(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월08일
(11) 등록번호 10-2262932
(24) 등록일자 2021년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 265/06 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
C08F 220/28 (2006.01) *C08F 220/34* (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 265/06 (2013.01)
C08F 220/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0054224
(22) 출원일자 2020년05월07일
심사청구일자 2020년05월07일
(56) 선행기술조사문헌
SMALL 2018. 1801189
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
남재빈
경기도 부천시 송내대로205번길 70, 2505동 1004호(상동, 푸른마을 창보밀레시티)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인이룸리온

전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김수경

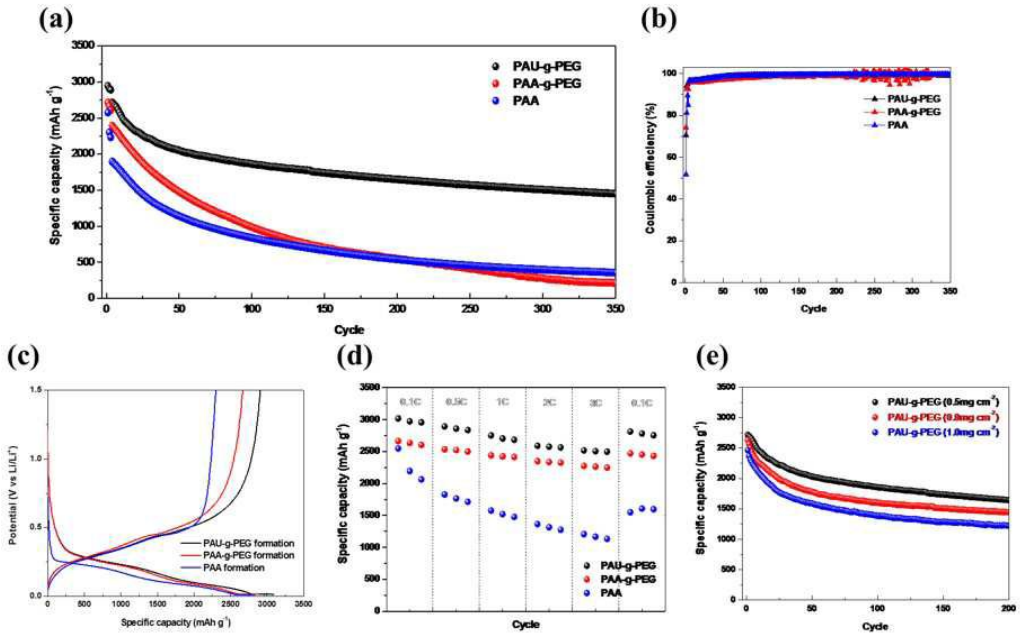
(54) 발명의 명칭 **그래프트 공중합체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더, 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지**

(57) 요 약

본 발명은 그래프트 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 폴리아크릴산 주쇄의 양 말단에 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도5



로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)의 측쇄 고분자들이 결합된 그래프트 공중합체를 형성함으로써 우수한 자가복원성을 가져 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 음극의 부피팽창에 의한 구조적 붕괴를 효율적으로 복원할 수 있다. 또한 높은 이온전도도를 가져 전극의 에너지밀도 및 출력밀도를 향상시킬 수 있고, 실리콘 음극과의 상호작용에 의해 우수한 물리적 안정성 및 기계적 물성을 가질 수 있다.

한편, 본 발명에 따른 실리콘 음극은 자가복원성 및 이온전도성이 우수한 고분자 바인더가 포함함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율, 수명 및 출력 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
C08F 220/285 (2020.02)
C08F 220/343 (2020.02)
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)

(72) 발명자
김은수
인천광역시 부평구 주부토로 54, 303호(부평동, 우주마루)
라지브 케이 케이
인도, 686693, 카라푸락칼 하우스, 케랄라 에나쿨람 탈라코데 피.오

(56) 선행기술조사문헌
CN107154512 A
CN110437456 A
US20180094106 A1
JP2006508201 A

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
공지예외적용 : 있음

명 세 서

청구범위

청구항 1

폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및

상기 주쇄의 양 말단에 결합된 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)를 포함하는 측쇄;

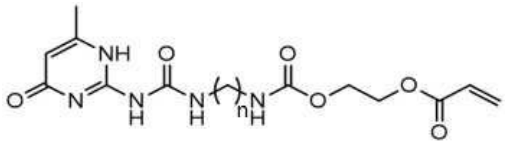
를 포함하는 그래프트 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 그래프트 공중합체.

[화학식 1]



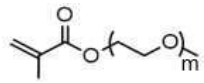
(상기 화학식 1에서, n은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 그래프트 공중합체.

[화학식 2]



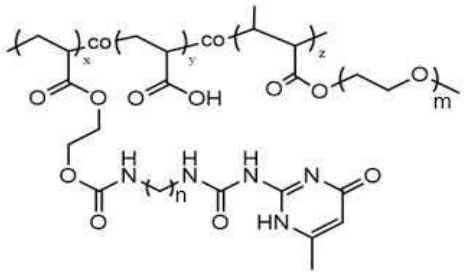
(상기 화학식 2에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

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

[화학식 3]



(상기 화학식 3에서,

x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.1~10: 100~300: 10~30이고,

n 및 m은 각각 1 내지 30의 정수이다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 화학식 3에서,

x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.5~7: 160~240: 15~25이고,

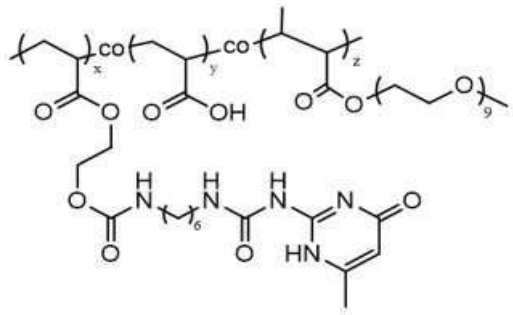
n 및 m은 각각 3 내지 15의 정수인 것인 그래프트 공중합체.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물인 것인 그래프트 공중합체.

[화학식 3a]



(상기 화학식 3a에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.9~2: 180~210: 19~22이다.)

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 100,000 내지 160,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 170,000 내지 300,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.6 내지 2.5인 것인 그래프트 공중합체.

청구항 8

제1항의 그래프트 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 9

실리콘계 음극 활물질; 및 제8항의 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 실리콘 음극은 이온전도도가 1×10^{-10} 내지 15×10^{-10} $S/cm^{2\circ}s$이고, 3 사이클 내지 350 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 96% 이상인 것인 실리콘 음극.

청구항 11

제9항의 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 12

유기용매에 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 투입하고, 개시제의 존재 하에 중합시키는 단계; 및

상기 중합 단계에서 수득된 반응물에 산 촉매를 투입하고, 가수분해 반응시켜 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;

를 포함하는 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 화합물은 아크릴레이트, 터트-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 헥사데실메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 및 히드록시에틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN), 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 중합 단계에서, 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레

이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 0.1~10:100~300:10~30의 몰비로 혼합하는 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 중합 단계는 55~90 ℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 라디칼 공중합반응 시키는 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 테트라부틸암모늄 중황산, 1-메틸-이미다졸륨 황산수소, 황산, 염산, 질산, 인산 아세트산 및 개미산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 100,000 내지 160,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 170,000 내지 300,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.6 내지 2.5인 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 19

제12항에 있어서,

상기 아크릴레이트계 화합물은 터트-부틸아크릴레이트이고,

상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이고,

상기 중합 단계는 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 0.9~2: 180~210: 19~22의 몰비로 혼합하는 것이고,

상기 중합 단계는 70 ℃의 온도에서 3시간 동안 라디칼 공중합반응 시키는 것이고,

상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산이고,

상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 103,000 내지 120,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 175,000 내지 240,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.7 내지 2.0인 것인 그래프트 공중합체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 그래프트 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.

배 경 기 술

[0002] 높은 에너지 밀도가 요구되는 전기 자동차(EVs: Electric Vehicles) 및 에너지 저장 시스템(ESS: Energy Storage System)에 리튬이온전지(lithium-ion batteries, LIBs)를 활용하기 위해 새로운 고용량 에너지 소재

(high-capacity battery materials)들이 요구되어 왔다. 음극(anode) 소재로는 널리 상용화된 흑연에 비해 월등히 높은 이론적 용량을 갖는 실리콘이 매우 각광받아 왔다. 높은 용량 외에 실리콘은 낮은 방전 전압으로 인한 고에너지밀도의 배터리 구현이 유리하고 자원적으로 풍부하여 가격적인 효율성이 크기 때문에 리튬이온전지용 새로운 음극 소재로의 가장 유망한 후보로 인식되어 왔다.

[0003] 하지만 이러한 많은 장점에도 불구하고 반복되는 충/방전 과정 중에 발생하는 실리콘(Si)의 큰 부피 팽창/수축(expansion/shrink)으로 인한 문제들로 인해 실리콘을 사용한 전지의 경우 불충분한 수명 유지 특성을 보인다. 일반적으로 이러한 실리콘의 부피 변화는 실리콘 입자의 분쇄(pulverization)와 반복적인 SEI층(solid electrolyte interphase layer)의 손실 외에도 전극의 집전체로부터 탈리 현상이 발생하고 전극 간의 구조 붕괴 등의 문제가 야기된다.

[0004] 이로 인해 실리콘 활물질의 손실, 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency), 이온과 전기 전도를 위한 접촉 손실 등을 야기하여 결과적으로 전지의 용량 및 수명 저하 현상을 초래하게 된다. 이에 따라 실리콘을 이용한 전지의 경우 실질적으로 실리콘을 단독으로 사용하기 보다는 흑연 소재에 실리콘을 소량 혼합하여 사용하는 등 매우 제한적으로 활용되고 있다.

[0005] 실리콘의 큰 부피팽창으로 의한 문제를 해결하기 위해 실리콘 자체의 다양한 구조적 제어를 이용한 대안으로 전지의 수명 특성을 향상시키는 방법들이 제안되었지만, 이러한 접근법은 제조 공정 가격을 증가시켜 현실적인 접목이 어렵고 전지가 반복되는 충방전 사이클 동안 비가역적으로 전극 손상이 누적되므로 실리콘 전지의 성능을 개선하는데 큰 한계를 갖고 있다.

[0006] 다른 대안으로 전지의 공정 과정에서 필수적인 구성요소인 고분자 바인더를 통하여 이러한 실리콘의 부피팽창 문제를 해결하려는 여러 접근법들이 연구되어 왔다. 예를 들어, 카복시메틸 셀룰로오즈(carboxymethyl cellulose, CMC), 알지네이트(alginate), 폴리비닐알코올(poly(vinyl alcohol), PVA) 등과 같이 실리콘 입자와 강한 상호작용이 가능한 고분자를 바인더로 사용하여 실리콘 전극의 부피 팽창에 의한 물리적 스트레스를 완화시켜 전지의 수명특성을 향상시키는 연구들이 보고되었다. 뿐만 아니라, 이러한 고분자들은 전극 제조 시에 유기 용매를 사용해야 하는 기존의 고분자 바인더(예컨대, PVdF)와는 다르게 수용성으로 물을 용매로 사용할 수 있어 전극의 제조 공정에 있어서 유리하고 친환경적인 장점을 갖는다.

[0007] 이외에 고분자 바인더를 이용한 다른 접근법으로, 그래프팅 고분자(grafted polymer) 및 가교 고분자(crosslinked polymer)와 전도성 고분자 등과 같은 기능성 고분자(functional polymers)를 사용하여 실리콘 전극 내에서 3D 네트워크를 형성시켜 이러한 바인더로부터 제조된 전극의 기계적인 특성을 향상시키거나, 전극의 이온 및 전기전도의 경로를 제공함으로써 전지의 용량유지 및 율 특성도 개선하고자 하는 등의 노력들이 활발히 이루어지고 있다.

[0008] 그러나 이러한 연구들 역시 일부를 제외하고는 전반적으로 실리콘 음극 활물질의 부피 변화로 인한 전극의 구조적 손상을 효과적으로 복구하지 못하였고, 이에 따라 성능 개선에 한계점들이 보였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2019-0114151호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 자가복원성 및 이온전도도 특성을 동시에 갖는 그래프트 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0011] 본 발명은 가역적인 자가복원성을 가져 실리콘 음극의 구조적 손상을 개선시킨 동시에 이온전도성이 우수한 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0012] 또한 본 발명은 상기 고분자 바인더를 이용하여 우수한 이온전도도 및 쿨롱효율을 갖는 실리콘 음극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0013] 또한 본 발명은 전지의 용량, 수명 및 출력 특성이 향상된 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공하는 것으로 그 목적으로 한다.

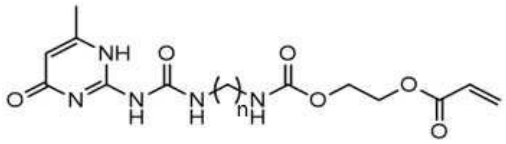
[0014] 또한 본 발명은 전기화학적 성능이 개선된 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명은 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 양 말단에 결합된 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)를 포함하는 측쇄;를 포함하는 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0016] 상기 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

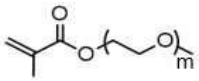
[0017] [화학식 1]

[0018] 

[0019] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 30의 정수이다.)

[0020] 상기 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

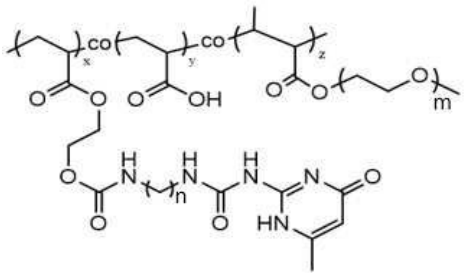
[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] (상기 화학식 2에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0024] 상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0025] [화학식 3]

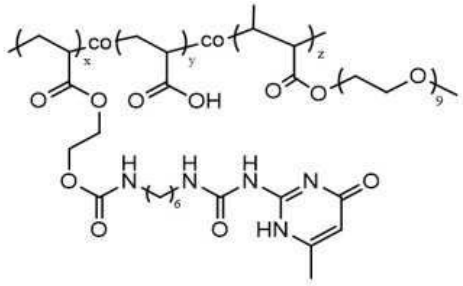
[0026] 

[0027] (상기 화학식 3에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.1~10: 100~300: 10~30이고, n 및 m은 각각 1 내지 30의 정수이다.)

[0028] 상기 화학식 3에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.5~7: 160~240: 15~25이고, n 및 m은 각각 3 내지 15의 정수일 수 있다.

[0029] 상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0030] [화학식 3a]



[0031]

[0032] (상기 화학식 3a에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.9~2: 180~210: 19~22이다.)

[0033] 상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 100,000 내지 160,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 170,000 내지 300,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.6 내지 2.5일 수 있다.

[0034] 한편, 본 발명은 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

[0035] 또한, 본 발명은 실리콘계 음극 활물질; 및 상기 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0036] 상기 실리콘 음극은 이온전도도가 1×10^{-10} 내지 15×10^{-10} $S/cm^{2\circ}s$이고, 3 사이클 내지 350 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 96% 이상일 수 있다.

[0037] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0038] 또한, 본 발명은 유기용매에 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 투입하고, 개시제의 존재 하에 중합시키는 단계; 및 상기 중합 단계에서 수득된 반응물에 산 촉매를 투입하고, 가수분해 반응시켜 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0039] 상기 아크릴레이트계 화합물은 아크릴레이트, 터트-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 헥사데실메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 및 히드록시에틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0040] 상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN), 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0041] 상기 중합 단계에서, 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 0.1~10:100~300:10~30의 몰비로 혼합할 수 있다.

[0042] 상기 중합 단계는 55~90 ℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 라디칼 공중합반응 시키는 것일 수 있다.

[0043] 상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 테트라부틸암모늄 중황산, 1-메틸-이미다졸륨 황산수소, 황산, 염산, 질산, 인산 아세트산 및 개미산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0044] 상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 100,000 내지 160,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 170,000 내지 300,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.6 내지 2.5일 수 있다.

[0045] 상기 아크릴레이트계 화합물은 터트-부틸아크릴레이트이고, 상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이고, 상기 중합 단계는 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 0.9~2: 180~210: 19~22의 몰비로 혼합하는 것이고, 상기 중합 단계는 70 ℃의 온도에서 3시간 동안 라디칼 공중합반응 시키는 것이고, 상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산이고, 상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 103,000 내지 120,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 175,000 내지 240,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.7 내지 2.0일 수 있다.

발명의 효과

[0046] 본 발명에 따른 그래프트 공중합체는 폴리아크릴산 주쇄의 양 말단에 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)를 포함하는 측쇄 고분자들을 그래프트 중합함으로써 우수한 자가복원성을 가져 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 음극의 부피팽창에 의한 구조적 붕괴를 효율적으로 복원할 수 있다.

[0047] 또한 본 발명에 따른 그래프트 공중합체는 높은 이온전도도를 가져 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 에너지밀도 및 출력밀도를 향상시킬 수 있고, 실리콘 음극과의 상호작용에 의해 우수한 물리적 안정성 및 기계적 물성을 가질 수 있다.

[0048] 또한 본 발명에 따른 실리콘 음극은 자가복원성 및 이온전도성이 우수한 고분자 바인더를 포함함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율, 수명 및 출력 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 합성된 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체와 비교예 1에서 합성된 PAA-g-PEG 그래프트 공중합체에 대한 ^{1}H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 비교예 2의 PAA를 각각 사용한 고분자 바인더의 힘-변위 곡선(a) 및 박리강도 그래프(b)를 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체(a)와 비교예 2의 PAA 고분자(b)의 냉각 및 해동공정 후의 하이드로겔 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체 기반 하이드로겔의 자가복원성능을 나타낸 광학 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 비교예 2의 PAA 고분자의 고분자 바인더에 대한 장기 수명특성 (@ 0.5 C)(a), 쿨롱효율(b), 형성 사이클(@ 0.1 C)에서의 충방전 프로파일(c), 다양한 전류밀도(@ 0.1~3 C)에서의 성능비율(d) 및 다양한 로딩질량(0.5~1.0 mg/cm^{2})에서의 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체에 대한 수명 성능(@ 0.5 c)(e)의 전기 화학적 성능을 나타낸 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극에 대하여 전해액 흡수능력을 평가한 결과이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1(PAU-g-PEG), 비교예 1(PAA-g-PEG) 및 비교예 2(PAA)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극의 순환전압전류 곡선(a, b, c) 및 전기화학적 임피던스 분광 그래프(d, e, f) 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG) 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG), 2(Si@PAA)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 저주파에서의 Warburg 임피던스 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)(a) 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)(b), 2(Si@PAA)(c)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 충방전 사이클링 전의 SEM 이미지이다.

도 10은 본 발명의 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)(a, a') 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)(b, b'), 2(Si@PAA)(c, c')에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 충방전 50 사이클 후의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0051] 본 발명은 그래프트 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.

[0052] 본 발명은 실리콘 입자와 상호작용이 가능하며 수용성을 갖는 고분자 주쇄에 자가복원 특성을 갖는 고분자와 이온전도성 특성을 갖는 고분자를 결합하여 비공유 고분자 네트워크 구조의 그래프트 공중합체를 형성함으로써 자

가복원 특성을 이용하여 충방전 사이클 동안에 발생하는 실리콘 소재 전극의 심각한 부피팽창으로 인한 구조적 붕괴를 효율적으로 복원할 수 있다. 또한 이온 전도도를 부여함으로써 전지의 안정한 용량 유지력을 확보하고, 고에너지 밀도와 고출력 밀도를 갖는 고성능 실리콘 소재 전극을 위한 새로운 다기능성 고분자 바인더를 제공할 수 있다.

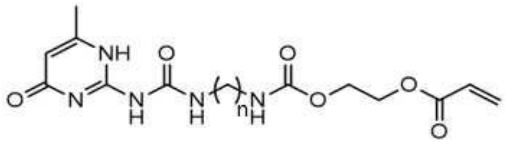
[0053] 구체적으로 본 발명은 폴리아크릴산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 양 말단에 결합된 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)를 포함하는 측쇄;를 포함하는 그래프트 공중합체를 제공한다.

[0054] 상기 폴리아크릴산은 실리콘 입자와 상호작용이 가능하며, 수용성 고분자로 친환경적인 장점을 갖고 있다. 특히, 자가복원성을 가지는 유레도-피리미디논 고분자를 가교 자리(crosslinking site)로 사용하여 상호작용에 의해 고분자 사슬간의 가교를 유도하고, 이온전도성을 가지는 폴리(에틸렌글리콜)을 그래프트화 함으로써 보다 안정한 3D 네트워크를 형성할 수 있다.

[0055] 상기 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논은 자가복원 특성을 갖는 초분자체적 고분자(self-healable supramolecular polymer)인 유레도-피리미디논(ureido-pyrimidinone, UPy)에 우레탄(-COONH-) 작용기를 통하여 고분자 중합반응이 가능한 아크릴레이트기를 유도한 화합물일 수 있다.

[0056] 바람직하게는 상기 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0057] [화학식 1]

[0058] 

[0059] (상기 화학식 1에서, n은 1 내지 30의 정수이다.)

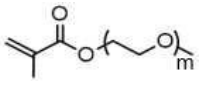
[0060] 특히 상기 유레도-피리미디논(ureido-pyrimidinone, UPy)은 분자 간(intermolecular)의 가역적인 상호 작용을 기반으로 자가치유(self-healing property) 특성을 갖기 때문에 전지의 충/방전 과정에서 발생하는 실리콘의 부피팽창을 보다 효과적으로 수용할 수 있다. 이로 인해 전극 내 활물질과 전도성 물질 및 집전체와의 전기적 접촉을 효과적으로 유지 및 복원하여 전지의 용량유지 및 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0061] 즉, 상기 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논은 한 분자 내에 많은 수소결합 자리를 갖는 UPy 화합물의 도입으로 인해 실리콘 활물질 및 집전체의 산화 피막과 동적인 수소결합을 통해 가역적인 상호작용을 갖는 자가복원 특성을 가질 수 있으며, 동시에 강한 수소결합으로 전극의 접착력 및 물리적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 전해액 흡수력을 향상시켜 실리콘 활물질의 활성화를 증대시키는 역할을 할 수 있다.

[0062] 상기 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 이온전도성 특성을 갖는 폴리(에틸렌글리콜)에 에스터(-COO-) 작용기를 통하여 고분자 중합반응이 가능한 아크릴레이트기를 유도한 화합물일 수 있다.

[0063] 바람직하게는 상기 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0064] [화학식 2]

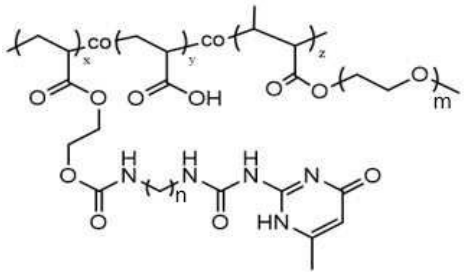
[0065] 

[0066] (상기 화학식 2에서, m은 1 내지 30의 정수이다.)

[0067] 상기 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)은 유연성을 가지며 고분자 사슬간의 호핑(hopping) 매커니즘을 통해 이온이동 채널을 형성하여 이온 전도도를 향상시킬 수 있고, 활물질간의 견고한 네트워크를 형성하여 기계적 물성 및 전기화학적 성능을 증대시킬 수 있다.

[0068] 상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0069] [화학식 3]



[0070]

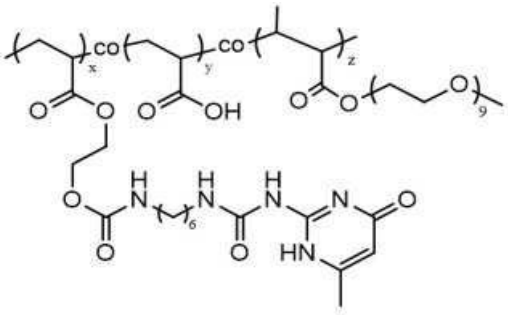
[0071] (상기 화학식 3에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.1~10: 100~300: 10~30이고, n 및 m은 각각 1 내지 30의 정수이다.)

[0072] 특히 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에서 각 반복단위의 중합 몰비(즉, x : y : z)가 0.1~10: 100~300: 10~30로 혼합될 때, 합성된 그래프트 공중합체는 수용성을 가지면서도 각 기능기들이 가진 자가복원성 및 이온전도성을 월등히 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물에서 각 반복단위 성분 중 어느 하나라도 몰비 범위를 만족하지 않으면 자가복원성 또는 이온전도성이 현저하게 저하되어 이들의 물성을 동시에 향상시키는 효과는 기대할 수 없으며, 우수한 기계적 물성 역시 제대로 발휘되지 않을 수 있다.

[0073] 바람직하게는 상기 화학식 3에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.5~7: 160~240: 15~25이고, n 및 m은 각각 3 내지 15의 정수일 수 있다. 보다 바람직하게는 x, y 및 z의 중합 몰비가 0.8~3: 170~220: 18~23일 수 있다.

[0074] 가장 바람직하게는 상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 3a로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0075] [화학식 3a]



[0076]

[0077] (상기 화학식 3a에서, x, y, z는 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.9~2: 180~210: 19~22이다.)

[0078] 상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 100,000 내지 160,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 170,000 내지 300,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.6 내지 2.5일 수 있다. 바람직하게는 상기 그래프트 공중합체는 수평균분자량이 103,000 내지 120,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 175,000 내지 240,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.7 내지 2.0일 수 있고, 가장 바람직하게는 수평균분자량이 107,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 193,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.8일 수 있다.

[0079] 상기 그래프트 공중합체는 우수한 접착 성능이 가질 수 있으며, 구체적으로 박리 시험(Peel test) 결과 박리강도가 1.2 내지 2.0 N, 바람직하게는 1.4 내지 1.8 N, 가장 바람직하게는 1.6 N의 값을 나타낼 수 있다.

[0080] 이러한 상기 그래프트 공중합체는 수용성을 가져 수계 고분자 바인더로 적용할 수 있으며, 상기 폴리아크릴산 주쇄와 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)의 측쇄 고분자들이 비공유 고분자 네트워크를 형성함으로써 공유 고분자 네트워크에 비해 우수한 물리적 안정성을 가지고, 실리콘 활물질의 부피 팽창을 수용하는데 더욱 유리한 특성을 가질 수 있다.

[0081] 또한 상기 그래프트 공중합체는 가역적인 상호작용에 의해 자가 복원성을 가져 충방전 시 실리콘 음극의 부피팽창에 의한 구조적 붕괴를 효율적으로 복원할 수 있다. 아울러 이온전도성을 향상시킬 수 있고, 높은 물리적 안정성 및 기계적 물성을 가질 수 있다.

[0082] 한편, 본 발명은 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

[0083] 또한, 본 발명은 실리콘계 음극 활물질; 및 상기 고분자 바인더;를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0084] 상기 고분자 바인더는 우수한 자가 복원성을 가져 실리콘계 음극 활물질과 상호작용을 통해 실리콘 활물질의 부피팽창을 수용하여 전극의 구조적 손상을 효율적으로 복원할 수 있고, 우수한 이온전도성을 가지며, 물리적 안정성 및 기계적 물성을 향상시킬 수 있다.

[0085] 상기 실리콘 음극은 이온전도도가 1 x 10^{-10} 내지 15 x 10^{-10} S/$cm^{2\circ}$s이고, 3 사이클 내지 350 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 96% 이상일 수 있다. 바람직하게는 이온전도도가 7 x 10^{-10} 내지 9 x 10^{-10} S/$cm^{2\circ}$s이고, 3 사이클 내지 350 사이클의 충전 및 방전 시 쿨롱효율(coulombic efficiency)이 99% 이상일 수 있다. 이 밖에도 상기 실리콘 음극은 350 사이클 후에도 1450 mAh/g의 고용량을 유지할 수 있으며, 3C의 전류밀도 조건 하에서도 2500 mAh/g의 높은 용량을 유지할 수 있어 용량 유지력이 우수하다.

[0086] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

[0087] 상기 리튬이온전지는 자가복원성 및 이온전도성이 우수한 고분자 바인더가 포함된 실리콘 음극을 사용함으로써 전지의 용량, 쿨롱 효율, 수명 및 출력 특성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0088] 또한, 본 발명은 유기용매에 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 투입하고, 개시제의 존재 하에 중합시키는 단계; 및 상기 중합 단계에서 수득된 반응물에 산 촉매를 투입하고, 가수분해 반응시켜 그래프트 공중합체를 수득하는 단계;를 포함하는 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0089] 상기 아크릴레이트계 화합물은 중합 및 산처리를 통해 실리콘 활물질과 상호작용을 할 수 있는 폴리아크릴산 주쇄를 형성하기 위해 혼합될 수 있다. 특히, 상기 중합 단계에서 상기 아크릴레이트계 화합물 대신 아크릴산을 직접 혼합할 경우 다른 곁사슬 고분자들과의 용해도 차이로 인해 효율적인 중합이 어려울 수 있다.

[0090] 상기 아크릴레이트계 화합물의 구체적인 예로는 아크릴레이트, 터트-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 헥사데실메타크릴레이트, 벤질아크릴레이트, 부톡시에틸아크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트, 글리세롤아크릴레이트 및 히드록시에틸아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 아크릴레이트계 화합물은 터트-부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 부틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 터트-부틸아크릴레이트일 수 있다.

[0091] 상기 중합 단계는 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 0.1~10:100~300:10~30 몰비, 바람직하게는 0.5~7: 160~240: 15~25 몰비, 보다 바람직하게는 0.8~3: 170~220: 18~23 몰비, 가장 바람직하게는 0.9~2: 180~210: 19~22 몰비로 혼합할 수 있다.

[0092] 상기 중합 단계는 55~90 ℃의 온도에서 1 내지 5시간 동안 라디칼 공중합반응 시킬 수 있다. 바람직하게는 65~80 ℃의 온도에서 2 내지 4시간, 가장 바람직하게는 70 ℃의 온도에서 3시간 동안 반응시킬 수 있다. 이때, 상기 반응온도가 55 ℃ 미만이거나, 반응시간이 1 시간 미만이면 세 성분의 고분자들이 라디칼 중합반응이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 반응온도가 90 ℃ 초과이거나, 반응시간이 5 시간 초과이면 라디칼 중합반응이 과도하게 일어나 물리적 안정성이 저하될 수 있다.

[0093] 상기 개시제는 혼합용액 100 중량부에 대하여 0.1 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.3 내지 0.7 중량부, 가장 바람직하게는 0.5 중량부를 혼합할 수 있다. 이때, 상기 개시제의 함량이 0.3 중량부 미만이면 라디칼 중합이 제대로 일어나지 않을 수 있고, 반대로 0.7 중량부 초과이면 과도한 라디칼 중합에 의해 자가복원성 또는 이온전도도의 물성이 저하될 수 있다.

[0094] 상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN), 암모늄 퍼설페이트(ammonium persulfate) 및 하이드로퍼옥사이드(hydroperoxide)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 아조비소부티로니트릴일 사용할 수 있다.

[0095] 상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 테트라부틸암모늄 중황산, 1-메

틸-이미다졸륨 황산수소, 황산, 염산, 질산, 인산 아세트산 및 개미산으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 산 촉매는 트리플루오로아세트산, 테트라부틸암모늄 중황산 및 1-메틸-이미다졸륨 황산수소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 가장 바람직하게는 트리플루오로아세트산일 수 있다.

[0096] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 그래프트 공중합체의 제조방법에 있어서, 상기 아크릴레이트계 화합물 및 개시제의 종류, 상기 중합 단계에서 3 성분의 혼합비율과 중합온도 및 시간, 산 촉매의 종류 조건을 달리하여 제조된 그래프트 공중합체를 실리콘 음극에 적용하여 500 ℃에서 300 사이클 동안 충방전을 실시한 후 전지의 용량 및 수명 특성을 평가하였다.

[0097] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 상기 고분자 바인더의 물리적 가교를 통해 실리콘 음극 내에서 3차원적으로 견고한 구조를 형성하여 고온에서도 전극의 열화현상이 발생하지 않았고, 안정한 이온경로를 잘 유지하여 용량 유지력 및 수명특성이 우수한 것을 확인하였다.

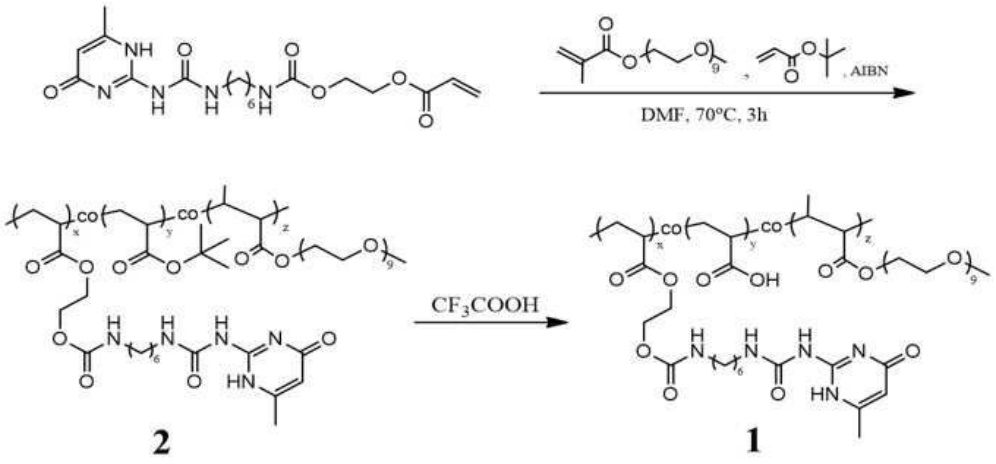
[0098] ① 상기 아크릴레이트계 화합물은 터트-부틸아크릴레이트이고, ② 상기 개시제는 아조비소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile, AIBN)이고, ③ 상기 중합 단계는 아크릴레이트기로 관능화된 유레도-피리미디논, 아크릴레이트계 화합물 및 메틸메타크릴레이트기로 관능화된 폴리(에틸렌글리콜)을 0.9~2: 180~210: 19~22의 몰비로 혼합하는 것이고, ④ 상기 중합 단계는 70 ℃의 온도에서 3시간 동안 라디칼 공중합반응 시키는 것이고, ⑤ 상기 그래프트 공중합체를 수득하는 단계에서 산 촉매는 트리플루오로아세트산이고, ⑥ 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더는 수평균분자량이 103,000 내지 120,000 g/mol이고, 중량평균분자량이 175,000 내지 240,000 g/mol이며, 다분산도(PDI)가 1.7 내지 2.0일 수 있다.

[0099] 다만, 상기 6가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 상기 실리콘 음극은 고온에 의해 전극이 일부 열화되는 현상이 발생하였고, 전지의 용량 및 수명이 급격하게 저하되었다.

[0100] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0101] **실시예 1: poly(acrylic acid-co-UPyA-acrylic acid-grafted-PEG) (PAU-*g*-PEG) 그래프트 공중합체 합성**

[0102] [반응식 1]



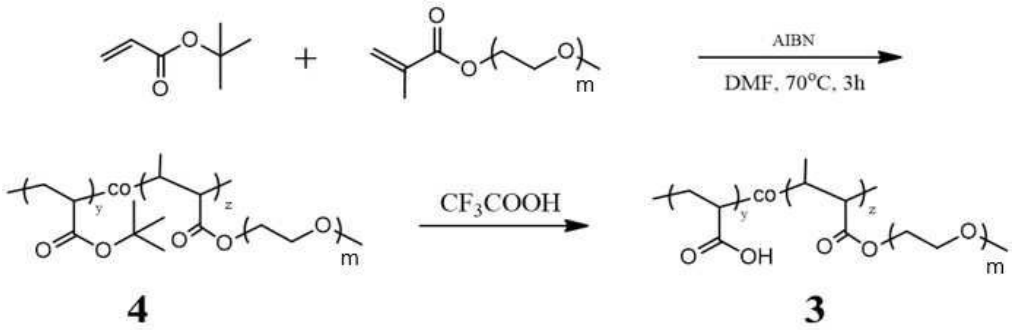
[0103]

[0104] (상기 반응식 1에서 x는 1이고, y는 200이며, z는 10이다.)

[0105] DMF(Dimethylformamide) 용매에 UPy(ureido-pyrimidinone)이 도입된 UPy-functionalized acrylate(UPyA)와 PEG-functionalized methyl ether methacrylate(PEG-MEMA) 및 tBA(tbutyl acrylate)를 혼합한 후 상기 혼합용액 100 중량부에 대하여 AIBN(2,2-azo-bis-isobutyronitrile) 개시제 0.5 중량부를 첨가하여 70℃의 온도에서 3시간 동안 라디칼 공중합하여 poly(tbutyl acrylate-co-UPy acrylate)-*grafted*-PEG(이하에서는, P(tBA-*co*-UPyA)-*g*-PEG 2라 함)을 얻었다. 이때, UPyA: tBA: PEG-MEMA (즉, x : y : z)의 중합비율은 1: 200: 20 몰비(molar ratio)로 혼합하였다. 그 다음 트리플루오로아세트산(CF_3COOH) 존재 하에서 가수분해 반응시켜 원하는 poly(acrylic acid-co-UPyA-acrylic acid)-grafted-PEG(즉, P(AA-co-UpyA)-g-PEG 1)(이하에서는, PAU-g-PEG이라 함)을 얻었다.

[0106] **비교예 1: P(AA-g-PEG) (PAA-g-PEG) 그래프트 공중합체 합성**

[0107] [반응식 2]



[0108]

[0109] (상기 반응식 2에서 y는 200이며, z는 10이며, m은 9이다.)

[0110] UPy 화합물을 제외하고, 상기 실시예 1의 그래프트 공중합체 2와 동일한 방법으로 합성하여 공중합체 4를 얻었다. 그 다음 가수분해 반응을 통하여 PAA 고분자 주쇄에 PEG 고분자만이 부분적으로 그라프트화된 poly(acrylic acid)-g-PEG의 그래프트 공중합체 3(이하에서는, PAA-g-PEG라 함)을 얻었다. 이때, tBA와 PEG-MMA의 중합비율은 상기 실시예와 동일하게 200:20 몰비로 하였다.

[0111] **비교예 2: PAA 준비**

[0112] 실리콘 음극용 고분자 바인더로 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체의 분자량과 유사한 분자량을 갖는 pristine poly(acrylic acid)(PAA)을 준비하였다.

[0113] **실험예 1: 그래프트 공중합체의 NMR 스펙트럼 분석**

[0114] 상기 실시예 1에서 합성된 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체와 상기 비교예 1에서 합성된 PAA-g-PEG 그래프트 공중합체에 대하여 ^{1}H-NMR 분광학적 분석법(spectroscopic analysis)을 이용하여 구조분석과 수평균분자량(Mn), 중량평균분자량(Mw) 및 다분산도(Mw/Mn, PDI)를 측정하였다. 다만, PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체와 PAA-g-PEG 그래프트 공중합체는 가수분해 후에 얻어지는 아크릴산 단위(acrylic acid unit)가 GPC 칼럼과의 흡착 문제로 정확한 분자량 측정이 어려워 가수분해(hydrolysis) 반응 이전의 공중합체 2, 4로 분자량 측정을 진행하였다. 그 결과는 도 1 및 표 1에 나타내었다.

[0115] 도 1은 상기 실시예 1에서 합성된 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체와 상기 비교예 1에서 합성된 PAA-g-PEG 그래프트 공중합체에 대한 ^{1}H-NMR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 12.2 ppm 부근의 피크(peak)는 카복실산(carboxylic acid)(-COOH^1)에 의한 것으로 이를 통하여 tBA group이 가수분해 반응되었음을 확인하였다. 또한 7.45, 7.04, 5.72 ppm의 세 피크는 UPy 화합물의 수소들(각 H^{2,} H^{3,} H^4)로부터 기인하며, 이를 통해 UPy를 포함하는 단량체가 성공적으로 공중합되었음을 확인하였다. 아울러 3.48 ppm 부근의 피크는 PEG 고분자 내의 수소들(H^5)에 의한 것으로 이를 통해 매크로 단량체(macromonomer)(PEG MEMA)인 PEG이 그래프트 공중합체에 그래프트화 되었음을 확인하였다. 마지막으로 1~3 ppm 사이의 피크들은 고분자의 백본(backbone)에 의한 알킬 체인(alkyl chain)의 수소들(H^{6,} H^{7,} H^8)에 기인한 것임을 확인하였다.

[0116]

표 1

구분	수평균분자량 (M_n)	중량평균분자량 (M_w)	다분산도 (PDI)	중합 몰비	적분비
실시예 1 (PAU-g-PEG)	107,000	193,000	1.80	1: 200: 20 (UPyA : tBA : PEG MEMA)	1 : 70 : 1.6 (UPyA : AA : PEG MEMA)
비교예 1 (PAA-g-PEG)	91,700	142,000	1.55	200: 20 (tBA: PEG MEMA)	70 : 1.6 (AA: PEG MEMA)

[0117]

[0118] 상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 실시예 1의 분자량은 M_n = 1.07 x 10^5 g mol^{-1}, M_w = 1.93 x 10^5 g mol^{-1} 임을 GPC를 통해 확인하였으며, 상기 비교예 1의 분자량은 M_n = 9.17 x 10^4 g mol^{-1}, M_w = 1.42 x 10^5 g mol^{-1}로 상기 실시예 1에 비해 상대적으로 낮은 값을 갖는 것을 확인하였다.

[0119] 또한 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체는 UPyA:acrylic acid(AA):PEG MEMA의 몰비는 언급된 각 수소 피크들의 상대적인 적분비(comparative integral raio)를 통하여 x:y:z가 1:70:1.6 으로 결정되었으며, 이는 반응에서 넣어준 중합 비율과 약간의 차이가 있지만 그 경향성이 일치하는 것을 확인하였다.

[0120] 아울러 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 구조 역시 카복실산의 수소 피크(H^1)와 PEG의 수소 피크(H^2) 간의 적분비로부터 acrylic acid(AA):PEG-MEMA의 비율 즉, y : z가 70:1.6 으로 상기 실시예 1의 acrylic acid(AA):PEG-MEMA의 비율과 동일함을 확인하였다.

[0121] **실험예 2: 실리콘 음극용 고분자 바인더의 기계적 물성 평가**

[0122] 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 상기 비교예 2의 PAA에 대하여 실리콘 음극용 고분자 바인더로 사용하여 물리적 안정성을 확인하기 위하여 180°peel-off 테스트를 진행하였다. 각각의 그래프트 공중합체를 이용하여 모두 동일한 질량비 조성(weight ratio)(SiNP : Super P : binder = 6 : 2 : 2)과 두께를 갖는 전극을 제조한 후 180°peel-off 테스트 측정을 진행하였다. 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0123] 도 2는 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 상기 비교예 2의 PAA를 각각 사용한 고분자 바인더의 힘-변위 곡선(a) 및 박리강도 그래프(b)를 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG) > 비교예 2(PAA) > 비교예 1(PAA-*g*-PEG) 순으로 강한 접착력(adhesive force)을 갖는 것을 확인하였다. 상기 비교예 2(PAA)의 경우 약 1.0 N의 우수한 접착력 결과를 나타내었고 이는 구조 내의 많은 카복실산(-COOH) 작용기를 통하여 바인더 상호 간 뿐만 아니라, 실리콘 표면의 히드록실(-OH) 작용기와 구리 집전체 표면의 산화된 피막과의 수소결합에 의한 상호작용을 통하여 높은 물리적 안정성(mechanical stability)을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0124] 또한 상기 비교예 1에서 제조된 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체의 접착력은 상기 비교예 2의 PAA 고분자에 비해 다소 감소된 약 0.6 N 정도의 결과를 나타내었다. 이는 상기 비교예 2의(PAA)에 비해 상대적으로 수소결합에 의한 상호작용이 어려운 PEG이 도입됨에 따라 전극 내에서 구성 요소들간의 여러 상호작용이 약해진 결과임을 알 수 있었다.

[0125] 반면에, 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체는 PEG가 그라프트화 되었음에도 불구하고 상기 비교예 2(PAA) 보다도 월등히 향상된 약 1.6 N의 매우 높은 접착력 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 한 분자 내에 많은 수소결합 자리를 갖는 UPy 화합물의 도입으로 인해 강한 수소 결합을 통하여 전극 내 구성 요소들과의 상호작용이 상기 대조군(PAA)에 비해 더욱 강화되었고, 접착력을 크게 향상시킬 수 있음을 확인하였다. 추가적으로 UPy 화합물이 고분자 내에서 물리적인 가교 사이트로 작용하여 고분자의 물리적인 특성을 더욱 높인 것임을 알 수 있었다. 결과적으로 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체는 UPy 화합물을 도입함으로써 분자 내에 PEG의 그라프트화에 의한 접착력의 감소를 극복할 수 있으며, 이에 따라 상기 비교예 2(PAA) 보다도 높은 물리적 안정성을 갖는 것을 확인하였다.

[0126] **실험예 3: 실리콘 음극용 고분자 바인더의 자가복원성능(Self-healing ability) 평가**

[0127] 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체와 비교예 2의 PAA 고분자를 실리콘 음극용 고분자 바인더로 사용하여 자가복원 특성을 확인하였다. 이를 위해 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 상기 비교예 2의 PAA 고분자를 freeze/thaw 방법을 이용하여 다음과 같이 하이드로겔화 하였다. 먼저 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체 용액 35 중량% 및 PAA 고분자 용액 35 중량%를 -20 ℃에서 1시간 동안 냉각하고 상온에서 24시간 동안 해동하는 과정을 연속으로 진행하여 하이드로겔을 형성시켰다.

[0128] 도 3은 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체(a)와 비교예 2의 PAA 고분자(b)의 냉각 및 해동공정 후의 하이드로겔 사진이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 실시예 1의 경우 냉각 시 하이드로겔을 형성하였다가 해동 시 액체 상태로 돌아오는 것을 확인하였다. 반면에 같은 과정으로 하이드로겔화 하였던 상기 비교예 2PAA)의 경

우 냉동 및 해동 과정 이후 하이드로겔 형태를 유지하지 못하고 다시 액체 상태로 돌아오는 것을 확인하였다. 이를 통해 겔의 형태를 유지할 수 있는 가역적인 물리적 특성은 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체에 도입한 UPy 영역으로부터 기인하는 것을 알 수 있었다.

[0129] 이후 형성된 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체 기반 하이드로겔을 두 조각으로 잘라낸 후 복원현상을 시각화하기 위해서 잘려 나간 한 쪽을 빨간색 염료로 처리하였다. 이어서 어떠한 처리 과정도 없이 잘린 두 조각을 단순히 접촉시켜 상온에서 보관하였다.

[0130] 도 4는 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체 기반 하이드로겔의 자가복원성능을 나타낸 광학 사진이다. 상기 도 4를 참조하면, 약 3시간 이후 절단된 하이드로겔 표면에서부터 빨간색 염료가 점차 퍼져나가는 것을 확인하였고, 24시간 이후에는 염료가 완전히 퍼져서 잘라냈던 부분의 흔적이 매우 옅어지는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라 잘라낸 표면의 흔적이 일부 남아있지만 복원된 하이드로겔은 안정하게 그 접촉면을 유지하는 것을 확인할 수 있었다

[0131] **실험예 4: 실리콘 음극의 전기화학적 성능 평가**

[0132] 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 상기 비교예 2의 PAA 고분자를 고분자 바인더로 사용하여 제작한 실리콘 음극에 대하여 다양한 전기화학적 성능을 리튬이온 전지의 코인 셀(coin cell)과 비커 셀(beaker cell)을 제작한 후 기계적 물성을 측정하였다. 코인 셀의 경우 하프셀(half cell)로 실리콘 음극을 작업(working) 전극으로, 리튬금속 디스크(lithium metal disk)를 상대(counter) 전극 및 기준(reference) 전극으로 사용하였으며 비커 셀의 경우 추가적인 리튬금속 조각을 기준 전극으로 사용하였다.

[0133] 먼저, 충/방전 사이클 과정에서의 오랜 용량 유지 특성(long term cycling performance)은 0.5~0.6 mg/cm^2 으로 제어된 매스 로딩레벨 (mass loading level)을 갖는 전극들을 0.01~1.5 V의 전압 범위에서 초기 형성 사이클(initial formation cycle)(3 cycles)은 0.1 C의 낮은 전류 밀도(current density)로 충/방전을 진행하였고, 이후(following) 사이클에서는 0.5 C의 전류 밀도로 충/방전을 진행하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0134] 도 5는 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체, 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 그래프트 공중합체 및 상기 비교예 2의 PAA 고분자의 고분자 바인더에 대한 장기 수명특성 (@ 0.5 C)(a), 쿨롱효율(b), 형성 사이클(@ 0.1 C)에서의 충방전 프로파일(c), 다양한 전류밀도(@ 0.1~3 C)에서의 성능비율(d) 및 다양한 로딩질량(0.5~1.0 mg/cm^2)에서의 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체에 대한 수명 성능(@ 0.5 c)(e)의 전기 화학적 성능을 나타낸 결과이다.

[0135] 상기 도 5a는 장기 수명특성 결과를 나타낸 것으로, 개별 바인더를 사용한 실리콘 음극의 초기 용량은 각각 실시예 1의 PAU-*g*-PEG(2946.7 mAh/g), 비교예 1의 (PAA-*g*-PEG)(2716.9 mAh/g) 및 비교예 2의 PAA 고분자(2575.7 mAh/g) 순으로 나타났다.

[0136] 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG-based 실리콘 음극(Si@PAA-*g*-PEG)의 경우 초기에 빠른 용량 열화(severe initial capacity decay) 현상을 나타내었으며, 200 사이클 이후에는 상기 비교예 2(PAA)의 전극보다 용량이 낮아져 가장 나쁜 용량 유지력 (capacity retention)을 나타내었다. 또한, 상기 비교예 2(PAA)의 실리콘 음극(Si@PAA)은 후반 사이클에서는 용량이 안정화되는 현상을 보였지만, 사이클 초기에 큰 열화 현상(capacity fading)을 나타내어 전체적으로 좋지 못한 용량 유지력(capacity retention)을 나타내었다.

[0137] 이와는 대조적으로 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체를 고분자 바인더로 사용한 실리콘 음극(Si@PAU-*g*-PEG)은 초기 사이클에서의 열화 현상이 상대적으로 빠르게 안정되며 이후 지속적으로 안정한 용량을 보존하여 세 전극 중 가장 높은 용량 유지력을 확보하였다.

[0138] 결과적으로 350 사이클에서의 3종류의 실리콘 음극에 대한 용량과 용량 유지력은 각각 1450.2 mAh/g, 53.3% (실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체) > 356.6 mAh/g, 18.8% (비교예 2의 PAA 고분자) > 212.8 mAh/g, 8.8% (비교예 1의 PAA-g-PEG 그래프트 공중합체) 순으로 나타났다. 이는 앞서 언급한 전극 내의 물리적 안정성 결과와 일치하며, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 고분자 바인더에 공중합된 PAA에 의한 수소 결합 능력 외에 Upy 화합물에 의한 자가복원 특성이 해당 전극의 충/방전간 실리콘의 부피 변화로 구조적 열화 현상을 효과적으로 완화시킨 것임을 알 수 있었다.

[0139] 뿐만 아니라, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)과 비교예 1(PAA-*g*-PEG) 두 전극의 경우 상기 비교예 2(PAA)의 전극에

비해 높은 초기 용량을 나타내었다. 이는 이 두 전극의 바인더들이 PEG의 그라프트화를 통해 형성된 리튬이온 경로(Li ion conductive pathway)로 인한 증가된 이온 전도도에 기인한 것임을 알 수 있었다. 특히, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극은 상기 비교예 1 및 2의 바인더들에 비해서 더욱 높은 물리적 안정성을 갖기 때문에 리튬이온 경로의 형성에 더욱 유리하여 이에 따라 가장 높은 초기 용량을 보인 것임을 확인하였다.

[0140] 상기 도 5b는 쿨롱효율 결과를 나타낸 것으로, 초기 쿨롱효율(Coulombic efficiency)은 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG: 74.2%), 실시예 1(PAU-*g*-PEG: 70.4%), 비교예 2(PAA: 51.6%)의 순으로 나타났으며, 상기 실시예 1 및 비교예 1은 PEG 고분자가 그라프트화된 공중합체를 바인더로 사용함에 따라 모두 70% 이상의 우수한 쿨롱효율을 나타내는 것을 확인하였다.

[0141] 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)의 전극이 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극보다 조금 높은 쿨롱효율을 보인 이유는 전해액 흡수(electrolyte uptake)의 차이로 인한 초반 활물질인 Si 활물질의 활성화 차이에 의한 것임을 알 수 있었다. 이는 사용한 바인더에 따른 실리콘 음극의 전해액 흡수 차이를 확인하기 위하여 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2의 고분자 바인더를 이용하여 제조한 전극을 셀에서 사용하는 동일한 조건의 전해액에 48시간 담근 후, 그 무게 변화로 팽창비율(swelling ratio)을 측정하였다.

[0142] 도 6은 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극에 대하여 전해액 흡수능력을 평가한 결과이다. 상기 도 6을 참조하면, 카보네이트 계열의 전해액인 EC(ethylene carbonate) 및 EMC(ethyl methyl carbonate)와의 수소결합 상호작용이 가장 불리한 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG) 전극의 경우 가장 낮은 전해액 흡수 능력을 보였고, UPy 화합물에 의하여 수소결합 상호작용이 보상되는 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG) 전극의 경우 상대적으로 높은 전해액 흡수 특성을 확인하였다.

[0143] 상기 도 5c는 형성 사이클(@ 0.1 C)에서의 충방전 프로파일을 나타낸 것으로, 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)의 전극은 낮은 전해액 흡수로 인하여 초반 활물질의 활성화가 적절히 이루어지지 못하여 상대적으로 낮은 리튬치환(lithiation) 용량을 갖는 반면, 높은 전해액 흡수 능력을 갖는 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극은 상대적으로 높은 리튬치환(lithiation) 용량을 갖는 것을 알 수 있었다.

[0144] 이후, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극은 두번째 사이클만에 94.0%로 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)(92.6%)과 비교예 2(PAA)(81.1%) 보다 높은 쿨롱효율을 보이며 빠르게 초기 용량열화 현상을 안정화시키고, 이후에는 99% 이상의 쿨롱효율을 꾸준히 유지하며, 350 사이클에서도 99.4%의 높은 쿨롱 효율을 유지하는 것을 확인하였다. 결과적으로 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극은 우수한 초반 활물질 활성을 보이며, 물리적으로 안정하게 형성된 이온전도 경로를 통해 실리콘의 부피 변화로 인한 높은 물리적 스트레스를 극복하며 높은 가역적 용량을 발현하게 된 것으로 판단된다.

[0145] 상기 도 5d는 다양한 전류밀도(@ 0.1~3 C)에서의 성능비율을 나타낸 것이다. 높은 전류밀도(current density)에서의 용량 구현 특성을 알아보기 위해 율 특성 평가(C-rate performance test)를 진행하였다. 충전 조건은 0.1 C의 전류밀도로 고정하였으며, 방전 조건은 0.1 C 부터 3 C 까지 다양한 전류밀도 조건 하에서 평가를 진행하였다. 그 결과, PEG 고분자가 도입된 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG) 및 비교예 2(PAA-g-PEG)의 전극에서 높은 용량 구현이 가능함을 확인하였다. 특히, 가장 뛰어난 사이클 특성을 보인 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극은 3 C의 전류 속도 조건에서도 약 2500 mAh/g의 높은 용량을 구현하였다. 또한 3 C 직후 다시 0.1 C 조건 하에서도 초기 용량과 거의 근접한 약 2800 mAh/g의 용량을 다시 회복하며 우수한 율 특성을 갖는 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)의 전극은 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극보다 낮은 용량 구현과 회복 특성을 나타내었다. 이를 통해 바인더로 사용되는 고분자에 PEG이 그라프트화됨으로써 증가된 이온전도 특성의 향상이 율 특성을 향상시키는데 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

[0146] 상기 도 5e는 다양한 로딩질량(0.5~1.0 mg/cm^2)에서의 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 그래프트 공중합체에 대한 수명 성능(@ 0.5 c)(e)을 나타낸 결과이다, 합성된 고분자 바인더를 사용한 실리콘 음극의 전기화학적 성능(electrochemical performance)을 확인하기 위해서 가장 우수한 사이클과 율 특성을 보인 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극을 이용해 다양한 실리콘 활물질의 로딩 레벨(mass loading) 조건 하에서 제조된 전극들의 긴 충/방전 사이클간 용량 유지 특성(long-term cycling performance)을 확인하였다. 이를 위해 0.5 C의 전류 밀도 조건에서 안정한 사이클 유지 특성을 나타낸 0.5 mg/cm^2, 보다 높은 0.8 mg/cm^2 및 1.0 mg/cm^2 의 로딩 레벨을 갖는 전극을 이용하여 평가하였다.

[0147] 그 결과 높은 로딩 레벨을 가질수록 용량이 다소 낮아지기는 하나 1.0 mg/cm^2의 높은 로딩 레벨 조건까지도 초

반 용량 열화 현상을 빠르게 안정화시키고 좋은 용량 유지력을 보였다. 즉, 200 사이클에서 0.8 mg/cm^{2}의 로딩 레벨(mass loading)로 제조된 전극은 1400 mAh/g 이상, 1.0 mg/cm^{2}의 로딩 레벨로 제조된 전극은 1200 mAh/g 이상의 용량을 유지하였다. 이를 통해 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 전극이 높은 로딩 레벨을 갖는 실리콘 음극에도 적용 가능함을 확인하였으며, 이는 궁극적으로 해당 전극이 고에너지 밀도를 갖는 배터리로 사용될 수 있음을 의미한다.

[0148] **실험예 5: 실리콘 음극의 순환전압전류 및 전기화학 임피던스 성능 평가**

[0149] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 순환전압전류(cyclic voltammetry, CV)와 전기화학 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정을 실시하였다. CV 측정은 세 전극이 모두 동일한 전압 범위와 주사율(scan rate) 조건에서 측정이 이루어졌으며, EIS 측정은 동일한 충/방전 조건(0.5 C) 과정과 주파수 범위에서 측정하였다. 구체적으로 0.1 C의 전류밀도(current density) 조건 하에서 3번의 형성 사이클(formation cycles) 후 0.5 C의 전류밀도 하에서 5번째와 50번째의 충방전 과정에서 측정하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다.

[0150] 도 7은 상기 실시예 1(PAU-g-PEG), 비교예 1(PAA-g-PEG) 및 비교예 2(PAA)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극의 순환전압전류 곡선(a, b, c) 및 전기화학적 임피던스 분광 그래프(d, e, f) 결과를 나타낸 것이다.

[0151] 상기 도 7의 (a) 내지 (c)를 참조하면, CV 측정 결과 세 전극 모두 Si의 리튬치환(lithiation) 과정에 해당하는 0.21 V에서 양극 피크(cathodic peak)와 Si-Li 합금(alloys)의 탈리튬화(delithiation) 과정에 해당하는 0.33 V와 0.50 V에서 음극 피크(anodic peak)를 각각 나타내었으며, 세 전극이 모두 가역적인 전기화학적 반응이 일어남을 확인하였다. 또한 첫번째 사이클의 양극스캔(cathodic scan) 영역에서 세 전극은 모두 0.5 ~ 1.0 V 범위에서 비가역적인 SEI(solid electrolyte interphase) 피막에 대한 형성 피크를 확인하였고, 두번째 사이클에서는 해당 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였다. 이는 실리콘의 충/방전 전압 범위 내에서 특별한 부반응(side reaction)이 없다는 것을 의미하며, 다시 말해 UPy 화합물과 PEG 고분자가 실리콘 음극용 고분자 바인더로서 전기화학적으로 안정함을 의미하였다.

[0152] 또한 상기 비교예 2(Si@PAA) 전극의 경우 두 음극 피크 모두에서 불안정한 거동을 나타내었으며, 이는 해당 전극이 탈리튬화 과정에서 불안정함을 의미하였다. 아울러 형성된 SEI와 binder 층을 통한 리튬이온 전달 과정에서 효율적이지 못한 PAA 고분자가 저항으로 작용하였기 때문이며, 이는 상기 도 4a 및 4b의 사이클 특성에서 가장 낮은 초기 용량과 쿨롱 효율을 보인 결과들도 상응하였다.

[0153] 반면에 PEG의 그라프트화를 통해 리튬이온 경로가 형성된 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)과 비교예 2(Si@PAA-*g*-PEG)의 두 전극에서는 모든 사이클에서 안정적으로 유지되는 음극 피크를 나타내었으며, 이는 PEG 고분자를 통한 리튬이온 전도 특성의 향상에 의한 안정한 탈리튬화 과정에 의한 것임을 알 수 있었다.

[0154] 상기 7의 (d) 내지 (f)를 참조하면, 그래프에서 관찰되는 첫번째 반원(first semi-circle)은 형성된 SEI층에 의한 저항(R_{SEI})를, 두번째 반원(second semi-circle)은 charge transfer에 의한 저항(R_{CT})를 나타낸다. 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)(e)과 상기 비교예 2(PAA)(f)를 고분자 바인더로 사용한 두 전극을 비교하였을 때, 두 전극 모두 사이클 이후에 R_{SEI} 값이 증가하는 경향을 보였으나, 그 반원의 크기가 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)(e)의 전극이 더 크게 증가하였고, 5 cycle과 50 cycle 모두에서 더 높은 R_{SEI} 값을 나타내었다.

[0155] 이는 가장 낮은 물리적 안정성을 보인 상기 비교예 1(PAA-*g*-PEG)의 전극이 충/방전 과정에서 부피 팽창으로 인한 스트레스를 충분히 견디지 못하여 지속적으로 두껍게 SEI층이 형성된 것임을 의미한다. 반면에 R_{CT} 값의 경우 오히려 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)의 전극이 더 낮은 결과를 보였는데 이는 PEG 영역에 의한 리튬이온 전도성의 향상으로 나타난 것임을 알 수 있었다. 즉, 일반적으로 전하전달(charge transfer) 반응은 전자와 리튬 이온의 이동이 동시에 이루어져야 하기 때문에 R_{CT}는 전자 및 이온 저항 영향을 모두 받게 되는데 상기 비교예 1의 PAA-*g*-PEG 바인더가 갖는 낮은 물리적 안정성으로 인해서 사이클 이후 전극 내의 전기적 및 이온적 접촉을 잃어 R_{CT} 값이 크게 증가하게 한 것임을 의미한다.

[0156] 반면에 이온전도 특성과 자가복원 특성이 부여된 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 전극은 상기 비교예 1 및 2의 전극들과 비교하여 확연히 낮은 R_{SEI} 및 R_{CT} 값을 가지며, 50 사이클 이후에도 초반 사이클과 거의 동일한 임피던

스 거동을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 상기 실시예 1의 PAU-*g*-PEG 바인더가 가진 뛰어난 전극 내 물리적 안정성으로 활물질 간 견고한 전기적 네트워크를 형성하고, PEG에 의해 이온이동 채널을 형성함에 따라 낮은 저항 특성을 나타내었기 때문임을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 고분자 바인더 내에 도입한 UPy 화합물에 의한 자가복원 능력으로 Si의 부피팽창에 의한 물리적 스트레스를 효과적으로 수용하여 나타난 결과임을 알 수 있었다. 즉, 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG)의 고분자 바인더가 Si 전극의 구조적 붕괴를 지속적으로 복구하여 저항 증가를 매우 완화시켰다. 이처럼 전기적으로 비활성화되는 활물질 영역의 억제는 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG) 전극의 다른 우수한 전기화학적 성능 결과들과 일치함을 통해 확인하였다.

[0157] **실험예 5: 실리콘 음극의 이온전도성 평가**

[0158] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 이온전도도를 측정하기 위해 형성(formation) 사이클에서 측정된 EIS 측정 결과에서의 Warburg 계수 값을 이용하여 리튬이온 확산계수(lithium ion diffusion coefficient, D_{Li+})를 계산하여 비교하였다. 그 결과는 도 8에 나타내었다.

[0159] 도 8은 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG) 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG), 2(Si@PAA)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 저주파에서의 Warburg 임피던스 결과를 나타낸 그래프이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG), 비교예 1(Si@PAA-g-PEG) 및 비교예 2(Si@PAA) 전극들의 계산된 D_{Li+} 값은 각각 8.02×10^{-10} $S/cm^2 \circ s$, 3.88×10^{-10} $S/cm^2 \circ s$, 3.49×10^{-11} $S/cm^2 \circ s$ 이었다. 즉, 상기 비교예 2(PAA)의 전극에 비하여 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG) 전극의 리튬이온 확산 계수가 10배 이상 높은 수치를 나타내었으며, 이를 통해 고분자 구조 내에 도입된 PEG 영역이 리튬이온 전도 능력을 향상시킬 수 있음을 확인하였다.

[0160] 반면에, 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 전극은 PEG 외에 자가복원 특성을 갖는 UPy 화합물까지 추가로 도입됨으로써 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)의 전극보다도 2배 이상 높은 확산 계수를 나타내었으며, 이는 앞선 peel off 시험에서 확인된 것과 같이 상기 실시예 1(PAU-*g*-PEG) 전극의 우수한 물리적 안정성에서 기인된 것임을 알 수 있었다.

[0161] 즉, 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 전극은 UPy 화합물을 통한 물리적 가교로 인해 해당 전극이 3차원적으로 더욱 견고한 구조를 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 이러한 높은 구조적인 안정성을 충방전 사이클 동안에도 유지할 수 있어 결과적으로 PEG의 그래프트화로 형성된 리튬이온 경로 역시 잘 유지되어 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)의 전극에 비해 더욱 높은 이온전도도를 가지게 된 것임을 알 수 있었다.

[0162] **실험예 6: 실리콘 음극의 형태학적 분석**

[0163] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 SEM(scanning electron microscope) 분석을 통하여 사이클 이후의 실리콘 음극들의 모폴로지(morphology) 변화를 관찰하였다. 그 결과는 도 9 및 10에 나타내었다.

[0164] 도 9는 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)(a) 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)(b), 2(Si@PAA)(c)에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 충방전 사이클링 전의 SEM 이미지이다.

[0165] 도 10은 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)(a, a') 및 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG)(b, b'), 2(Si@PAA)(c, c')에서 제조된 고분자 바인더를 이용한 실리콘 음극들에 대하여 충방전 50 사이클 후의 SEM 이미지이다. 상기 도 10에서 (a'), (b') 및 (c')는 확대된 SEM 이미지이다.

[0166] 상기 도 9 및 10을 참조하면, 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2의 실리콘 음극들은 모두 동일하게 사이클 이전에는 균일한 모폴로지를 보였으며, 이는 세 바인더 모두 실리콘 입자와 상호작용이 유리한 PAA 주쇄를 기본으로 하기 때문에 좋은 분산성을 갖는 것임을 알 수 있었다. 그러나 충방전 50 사이클 이후에는 매우 다른 모폴로지의 변화를 관찰할 수 있었는데, 상기 실시예 1(Si@ PAU-*g*-PEG)의 전극은 약간의 크랙(crack)이 발생하였지만 사이클 이전과 비교하였을 때 거의 동일한 모폴로지를 유지하는 것을 확인하였다.

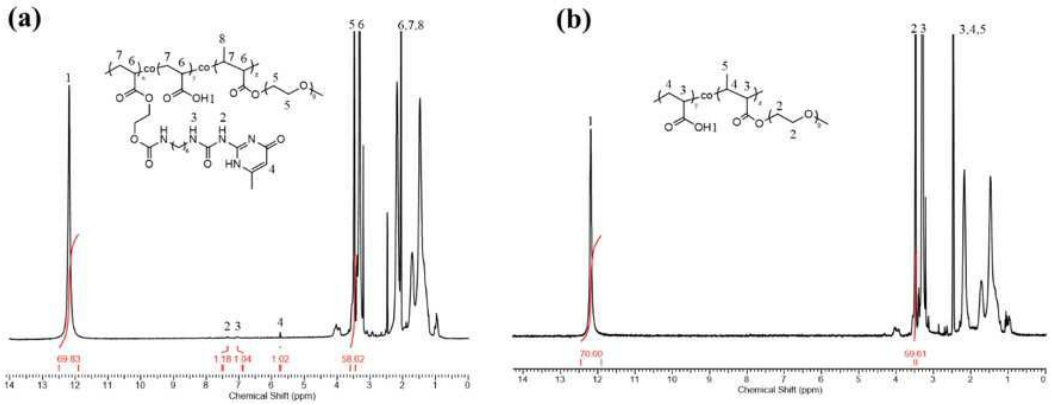
[0167] 반면에, 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG) 및 비교예 2(Si@PAA)의 전극들은 50 사이클 이후 모두 상대적으로 심각한 크랙들이 발생하였을 뿐 아니라, 균일하지 못한 모폴로지를 확인하였다. 이러한 현상은 확대된 이미지에서 더욱 확연히 확인할 수 있는데, 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 전극은 균일한 SEI층을 유지하는 반면 상기 비교예 1(Si@PAA-*g*-PEG) 및 비교예 2(Si@PAA)의 전극들은 두껍고 균일하지 못한 SEI층이 형성되는 것을 관찰하였다.

[0168] 이를 통해, 상기 실시예 1(Si@PAU-*g*-PEG)의 전극은 자가복원 능력과 물리적 가교에 의한 3차원 구조의 네트워크 형성으로 가장 높은 물리적 안정성을 보였기 때문임을 알 수 있었고, 사이클 시험에서 가장 우수한 용량 유지력

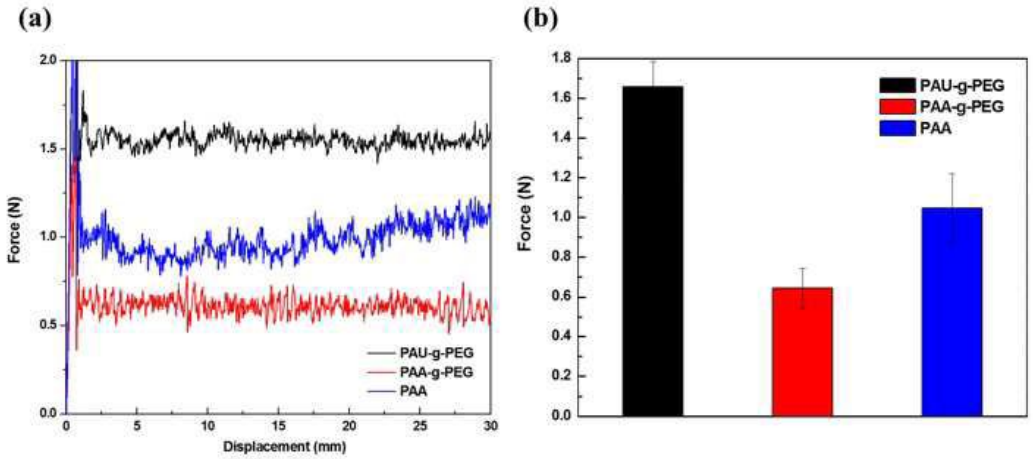
과 EIS 결과에서 가장 낮은 저항으로 저항이 변하지 않는 현상을 뒷받침해주는 모폴로지 특성인 것을 확인하였다.

도면

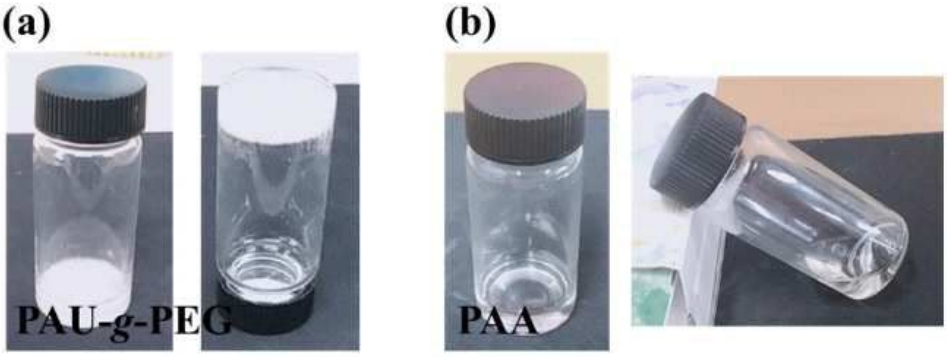
도면1



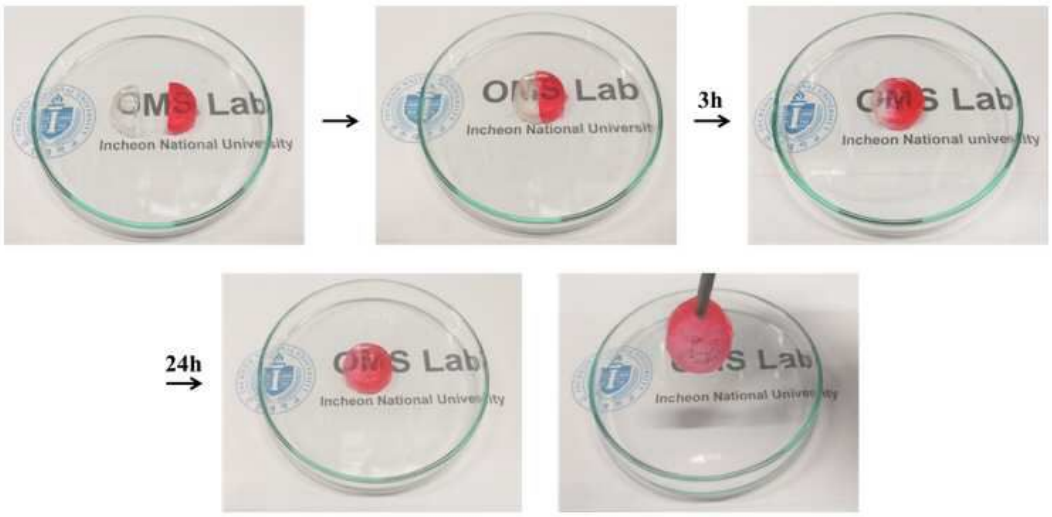
도면2



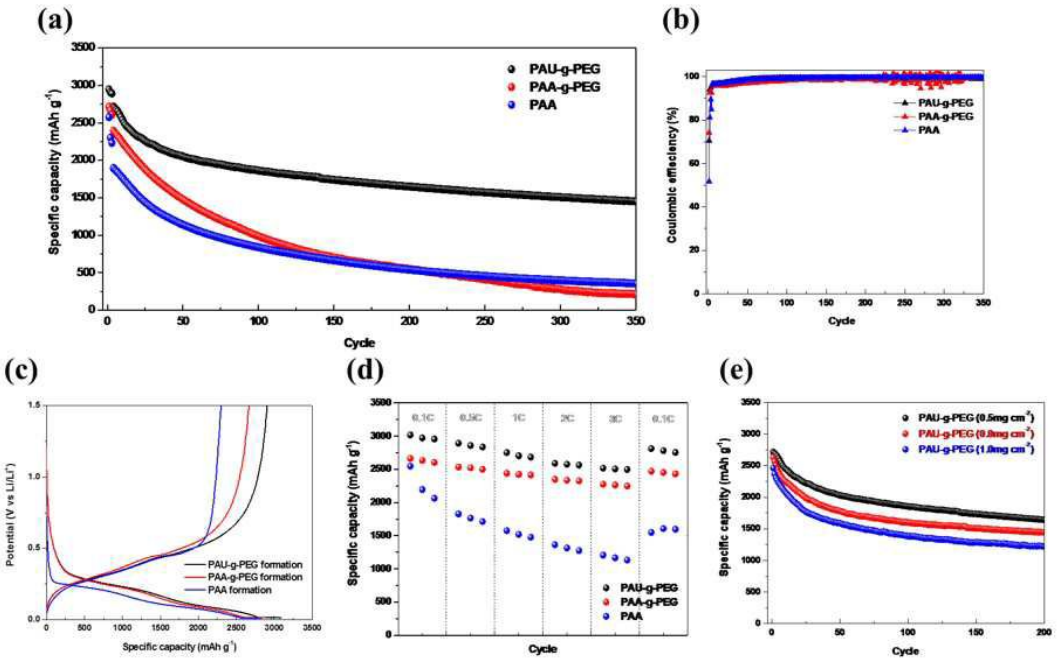
도면3



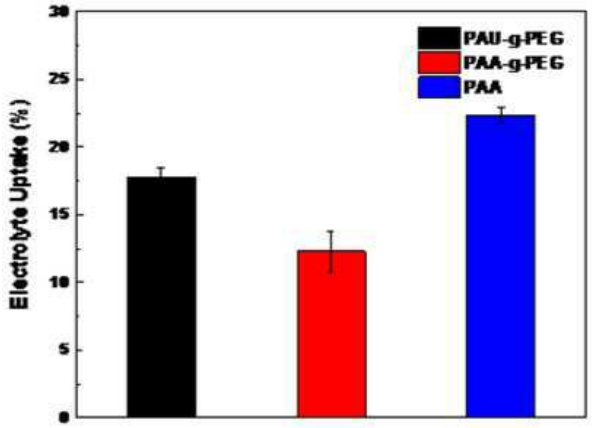
도면4


Lab
Incheon National University
3h
24h

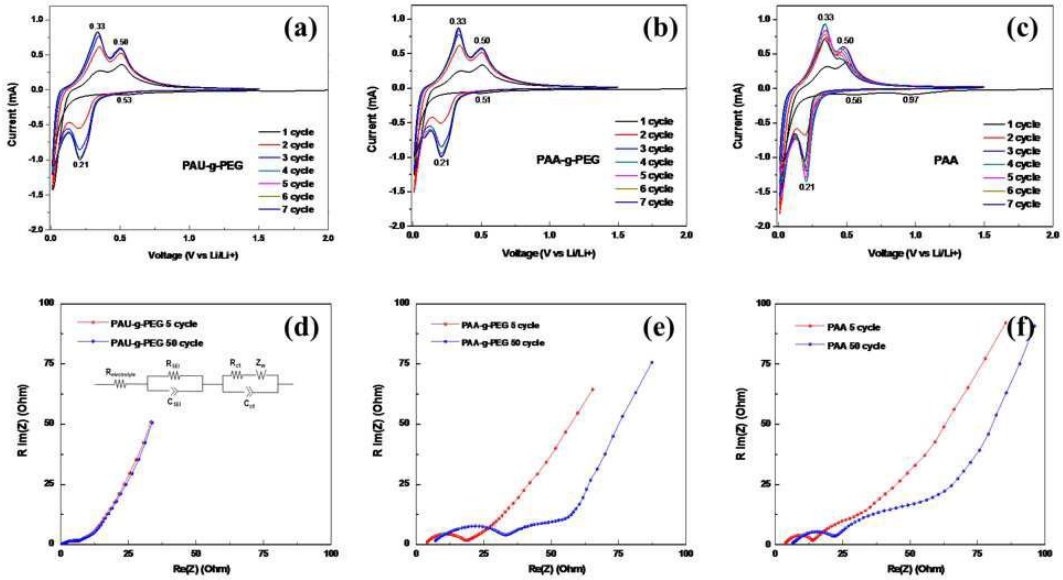
도면5


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
PAU-g-PEG
PAA-g-PEG
PAA
Specific capacity (mAh g-1)
Coulombic effeciency (%)
Cycle
Potential (V vs Li/Li+)
PAU-g-PEG formation
PAA-g-PEG formation
PAA formation
Specific capacity (mAh g-1)
0.1C
0.5C
1C
2C
3C
0.1C
PAU-g-PEG (0.5mg cm-2)
PAU-g-PEG (0.8mg cm-2)
PAU-g-PEG (1.8mg cm-2)

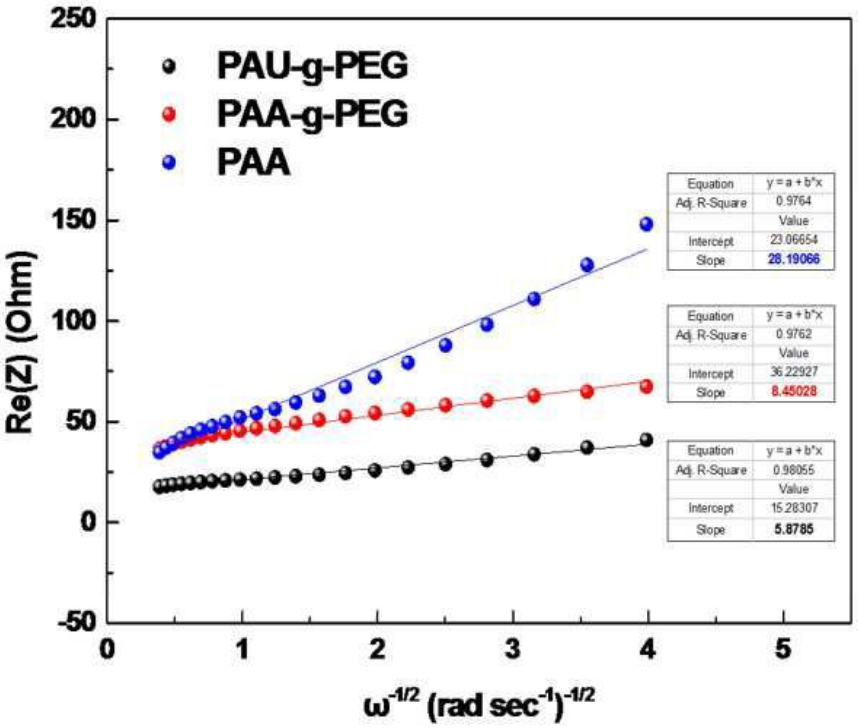
도면6


PAU-g-PEG
PAA-g-PEG
PAA
Electrolyte Uptake (%)
30
25
20
15
10
5
0

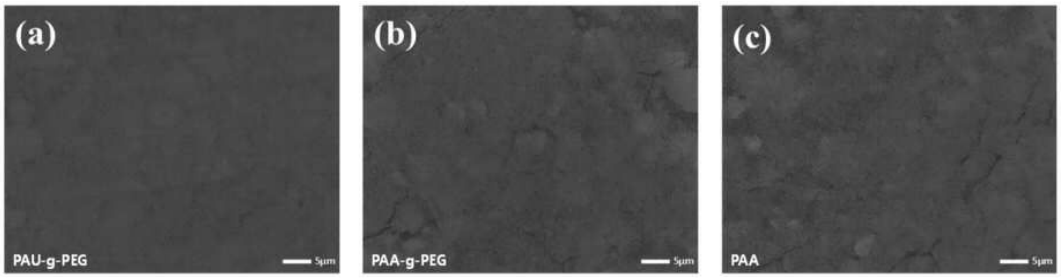
도면7


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
Current (mA)
Voltage (V vs Li/Li+)
PAU-g-PEG
PAA-g-PEG
PAA
1 cycle
2 cycle
3 cycle
4 cycle
5 cycle
6 cycle
7 cycle
0.33
0.50
0.53
0.51
0.56
0.57
0.21
PAU-g-PEG 5 cycle
PAU-g-PEG 50 cycle
PAA-g-PEG 5 cycle
PAA-g-PEG 50 cycle
PAA 5 cycle
PAA 50 cycle
R Im(Z) (Ohm)
Re(Z) (Ohm)

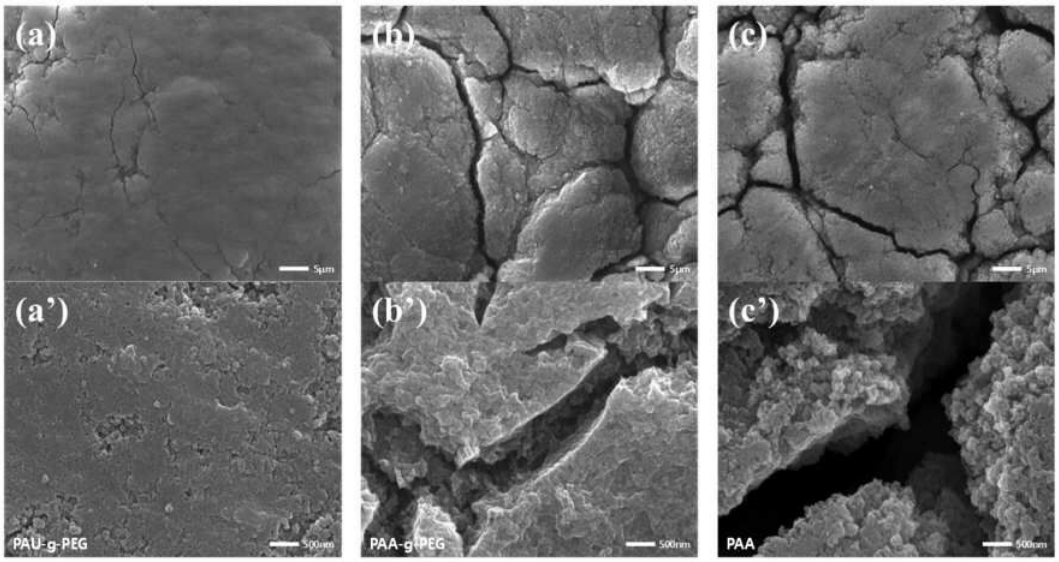
도면8


PAU-g-PEG
PAA-g-PEG
PAA
Re(Z) (Ohm)
ω^-1/2 (rad sec^-1)^-1/2
Equation y = a + b*x
Adj. R-Square 0.9764
Value
Intercept 23.06654
Slope 28.19066
Equation y = a + b*x
Adj. R-Square 0.9762
Value
Intercept 36.22927
Slope 8.45028
Equation y = a + b*x
Adj. R-Square 0.98055
Value
Intercept 15.28307
Slope 5.8785

도면9


(a)
PAU-g-PEG
(b)
PAA-g-PEG
(c)
PAA

도면10


(a)
(a')
PAU-g-PEG
(b)
(b')
PAA-g-PEG
(c)
(c')
PAA

【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0106

【변경전】

비교예 1: P(AA-co-UPyA-g-PEG) (PAA-g-PEG) 그래프트 공중합체 합성

【변경후】

비교예 1: P(AA-g-PEG) (PAA-g-PEG) 그래프트 공중합체 합성