



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123565
(43) 공개일자 2019년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08L 29/04 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) C08L 35/00 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)
C08L 29/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0047429

(22) 출원일자 2018년04월24일

심사청구일자 2018년04월24일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

김태현

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

이국주

인천광역시 계양구 주부토로496번길 20-1, 6동 202호(계산동, 한성파크타운)

김은수

인천광역시 부평구 주부토로 54, 303호(부평동, 우주마루)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 바인더 및 이를 이용한 리튬 이차전지

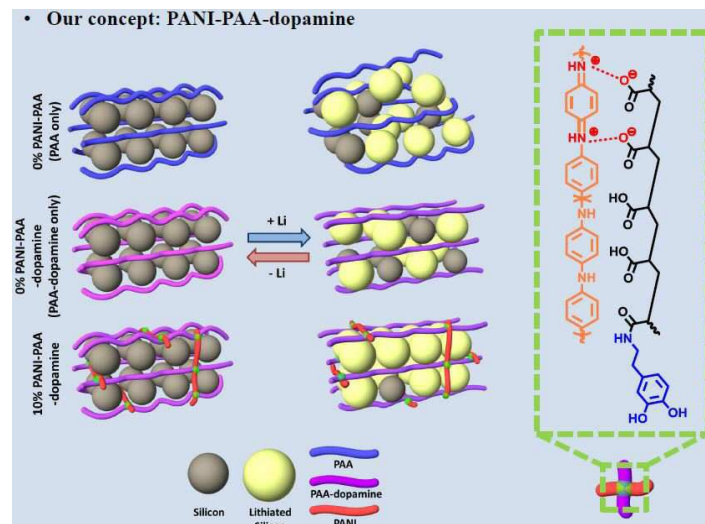
(57) 요약

본 발명은 도파민이 도입된 결합체를 이용한 이차전지용 바인더 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

본 발명에 따른 이차전지용 바인더는 실리콘 소재에 대하여 우수한 접착력을 가짐과 동시에 기계적 물성 및 전기 전도성에 있어서 우수한 특성을 나타낸다.

이에, 상기와 같이 기계적 물성 및 전기전도성이 우수한 바인더를 리튬 이차전지에 사용함으로써, 이차전지의 내구성 및 가역용량을 향상시키는데도 현저한 효과를 나타낸다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 33/02 (2013.01)
C08L 35/00 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
C08L 79/08 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기초연구사업
 연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
 기 여 율 50/100
 주관기관 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2018R1D1A1B07048006
 부처명 교육부
 연구관리전문기관 한국연구재단
 연구사업명 기본연구지원사업
 연구과제명 자가 복원 고분자를 이용한 실리콘 음극 소재용 고분자 바인더의 개발
 기 여 율 50/100
 주관기관 인천대학교 산학협력단
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체로서,

상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,

상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차 전지의 바인더용 결합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트는 카복실산 작용기를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 바인더용 결합체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되고,

상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지의 바인더용 결합체.

청구항 4

제3항에 있어서,

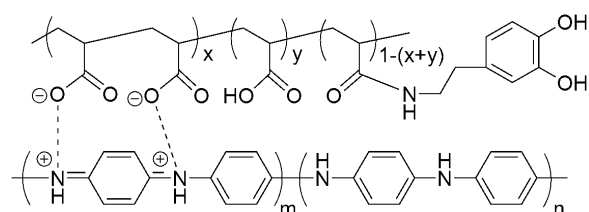
상기 이온 결합은 상기 카복실산의 음이온과 상기 염기성 공중합체의 질소 양이온이 결합되어 형성하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 바인더용 결합체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인

것을 특징으로 하는 이차전지의 바인더용 결합체.

청구항 6

제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체를 포함하는 이차전지용 바인더로서,

상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,

상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되고,

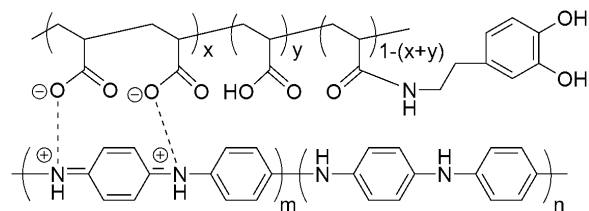
상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 바인더는 박리 시험(Peel test) 결과, 박리강도가 0.6 내지 0.7 N의 값을 나타내는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더.

청구항 10

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 바인더; 및 실리콘 전극을 포함하는 리튬 이차전지로서,

상기 실리콘 전극은 상기 도파민 세그먼트와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 11

(A) 제1 공중합체를 합성하는 단계; 및

(B) 상기 제1 공중합체와 제2 공중합체를 결합시키는 단계;를 포함하며,

상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (A) 단계는 도파민 세그먼트와 친수성 세그먼트가 5 : 95 내지 15 : 85의 중량 비율로 합성되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 (B) 단계는 상기 제1 공중합체 중량에 대하여, 상기 제2 공중합체를 1 내지 30 wt%로 결합시키는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 (B) 단계는 20 내지 40 °C의 온도에서 1 내지 4 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 15

제11항에 있어서,

상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되고,

상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 도파민이 도입된 결합체를 이용한 이차전지용 바인더 및 이를 이용한 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지(이온전지)의 사용 가능한 에너지 밀도는 현재 사용되는 소형 이동장치에는 충분하지만, 전기차나 에너지 저장 장치와 같은 고 에너지 밀도를 요구하는 장치에 적용하기에는 성능이 아직 충분하지 못하다.

- [0003] 이러한 문제점을 보완하기 위한 접근법 중 하나가 바로 실리콘을 전극물질로 사용하는 것이다. 이론적으로 실리콘은 현재 사용되는 음극물질인 흑연(372 mAhg^{-1}) 대비 약 10배에 해당하는 용량(4200 mAhg^{-1})을 가지고 있기 때문에 대용량의 저장 장치에서 요구하는 리튬 이온 전지용 고 에너지 밀도의 음극 소재로 사용하기에 충분한 용량을 지니고 있다.
- [0004] 하지만 실리콘은 아직 상용화 되기에는 여러 문제점들을 지니고 있다. 우선, 리튬 이온전지 시스템에서 실리콘이 리튬을 저장하는 리튬화(lithiation) 단계에서 합금 반응을 이용하여 리튬 이온을 저장할 수 있게 되는데, 해당 반응에서 소재의 부피가 약 400% 증가하는 문제점이 발생하게 된다. 이러한 부피변화에 의해 실리콘의 미분쇄(pulverization)가 발생하고 새로 노출되는 표면에 추가적인 전해질 부 반응에 의한 효율 감소가 발생하며, 탈리튬(delithiation) 과정에서 부피가 작아질 때 바인더가 효율적으로 실리콘을 잡지 못하여 전자 전달 경로를 잃어 버리게 되는 등의 문제점이 발생하게 된다.
- [0005] 종래에 고분자 바인더 물질로 사용되어온 고분자들은 carboxymethyl cellulose(CMC), styrene butadiene rubber(SBR), poly(vinylidene fluoride)(PVdF)와 같은 고분자들이다. 이러한 고분자는 열적 및 전기적인 안정성이 우수하여, 다양한 리튬 이온 전지에 들어가는 전극물질의 고분자 바인더로써 사용이 되어 왔으나, 실리콘 음극 소재에 상기 종래의 고분자 바인더를 사용할 경우, 전지의 성능이 원활히 발현되지 않는 문제점이 발생하였다. 이는 기존의 고분자 바인더들이 물리적인 스트레스(stress)가 거의 작용되지 않는 전극 물질들에 대해서는 우수한 특성을 보이는 반면, 물리적인 스트레스가 작용되는 실리콘이 지니는 부피변화에 대한 문제들을 해결하기에는 부족한 특성들을 지니고 있기 때문이다.
- [0006] 따라서, 본 발명에서는 종래의 실리콘 전극에 따른 문제점을 보완하고 실리콘 소재를 리튬 이차전지용 음극 활물질로 사용할 수 있는 적합한 고분자 바인더 소재 및 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2015-0070861호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 따라서, 본 발명에서는 종래의 실리콘 소재의 전극에 따른 문제점을 보완하고 실리콘 소재를 리튬 이차전지용 음극 활물질로 사용할 수 있도록 적합한 이차전지용 바인더 소재를 제공하고자 하는 것이다.
- [0009] 또한, 상기 바인더를 이용하여 우수한 내구성 및 가역용량을 갖는 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

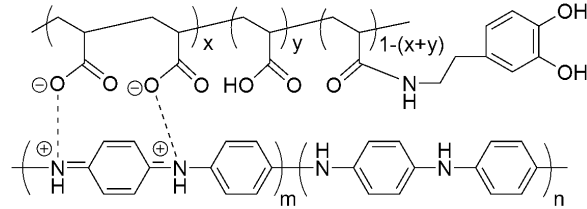
- [0010] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체로서,
- [0011] 상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,
- [0012] 상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,
- [0013] 상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지의 바인더용 결합체에 관한 것이다.
- [0014] 상기 친수성 세그먼트는 카복실산 작용기를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA), 폴리메틸아크릴산(Polymethyl acrylic acid), 폴리말레인산(Polymaleic acid), 및 폴리비닐알코올(Polyvinyl alcohol) 중에서 선택되고,
- [0016] 상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린(Polyaniline, PANI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole) 및 폴리피리딘

(Polypyridine) 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

상기 이온 결합은 상기 카복실산의 음이온과 상기 염기성 공중합체의 질소 양이온이 결합되어 형성하는 것이 바람직하다.

상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는 상기 $x = 10$ 내지 50의 유리수, $y = 35$ 내지 85의 유리수, $m = 10$ 내지 50의 유리수, $n = 50$ 내지 90의 유리수인 것이다.

본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체를 포함하는 이차전지용 바인더로서,

상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,

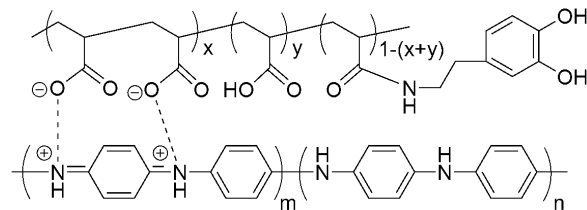
상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더에 관한 것이다.

상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되고,

상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되며,

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인 것이 바람직하다.

더욱 바람직하게는 상기 $x = 10$ 내지 50의 유리수, $y = 35$ 내지 85의 유리수, $m = 10$ 내지 50의 유리수, $n = 50$ 내지 90의 유리수인 것이다.

상기 바인더는 박리 시험(Peel test) 결과, 박리강도가 0.6 내지 0.7 N의 값을 나타내는 것이 바람직하다.

본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 바인더; 및 실리콘 전극을 포함하는 리튬 이차전지로서,

상기 실리콘 전극은 상기 도파민 세그먼트와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

- [0039] 본 발명의 또 다른 대표적인 일 측면에 따르면, (A) 제1 공중합체를 합성하는 단계; 및
- [0040] (B) 상기 제1 공중합체와 제2 공중합체를 결합시키는 단계;를 포함하며,
- [0041] 상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,
- [0042] 상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법에 관한 것이다.
- [0043] 상기 (A) 단계는 도파민 세그먼트와 친수성 세그먼트가 5 : 95 내지 15 : 85의 중량 비율로 합성되는 것이 바람직하다.
- [0044] 상기 (B) 단계는 상기 제1 공중합체 중량에 대하여, 상기 제2 공중합체를 1 내지 30 wt%로 결합시키는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 (B) 단계는 20 내지 40 °C의 온도에서 1 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되고,
- [0047] 상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [0048] 본 발명에 따른 이차전지용 바인더는 실리콘 소재에 대하여 우수한 접착력을 가짐과 동시에 기계적 물성 및 전기전도성에 있어서 우수한 특성을 나타낸다.
- [0049] 이에, 상기와 같이 기계적 물성 및 전기전도성이 우수한 바인더를 리튬 이차전지에 사용함으로써, 이차전지의 내구성 및 가역용량을 향상시키는데도 현저한 효과를 나타낸다.

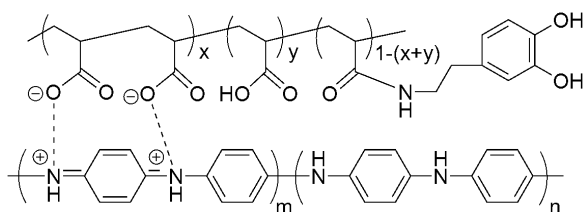
도면의 간단한 설명

- [0050] 도 1의 실시예 1-1의 PANI-dopamine-PAA 및 실리콘과의 결합을 도시화하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 PAA, 제조예 1의 dopamine-PAA 고분자를 UV-Vis 스펙트럼으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 제조예 1의 dopamine-PAA 고분자를 ¹H-NMR 스펙트럼으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 1-1(PANI-dopamine-PAA)의 바인더를 FT-IR으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1, 2-2 셀의 충방전 사이클 공정을 통해 셀 수명 특성을 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1, 2-2 셀의 첫 번째 사이클에서의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.
- 도 7은 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1, 2-2 셀의 쿨롱 효율에 대한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 8은 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1, 2-2 셀의 실리콘 전극으로부터의 바인더를 박리하는 박리 시험(peel test) 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9의 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1 셀의 사이클 전((a), (b), (c))과 후((d), (e), (f))의 전극상태 표면을 SEM으로 분석한 결과를 나타낸 것으로, (a), (d)는 비교예 2(PAA), (b), (e)는 비교예 1(dopamine-PAA), (c), (f)는 실시예 2-1의 10% PANI-PAA-dopamine를 각각 나타낸다.
- 도 10은 비교예 2(PAA), 비교예 1(dopamine-PAA) 및 실시예 2-1 셀의 율 특성을 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 11은 낮은 전류 밀도인 0.02 C에서의 충방전 곡선을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0051] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.
- [0052] 본 발명의 일 측면에 따르면, 제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체로서,
- [0053] 상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,
- [0054] 상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,
- [0055] 상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차 전지의 바인더용 결합체를 제공한다.
- [0056] 상기 친수성 세그먼트는 카복실산(carboxylic acid) 작용기를 포함하는 것이 바람직하다. 친수성 작용기를 갖는 고분자는 실리콘이 활물질로 사용될 경우에 발생하는 실리콘이 지니는 부피변화에 대한 문제점을 해결하는데 효과적인 역할을 하였다.
- [0057] 더욱 바람직하게는 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산(Polyacrylic acid, PAA), 폴리메틸아크릴산(Polymethyl acrylic acid), 폴리말레인산(Polymaleic acid), 및 폴리비닐알콜(Polyvinyl alcohol) 중에서 선택되는 것이다. 더욱 더 바람직하게는 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산인 것으로, 상기 폴리아크릴산은 다양한 카복실산 작용기를 가지고 있기 때문에 실리콘의 표면에 존재하는 다양한 극성 작용기 부분들과 함께 강한 수소결합을 이루어 전극의 물리적인 성능을 크게 증가시키고, 이를 통해서 실리콘의 수명 특성을 현저히 향상시키는 것을 확인하였다.
- [0058] 상기 도파민(dopamine) 세그먼트는 실리콘 소재에 대한 우수한 접착력을 갖는 역할을 하였다.
- [0059] 상기 염기성 공중합체는 전기 전도성을 띄는 공중합체로서, 폴리아닐린(Polyaniline, PANI), 폴리벤즈이미다졸(Polybenzimidazole) 및 폴리피리딘(Polypyridine) 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린인 것으로, 전극(애노드)의 전기화학적 전환 반응을 급격히 촉진시키는데 효과적인 임을 확인하였다.
- [0060] 상기 결합체의 이온 결합은 상기 카복실산의 음이온과 상기 염기성 공중합체의 질소 양이온이 결합되어 형성하는 것이다.
- [0061] 즉, 상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이 더욱 바람직하며, 하기 화학식 1로 표시되는 결합체를 이차 전지의 바인더로 사용하였을 때 300 사이클 이후에도 충방전 용량이 1400 mAhg^{-1} 이상을 유지하는 것을 확인하였다.

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] (단, 상기 화학식 1에서,

[0065] 상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인 것이나, 더욱 바람직하게는 상기 $x = 10$ 내지 50의 유리수, $y = 35$ 내지 85의 유리수, $m = 10$ 내지 50의 유리수, $n = 50$ 내지 90의 유리수인 것이다.)

[0066] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 제1 공중합체 및 제2 공중합체가 서로 이온 결합된 결합체를 포함하는 이차전지용 바인더로서,

[0067] 상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

[0068] 상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체이며,

[0069] 상기 친수성 세그먼트와 상기 염기성 공중합체는 이온 결합을 형성하여 가교된 형태인 것을 특징으로 하는 이차

전지용 바인더를 제공한다.

[0070] 상기 친수성 세그먼트는 카복실산(carboxylic acid) 작용기를 포함하는 것이 바람직하다.

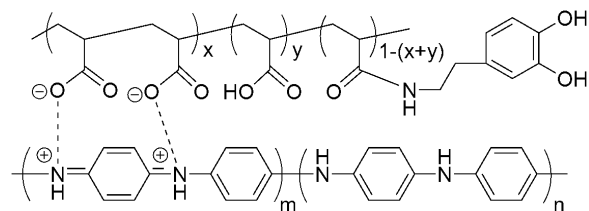
[0071] 더욱 바람직하게는 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산, 폴리메틸아크릴산, 폴리말레인산, 및 폴리비닐알콜 중에서 선택되는 것이다. 더욱 더 바람직하게는 상기 친수성 세그먼트는 폴리아크릴산인 것으로, 상기 폴리아크릴산은 다양한 카복실산(COOH) 작용기를 가지고 있기 때문에 실리콘의 표면에 존재하는 다양한 극성 작용기 부분들과 함께 강한 수소결합을 이루어 전극의 물리적인 성능을 크게 증가시키고, 이를 통해서 실리콘의 수명 특성을 현저히 향상시키는 것을 확인하였다.

[0072] 상기 도파민(dopamine) 세그먼트는 실리콘 소재에 대한 우수한 접착력을 갖는 역할을 하였다.

[0073] 상기 염기성 공중합체는 전기 전도성을 띄는 공중합체로서, 폴리아닐린, 폴리벤즈이미다졸 및 폴리피리딘 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린인 것으로, 전극(애노드)의 전기화학적 전환 반응을 급격히 촉진시키는데 효과적임을 확인하였다.

[0074] 상기 결합체는 하기 화학식 1로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.

[0075] [화학식 1]



[0076] (단, 상기 화학식 1에서,

[0077] 상기 $x = 5$ 내지 500의 유리수, $y = 5$ 내지 500의 유리수, $m = 10$ 내지 500의 유리수, $n = 10$ 내지 500의 유리수인 것이나, 더욱 바람직하게는 상기 $x = 10$ 내지 50의 유리수, $y = 35$ 내지 85의 유리수, $m = 10$ 내지 50의 유리수, $n = 50$ 내지 90의 유리수인 것이다.)

[0079] 특히, 상기 바인더는 박리 시험(Peel test) 결과, 박리강도가 0.6 내지 0.7 N의 값을 나타내는데, 이는 상기 바인더가 실리콘 전극과의 접착 성능이 우수함을 보여주는 결과이다.

[0080] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 상기 바인더; 및 실리콘 전극을 포함하는 리튬 이차전지로서,

[0081] 상기 실리콘 전극은 상기 도파민 세그먼트와 수소 결합을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0082] 도 1은 상기 바인더 및 실리콘의 결합을 도시화하여 나타낸 것으로서, 도 1을 참조하면, 상기 도파민 세그먼트와 실리콘(Si)이 강한 상호작용으로 인하여 수소 결합을 형성함으로써 실리콘 전극에 대한 접착력을 향상시키는 것을 확인할 수 있다. 또한, 친수성 세그먼트인 폴리아크릴산의 COOH 작용기와 염기성 공중합체인 폴리아닐린의 -NH 작용기 간의 산-염기 가역반응을 통한 기계적인 물성의 향상을 유도할 수 있는 것이며, 뿐만 아니라, 전기 전도성을 갖는 폴리아닐린으로 인하여 전기 전도성을 향상시키는데 현저한 효과를 나타낸다.

[0083] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (A) 제1 공중합체를 합성하는 단계; 및

[0084] (B) 상기 제1 공중합체와 제2 공중합체를 결합시키는 단계;를 포함하며,

[0085] 상기 제1 공중합체는 도파민 세그먼트 및 친수성 세그먼트로 구성된 랜덤 공중합체이고,

[0086] 상기 제2 공중합체는 염기성 공중합체인 것을 특징으로 하는 이차전지용 바인더의 제조방법을 제공한다.

[0087] 상기 (A) 단계는 제1 공중합체를 합성하는 단계이다.

[0088] 보다 상세하게는 상기 제1 공중합체는 상기 도파민 세그먼트와 친수성 세그먼트가 5 : 95 내지 15 : 85의 중량 비율로 합성되는 것이 바람직하다. 만일 상기 합성 비율의 범위를 벗어나는 경우에는 강한 응집력의 문제점이

발생하게 되므로 바람직하지 않다.

[0089] 상기 (B) 단계는 상기 제1 공중합체와 제2 공중합체를 결합시켜 결합체를 제조하는 단계이다.

[0090] 보다 상세하게는, 상기 결합체는 제1 공중합체 중량에 대하여 제2 공중합체를 1 내지 30 wt%로 결합시키는 것이 바람직한데, 만일 상기 범위를 벗어나는 경우에는 전기전도성 또는 기계적 물성이 급격히 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 더욱 바람직하게는 5 내지 25 wt%인 것으로 상기 범위 내에서 전기전도성 및 기계적 물성이 급격히 향상된 것을 확인하였다.

[0091] 이때, 상기 (B) 단계는 20 내지 40 °C의 온도에서 1 내지 4 시간 동안 수행되는 것이 바람직하다.

[0092] 상기 제조방법은 하기 조건 (i) 내지 (iii)를 충족시키는 것이 더욱 바람직한데, 상기 하기 조건 (i) 내지 (iii)를 모두 충족시키는 경우에는 전극의 균열이 거의 형성되지 않았으며 추가적인 피막 형성이 거의 없는 것을 확인하였다. 그러나, 만일 하기 조건 (i) 내지 (iii) 중 어느 하나라도 충족시키지 않는 경우에는 전극의 균열이 발생하고 전해질의 부 반응을 야기시키게 된다.

[0093] (i) 상기 친수성 세크먼트는 폴리아크릴산이고, (ii) 상기 염기성 공중합체는 폴리아닐린이며, (iii) 상기 결합체는 상기 제1 공중합체 중량에 대하여, 상기 제2 공중합체를 5 내지 15 wt%로 투입하고 20 내지 40 °C의 온도로 1 내지 4 시간 동안 반응시켜 결합시키는 것.

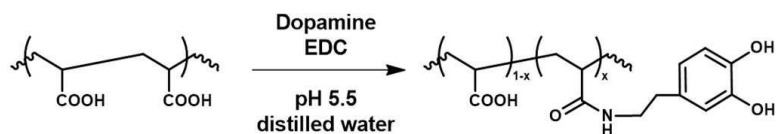
[0094] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0095] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0096] 제조예 1: 도파민이 도입된 폴리아크릴산(dopamine-PAA)의 합성

[0097] 증류수에 녹인 PAA(Polyacrylic acid) 5 g을 따로 준비한 이후에 EDC((1-ethyl-3-(3-dimethylamino propyl)carbodiimide) 2.6 g과 dopamine 1.3 g를 녹인 수용액을 넣어 pH 5.5 조건을 유지하면서 25 °C의 온도에서 12 시간 동안 반응시켜 도파민이 도입된 폴리아크릴산을 합성하였다.

[0098] [반응식 1]



[0099]

[0100] 제조예 2: 폴리아닐린(PANI)의 합성

[0101] 아닐린 9 g에 APS(ammonium persulfate) 28.5 g를 개시제로 이용하여 25 °C의 온도에서 3 시간 동안 0.8 M HCl 용액 0.5 L에서 반응시켜 산화 중합(oxidative polymerization)을 통해 합성하였다.

[0102] 실시예 1-1: 도파민이 도입된 폴리아크릴산 및 폴리아닐린이 결합된 바인더(10% PANI-PAA-dopamine) 제조

[0103] 제조예 1의 dopamine-PAA를 증류수에 녹이고, 여기에 제조예 2의 PANI를 투입하여 30 °C의 온도에서 2 시간 동안 소니케이터(Sonicator)를 이용하여 고분자 바인더 용액을 제조하였다.

- [0104] (단, dopamine-PAA 대비 PANI의 함량은 10 wt%로 투입하여 바인더(10% PANI-PAA-dopamine)를 제조하였다.)
- [0105] **실시예 1-2: 도파민이 도입된 폴리아크릴산 및 폴리아닐린이 결합된 바인더(20% PANI-PAA-dopamine) 제조**
- [0106] 실시예 1-1과 동일하게 실시하되, PANI의 함량을 10 wt% 대신에 20 wt%로 투입하여 바인더(20% PANI-PAA-dopamine)를 제조하였다.
- [0107] **실시예 2-1 내지 2-2: 바인더(PANI-dopamine-PAA)를 이용한 반쪽 전지의 제조**
- [0108] 실시예 1-1 및 1-2의 PANI-dopamine-PAA를 바인더로 사용하였으며, 활성 물질(active materials)인 실리콘과 바인더는 75:25 wt.%의 비율로 혼합하고, 매스 로딩(mass loading)은 0.5 mgcm^{-2} 으로 사용하였으며, 리튬 금속을 상대 전극(counter electrode)으로 사용한 반쪽 전지(half-cell)를 제조하였다.
- [0109] **비교예 1: 바인더(dopamine-PAA)를 이용한 반쪽 전지의 제조**
- [0110] 실시예 2-1과 동일하게 실시하되, 실시예의 바인더 대신에 dopamine-PAA(polyacrylic acid)를 이용하였다.
- [0111] **비교예 2: 바인더(PAA)를 이용한 반쪽 전지의 제조**
- [0112] 비교예 1과 동일하게 실시하되, dopamine-PAA 대신에 PAA(polyacrylic acid)를 사용하였다.
- [0113] **실험예 1: 구조 분석**
- [0114] 제조예 1의 dopamine-PAA 고분자를 UV-Vis 및 $^1\text{H-NMR}$ 을 통하여 합성된 구조를 확인하였으며, PAA와 비교하여 그 결과를 도 2, 3에 나타내었다.
- [0115] 도 2를 참조하면, UV-Vis 스펙트럼에서 도파민의 카테콜(catechol) 구조에 기인하는 흡수 피크(absorption peak)가 280 nm에서 나타났다.
- [0116] $^1\text{H-NMR}$ spectrum 결과를 나타낸 도 3을 참조하면 도파민의 결합에 따른 아마이드(amide) 결합과 도파민 구조에 기인하는 특징적인 피크들이 나타났으며, PAA의 카보닐 알파(carbonyl alpha)자리 수소의 적분(integration)과 도파민의 방향족(aromatic) 수소의 적분비율을 비교함으로써 약 7.7%의 도파민이 PAA에 도입되었다는 것을 확인할 수 있다.
- [0117] 이와 같이 합성된 dopamine-PAA는 도파민 구조 내의 카테콜 작용기를 통해서 활성 물질(active material)인 실리콘(Si)과 강한 상호작용을 형성하며 이와 같은 향상된 접착력을 토대로 셀(cell) 성능을 향상 시킬 수 있는 것이다.
- [0118] 또한, PAA와 PANI 간의 산-염기 상호작용은 FT-IR을 통해서 확인하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0119] 도 4를 참조하면, PAA, dopamine-PAA, PANI-dopamine-PAA(실시예 1-1)의 IR 스펙트라(spectra)를 비교해 보았을 때, PAA에서 1717 cm^{-1} 에서 등장하는 카복실산(carboxylic acid)의 카보닐 피크(carbonyl peak)를 확인할 수 있으며, 1654 cm^{-1} 에서 약간의 카복실화(carboxylate)에 기인하는 피크를 확인할 수 있다. 반면, 도파민(dopamine)이 도입된 이후에는 아마이드(amide) 결합이 형성되면서 나타나는 이차 아마이드 NH 결합(secondary amide NH bending)에 의한 피크가 발생하면서 1662 cm^{-1} 의 피크가 상대적으로 더 강해지는 것을 확인할 수 있다. 추가적으로 PANI가 첨가되면서는 산-염기 상호작용의 결과로 1717 cm^{-1} 의 피크가 상대적으로 크기 줄어드는 반면, 1654 cm^{-1} 의 피크가 크게 증가하는 것을 통해 산-염기 상호작용이 형성되는 것을 확인하였다.

[0120] 실험예 2: 실시예의 바인더를 포함하는 리튬 이차전지의 특성 분석

[0121] 실시예 2-1 내지 2-1, 비교예 1, 2에 따른 셀 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0122] 도 5를 참조하면, PAA를 단독으로 사용한 전극의 경우에는 아주 낮은 용량(capacity)과 수명특성이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 1st 사이클에서 발현된 가역용량은 1819 mAhg^{-1} 으로 다른 바인더 시스템에 비해서 가장 낮았으며, 300th cycle 이후에 발현되는 가역용량이 543 mAhg^{-1} , 리텐션(retention)이 29.8%로 매우 낮은 성능이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 그러나, 도파민을 접목시킨 dopamine-PAA 전극에서는 초기 가역용량이 2170 mAhg^{-1} 으로 향상되었으며 300th 사이클 이후에도 1323 mAhg^{-1} 의 용량을 발현하며, 61.0%의 상대적으로 높은 리텐션(retention)을 지니는 결과를 나타내었다. 이러한 결과는 도파민의 도입을 통해 바인더와 실리콘과의 접착력을 증대시킨 결과로 보여지며, 향상된 접착력이 접촉(contact) 저항을 감소시키고 실리콘을 더욱 더 안정적으로 붙잡아 준 것에 기인한다고 판단된다.

[0123] 또한, dopamine-PAA에 추가적으로 PANI가 첨가된 바인더 시스템(PANI-dopamine-PAA)에서는, 바인더의 함량 중 10 wt%를 PANI로 대체한 바인더를 이용한 실시예 2-1의 전극(10%-PANI-dopamine-PAA)에서는 1st cycle의 가역용량이 2619 mAhg^{-1} , 300th 사이클 이후에는 1739 mAhg^{-1} 의 가역용량과 66%의 리텐션(retention)을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 우수한 결과는 도파민의 도입에 따른 접착력의 증대 외에도 PAA와 PANI 간의 상호작용을 통한 물리적인 가교 시스템을 통해 바인더의 물성이 더욱 향상되었으며, 추가적으로 PANI에 의한 전기 전도성으로 인해 성능이 향상되었다.

[0124] 10%-PANI-dopamine-PAA 전극의 경우 초기 용량 차이가 크게 나타났기 때문에 상대적으로 매우 작은 전류인 0.02 C에서 추가적으로 셀을 측정하였으며, 그 결과를 도 6, 7, 11에 나타내었다.

[0125] 도 6, 7, 11을 참조하면, 1st cycle voltage profile에서 나타나듯, 작은 전류에서는 상대적으로 낮은 저항의 조건에서 측정이 진행되기 때문에 초기 발현되는 용량차이가 각 전극 간에 크게 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 반면, 상대적으로 높은 0.5 C에서 측정된 수명특성의 결과에서는 초기 용량차이가 크게 나타나는데, 이는 PANI의 첨가에서 기인하는 전기 전도도 성질이 고 율(high C-rate)의 수명 특성에서도 전극이 안정적으로 성능을 발휘하는데 도움을 준 것으로 해석된다. 이러한 특성은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)에서도 확인할 수 있다. 첫 번째 형성 주기(formation cycle)에 대한 쿨롱 효율이 85%로 가장 높은 수치가 발현되는 것을 알 수 있으며, 이는 PAA-dopamine이 나타내는 79%보다 매우 향상된 성능인 것을 알 수 있다. 또한, 전체 주기성(cyclability)에 대한 쿨롱 효율에서, 형성 주기(formation cycle) 이후에 고 전류인 0.5 C의 측정단계로 넘어갈 때 94%의 효율이 유지되는 것을 확인할 수 있으며, PANI가 첨가된 실시예 2-1 및 2-2의 바인더의 경우 300 cycle까지 안정된 효율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

[0126] PANI의 함량이 전체 바인더 중 20 wt.%까지 증가된 20% PANI-PAA-dopamine 바인더 전극의 경우에는 첫 사이클에서 2195 mAhg^{-1} 의 가역 용량을 보이며, 300th 사이클 이후에 리텐션(retention) 66.9%, 가역용량 1468 mAhg^{-1} 의 값을 보이는 등 10% PANI-PAA-dopamine 바인더 전극 결과에 비해 셀 성능이 오히려 감소하였다. 이러한 결과는 우수한 셀 특성의 확보를 위해서는 최적의 PANI 함량이 필요하다는 것을 의미한다.

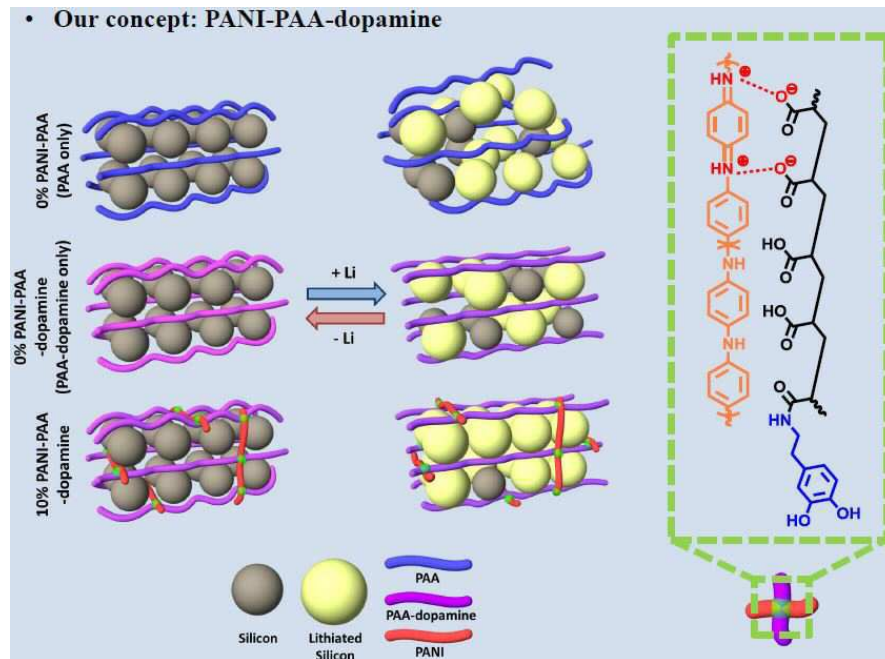
[0127] 이러한 현상이 발생하는 원인을 파악하기 위해서 박리 시험(peel test)을 진행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0128] 박리 시험 결과, 도파민이 도입된 PAA 전극, 즉, dopamine-PAA의 경우 0.656 N의 값을 나타내었으며 이는 PAA만 단독으로 사용하였을 때의 값인 0.562 N 보다 향상된 값을 지니는 것을 확인할 수 있었고, 이를 통해서 dopamine-PAA 전극이 상대적으로 낮은 접촉 저항을 지닌다는 것을 뒷받침 할 수 있다. 또한, 10% PANI-dopamine-PAA 바인더 전극의 경우에는 0.695 N으로 가장 높은 접착력을 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 아크릴산(acrylic acid)구조가 가진 카복실산(carboxylic acid)와 염기성 고분자인 PANI와의 상호작용에 의한 물리적 가교에 의한 것으로 판단된다. 반면, 10% 보다 더 많은 양의 PANI가 첨가된 20% PANI-PAA-dopamine의 경우에는 0.637 N의 값으로, PAA-dopamine 보다도 약간 감소된 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 이는 많은 양의 PANI가 dopamine-PAA를 대체할 경우에는 PAA양의 감소에 의해 오히려 실리콘과의 접착력을 억제할 수 있는 결과로 나타나는 것으로 보여지며, 이러한 원인으로 인하여 전지 성능이 오히려 10% PANI-dopamine-PAA 전극에 비해 감소한 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고, PANI가 가진 전기 전도성에 의해 dopamine-PAA를 단독으로 사용한 바인더 시스템 보다는 향상된 결과를 나타내는 것으로 판단된다.

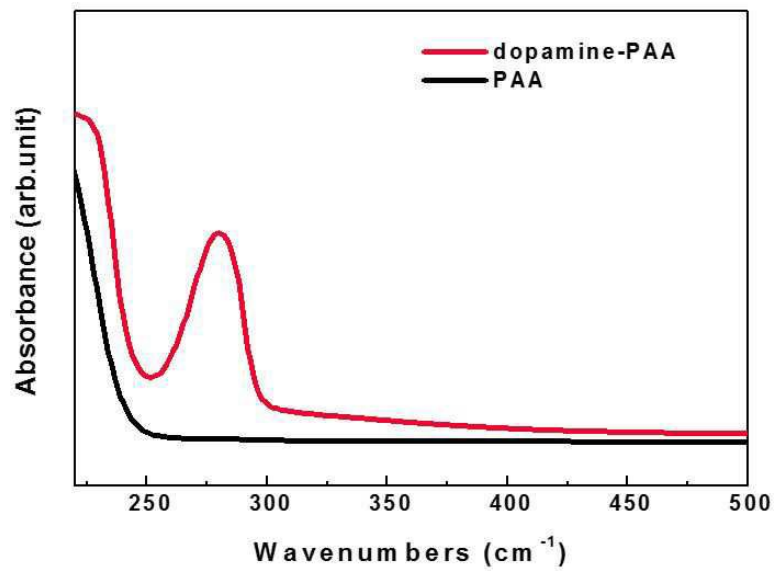
- [0129] 이와 같은 바인더의 물리적인 특성이 실제 전극의 거동에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 SEM을 통해 사이클 전·후의 전극상태 표면 분석을 진행하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.
- [0130] 도 9에 따르면, 바인더의 종류에 따라서 전극 상태가 다르게 나타난 것을 확인할 수 있는데, PAA를 단독으로 사용한 전극의 경우 사이클 이후에 표면에 피막이 두껍게 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 큰 저항으로 인해 지속적으로 발생한 SEI layer에 의한 것으로 보여진다. 반면 dopamine-PAA 바인더를 이용한 전극의 경우 사이클 이후에도 작은 균열들만 발생하였으며 PAA 보다 안정적인 전극 상태를 나타내었다. 특히, 10% PANI-dopamine-PAA 전극의 경우에는 균열의 크기가 다른 전극들에 비해 매우 작게 형성되었으며, 전극 표면에 추가적인 피막이 현저히 적은 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 PANI의 첨가에 의해서 바인더의 물성이 크게 향상되었으며, 이로 인해 10% PANI-dopamine-PAA 바인더의 경우 실리콘의 부피변화에 의한 스트레스를 더욱 잘 버티어 줄 수 있었고, 따라서 크랙의 크기가 작게 나타나게 된 것으로 보인다. 또한, PANI에 의해 부여된 전기 전도도 특성으로 인해 전극이 적은 저항을 뜨게 되고 이로 인해 전해질의 부 반응 또한 적게 야기시킬 수 있다.
- [0131] PANI의 첨가를 통해서 감소된 전극의 저항이 셀 성능에 미치는 영향을 파악하기 위해서 율 특성 측정을 진행하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다.
- [0132] 도 10을 참조하면, PAA 바인더를 사용한 전극의 경우 저항을 감소시킬 수 있는 부분들이 적기 때문에 10 C 부터는 원활한 성능이 발휘되기 힘든 것을 확인할 수 있다. 그러나 접촉저항이 감소된 것으로 생각되는 dopamine-PAA의 경우에는 20 C까지 안정적인 성능이 발휘되는 것을 확인할 수 있다. 특히, 추가적으로 PANI가 도입된 10% PANI-dopamine-PAA 바인더 전극의 경우에는 접촉 저항 및 옴(Ohmic)저항의 감소를 통해서 30 C까지 다른 전극들에 비해서 안정적으로 성능을 나타내며, 0.1 C로 회복되는 과정에서도 여전히 높은 가역용량을 보이는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 도입된 PANI가 충분히 전하 이동 통로(charge transfer path way)를 제공할 수 있는 역할을 하였다.
- [0133] 따라서, 본 발명은 실리콘에 대해 우수한 접착력을 가진 dopamine-grafted poly(acrylic acid), PAA 고분자를 합성하여 추가적으로 전기 전도도를 지님과 동시에 COOH 작용기와 상호작용이 가능한 염기성 고분자인 PANI와의 블렌딩(blending)을 통해 실리콘 전극에 대해 접착력이 우수한 특성을 나타내는 바인더 시스템을 제공할 수 있으며, 이러한 PANI-dopamine-PAA 바인더 전극의 경우 300 사이클 이후에도 99% 이상의 효율을 보이며, 1739 mAhg^{-1} 의 가역용량과 66%의 리텐션(retention)을 나타내는 등 우수한 셀 성능을 나타내었다. 특히, 본 발명에 따른 바인더는 실리콘 음극의 활용도를 높일 수 있다는 점에서 고에너지 밀도의 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

도면

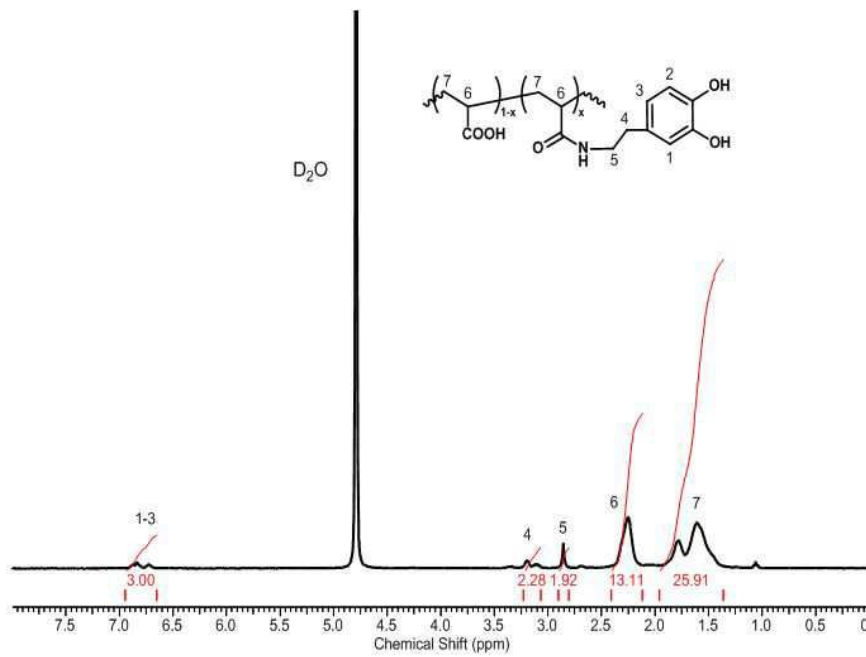
도면1



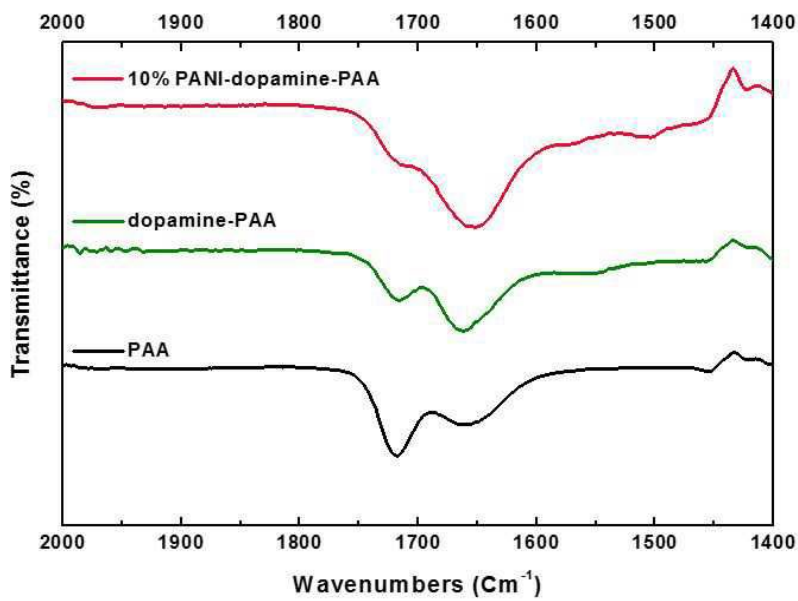
도면2



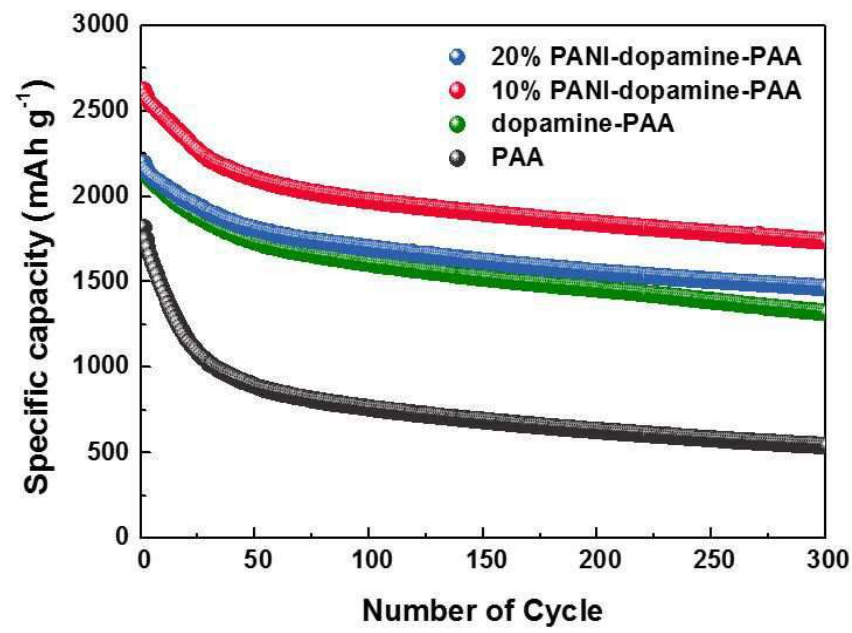
도면3



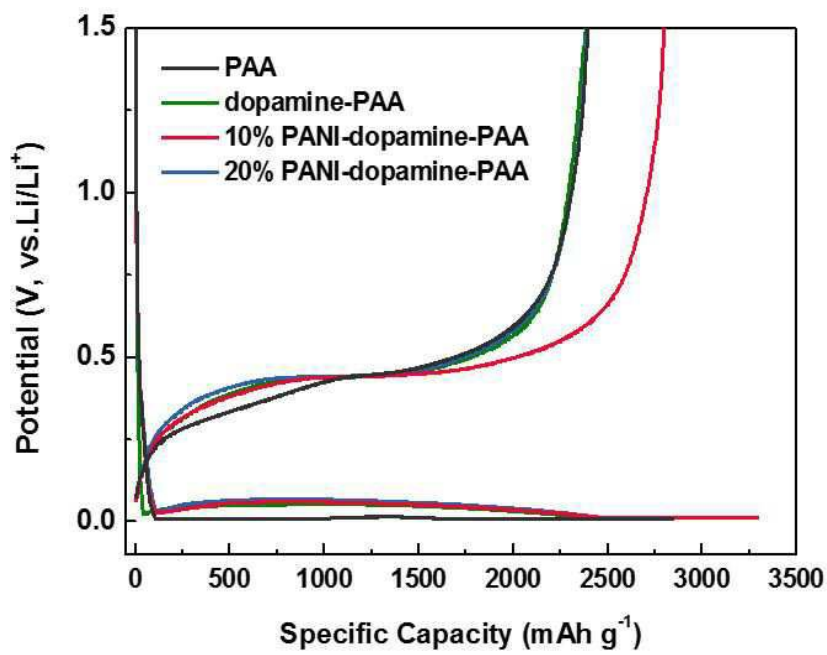
도면4



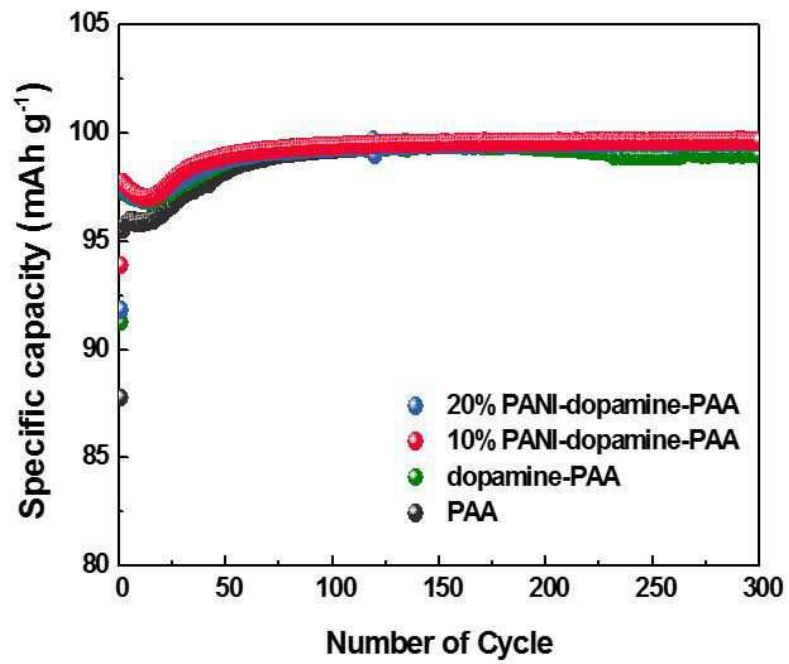
도면5



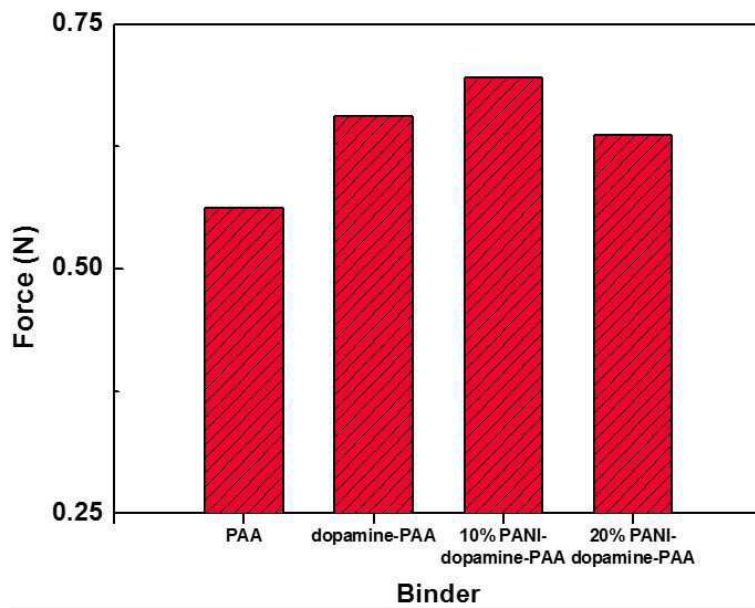
도면6



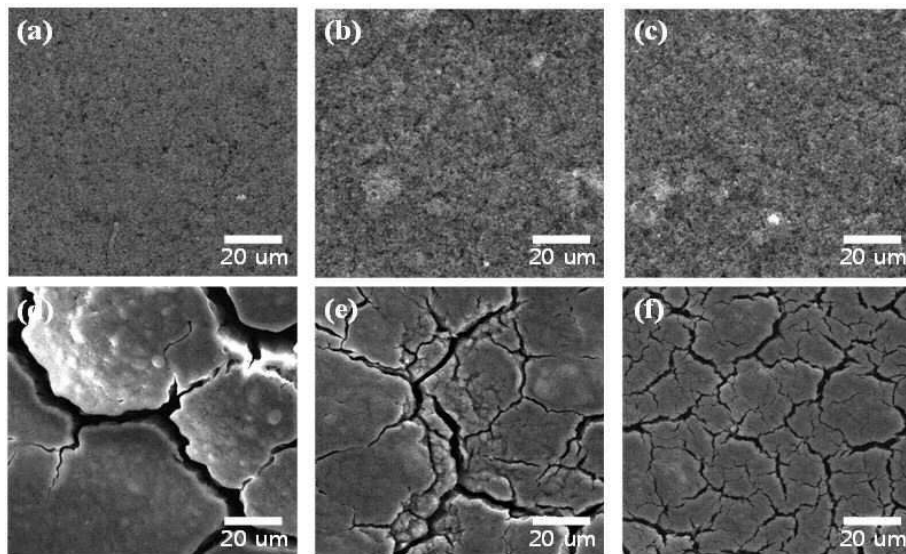
도면7



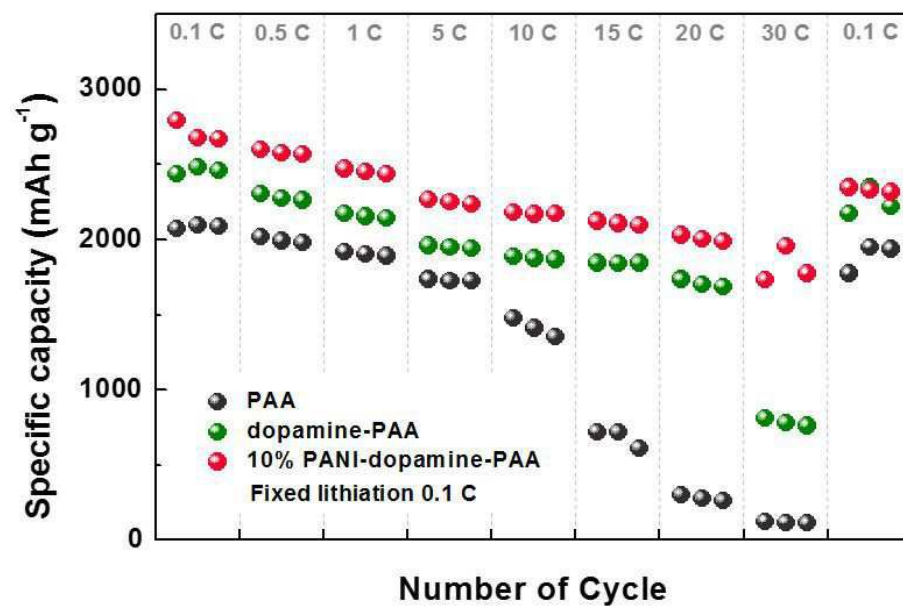
도면8



도면9



도면10



도면11

