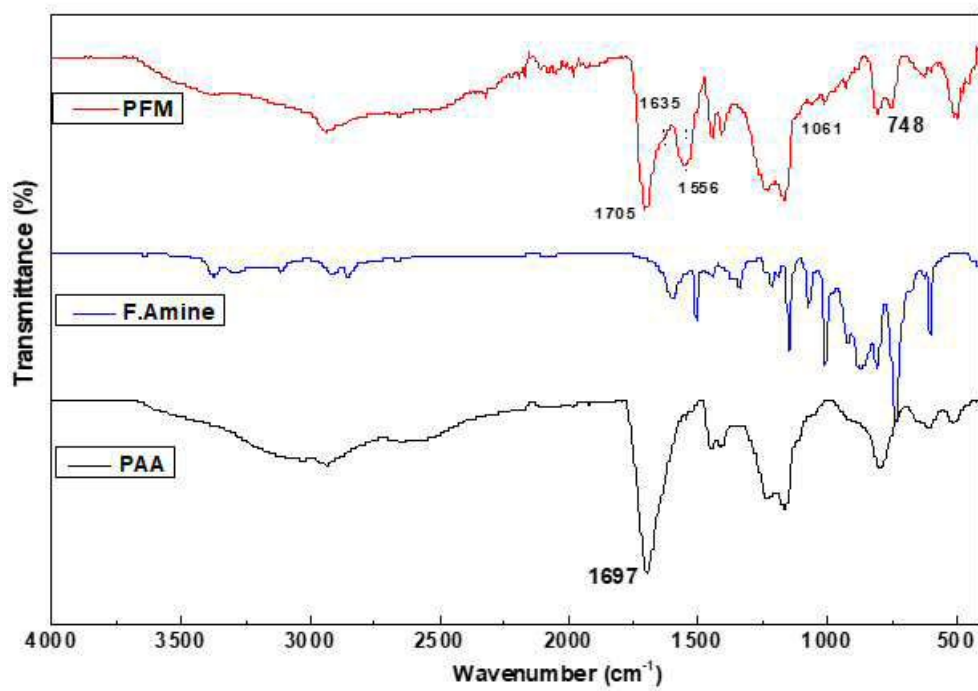
도면1



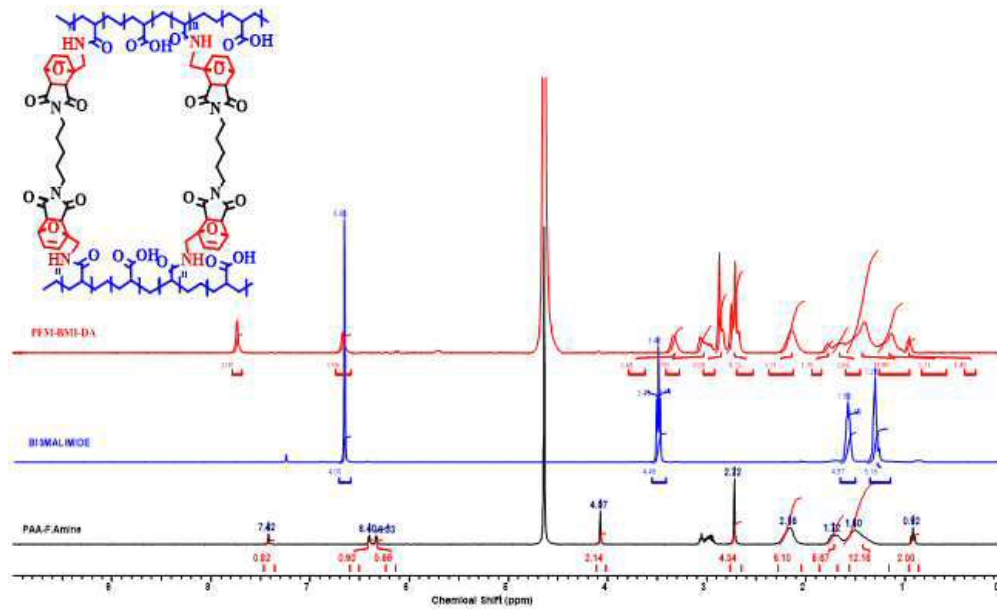
도면2



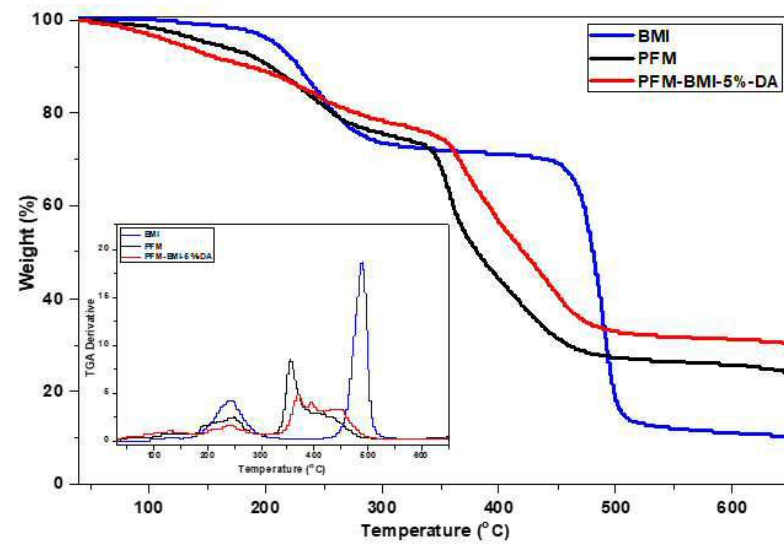
도면3



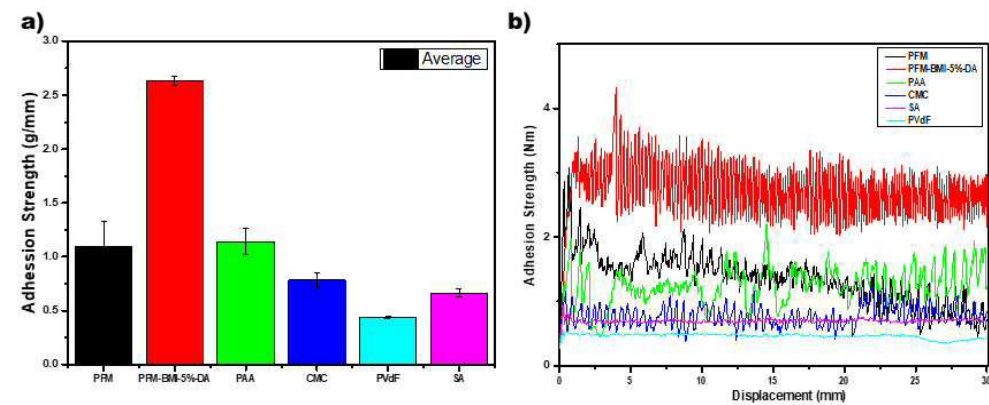
도면4



도면5



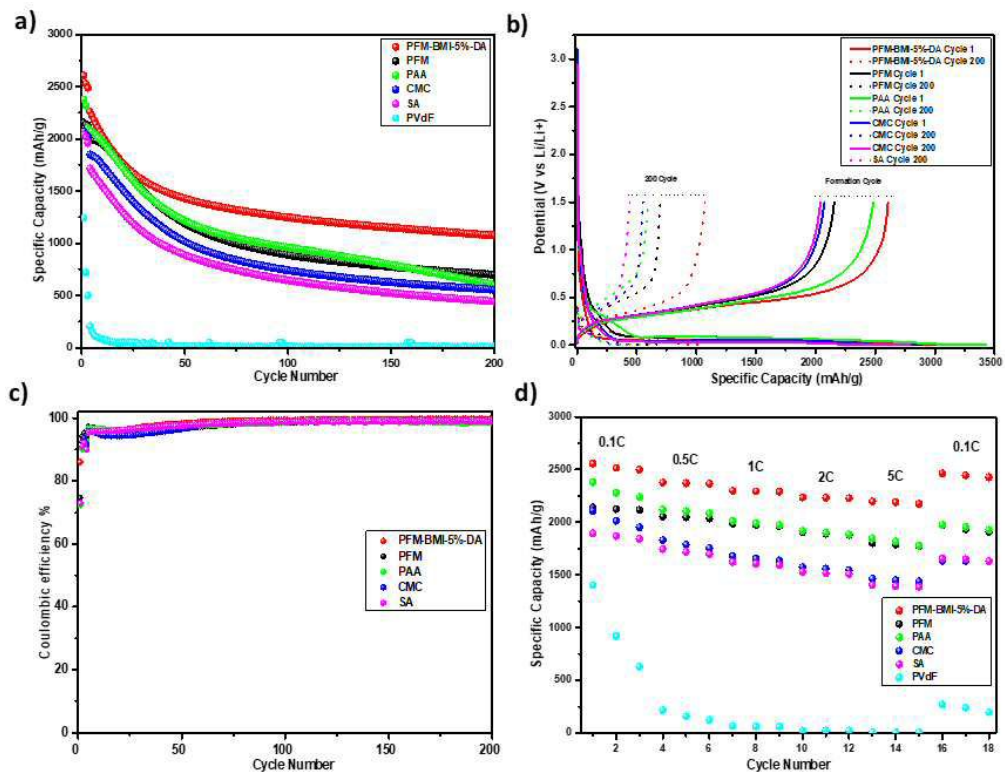
도면6



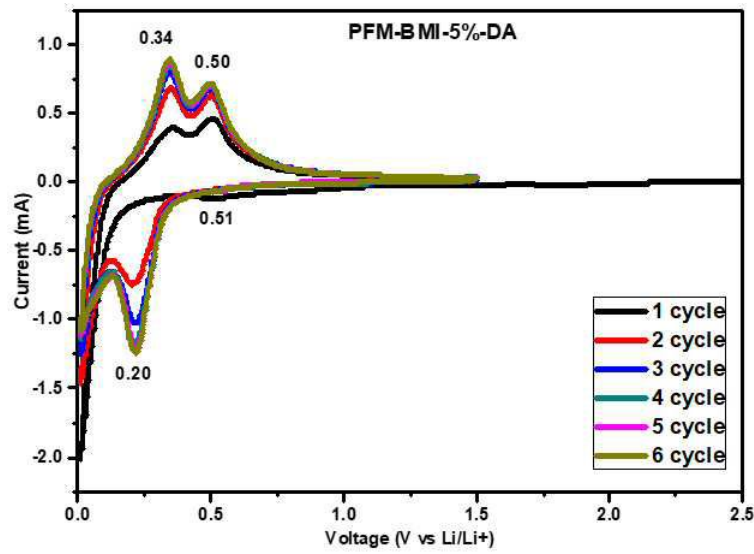
도면7



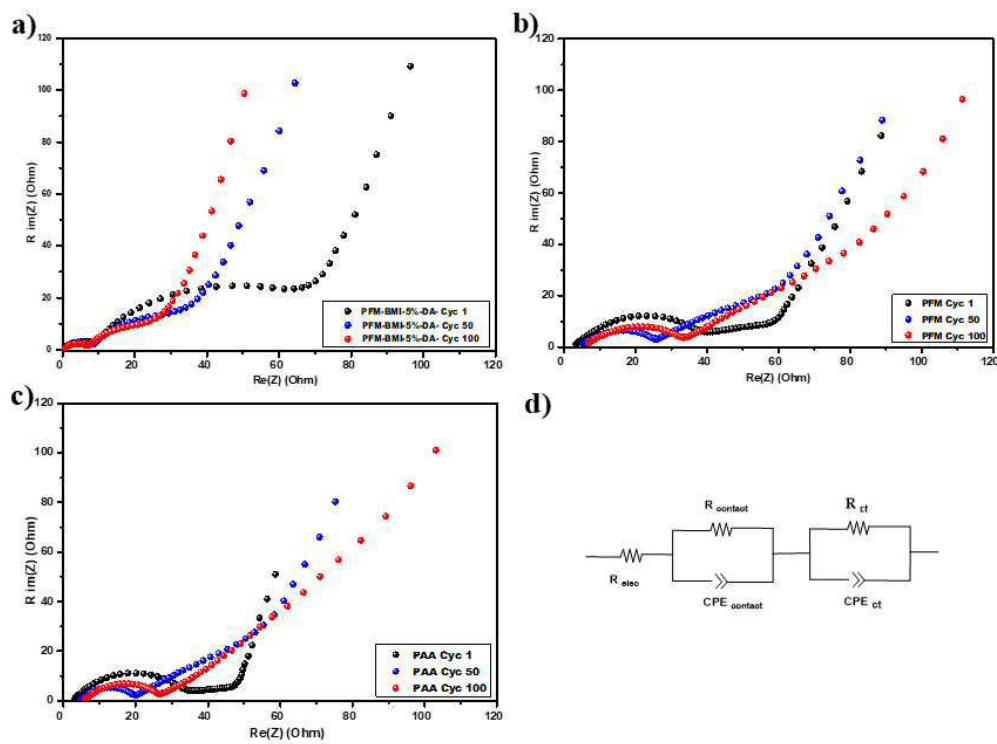
도면8



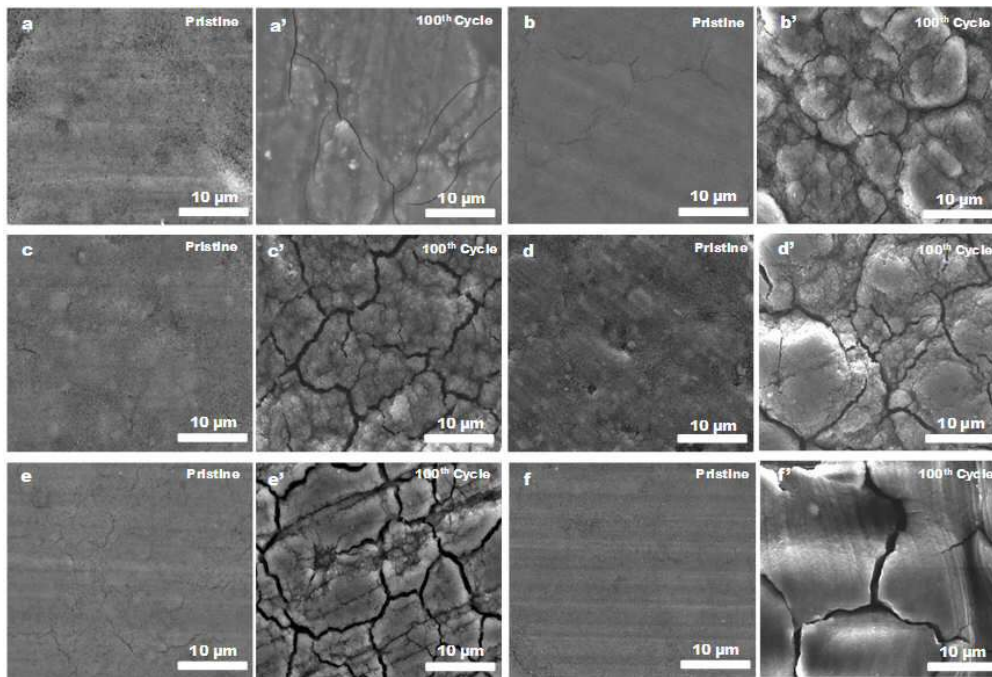
도면9



도면10



도면11



도면12

