



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월09일
(11) 등록번호 10-1817006
(24) 등록일자 2018년01월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/04 (2006.01) C08L 71/02 (2006.01)
C08L 79/02 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08L 33/04 (2013.01)
C08L 71/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0095042
(22) 출원일자 2016년07월26일
심사청구일자 2016년07월26일
(56) 선행기술조사문헌
JP2012014920 A*
KR1020150000063 A
KR1020110107549 A
JP2003327825 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
전자부품연구원
경기도 성남시 분당구 새나리로 25 (야탑동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203
동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지)
임상현
인천광역시 서구 봉수대로1440번길 9, 104동 206
호(왕길동, 주공아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김병주

전체 청구항 수 : 총 7 항

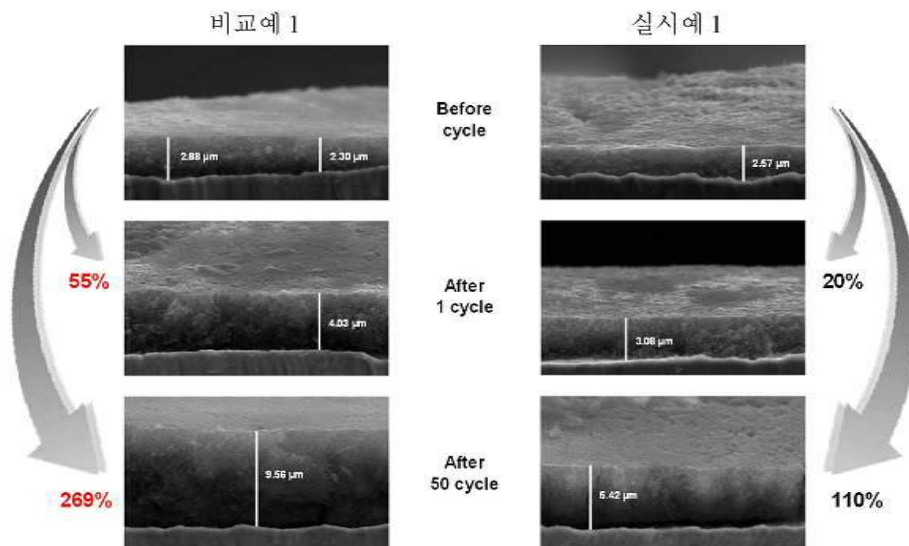
심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 실시예에 따르면, 바인더, 및 상기 바인더와 물리적으로 결합하는 가교제를 포함하며, 상기 가교제는 폴리벤즈이미다졸, 구아니딘계 고분자, 폴리아닐린 고분자 및 폴리피리딘계 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 물질 및 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 제2 물질을 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

대표도 - 도10



(52) CPC특허분류

C08L 79/02 (2013.01)

H01M 4/02 (2013.01)

(72) 발명자

이국주

인천광역시 계양구 주부토로 507, 2동 112호 (계산동, 삼천리열망아파트)

임태은

인천광역시 연수구 해돋이로84번길 29, 304동 904호 (송도동, 송도풍림아이원3단지아파트)

김영준

경기도 성남시 분당구 동판교로 122, 208동 502호 (백현동, 백현마을2단지아파트)

정구진

경기도 성남시 분당구 내정로166번길 42, 124동 2701호 (수내동, 파크타운삼익아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 10044962

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 (산업부)산업융합원천(정보통신)기술개발사업

연구과제명 (RCMS)실리콘 음극소재 활용을 위한 고분자 바인더 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 전자부품연구원

연구기간 2013.05.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

바인더, 및

상기 바인더와 물리적으로 결합하는 가교제를 포함하며,

상기 가교제는 폴리벤즈이미다졸, 구아니딘계 고분자, 폴리아닐린 고분자 및 폴리피리딘계 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 물질 및 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 제2 물질의 화합물을 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 2

제1항에서,

상기 바인더는 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스 및 알기네이트 중 적어도 어느 하나를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 3

삭제

청구항 4

제2항에서,

상기 바인더는 폴리아크릴산이며,

상기 제1 물질은 폴리벤즈이미다졸인 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 5

제2항에서,

상기 가교제는 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 10~30중량%를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더.

청구항 6

폴리에틸렌글리콜의 산화 반응을 통해 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산을 제조하는 단계,

상기 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산과 3,3'-디아미노벤지딘(3,3'-diaminobenzidine)의 축중합 반응을 통해 가교제를 제조하는 단계,

상기 가교제 및 바인더를 혼합하는 단계를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더의 제조 방법.

청구항 7

제6항에서,

상기 바인더는 폴리아크릴산인 실리콘 음극용 고분자 바인더의 제조 방법.

청구항 8

제7항에서,

상기 가교제는 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 10~30중량%를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실리콘은 자연에 많은 양이 존재하고, 이론 용량이 커 친환경, 고용량의 음극재로서 주목을 받고 있다. 하지만, 실리콘의 낮은 전기 전도성 및 전지 작동 중 큰 부피 변화와 이로 인한 급격한 용량 감소로 실용화에 어려움이 있다.

[0003] 이에 최근 실리콘 전극의 낮은 전기 전도성을 보완하기 위해 열분해법 등을 이용해 탄소와의 복합체를 만들거나, 전기 전도성 고분자 바인더를 이용하는 등의 방법이 연구되고 있다.

[0004] 하지만, 이러한 방법은 전기 전도성을 개선할 수는 있지만, 공정이 까다롭고 부피 변화 중 도전재의 탈리로 인해 수명 특성 개선에는 한계가 있어, 실리콘의 부피 팽창 억제에는 근본적인 해결책이 될 수 없기 때문에 최근 전극 내의 바인더에 대한 중요성이 부각되고 있다.

[0005] 바인더는 전극 내에서 각종 물질을 결합시키는 역할을 하는 소재로서, 실리콘의 부피 변화로 인한 물리적 스트레스가 가장 큰 소재이다. 따라서, 바인더 소재의 물성을 강화시켜 도전재의 탈리를 방지하고 실리콘 입자의 분쇄 및 고립을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있는 것으로 최근 보고된 바 있다.

[0006] 이에 바인더 소재에 극성 작용기의 도입으로 실리콘과의 접착력이 증대되어 실리콘 입자의 탈리 현상을 어느 정도 억제 가능해졌으나, 극성 고분자 역시 전지 작동 중의 부피 변화로 인한 바인더 소재의 열화를 막을 수 없어 장기적인 전지 성능에 대한 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 강한 결합력을 가지면서도 실리콘의 부피 변화에 따른 고분자의 열화를 방지할 수 있는 우수한 물리적 특성과 동시에 우수한 전기 화학적 특성을 함께 가질 수 있는 실리콘 음극용 바인더 소재의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 우수한 물리적 특성과 전기화학적 특성을 갖는 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 이러한 과제를 해결하기 위하여 본 발명의 일 실시예에 따르면, 바인더, 및 상기 바인더와 물리적으로 결합하는 가교제를 포함하며, 상기 가교제는 폴리벤즈이미다졸, 구아니딘계 고분자, 폴리아닐린 고분자 및 폴리피리딘계 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 물질 및 폴리에틸렌글리콜을 포함하는 제2 물질을 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제공한다.

[0010] 상기 바인더는 폴리아크릴산, 카르복시메틸셀룰로오스 및 알기네이트 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0011] 상기 가교제는 상기 제1 물질 및 상기 제2 물질의 화합물 형태일 수 있다.

[0012] 상기 바인더는 폴리아크릴산이며, 상기 제1 물질은 폴리벤즈이미다졸일 수 있다.

[0013] 상기 가교제는 상기 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 10~30중량%를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 폴리에틸렌글리콜의 산화 반응을 통해 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산을 제조하는 단계, 상기 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산과 3,3'-디아미노벤지딘(3,3'-diaminobenzidine)의 축중합 반응을 통해 가교제를 제조하는 단계, 상기 가교제 및 바인더를 혼합하는 단계를 포함하는 실리콘 음극용 고분자 바인더의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 이상과 같이 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법에 따르면, 실리콘 음극용 고분자 바인더의 물리적 특성이 우수하여 전극의 부피 변화를 억제할 수 있는 동시에, 우수한 전기화학적 특성을 가지는 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제 전구체의 FT-IR 분석 결과이다.
 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제 전구체의 NMR 분석 결과이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제의 NMR 분석 결과이다.
 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 IR spectrum 분석 결과이다.
 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 접착력 실험 이 후, 떼어낸 테이프의 표면의 광학 현미경으로 관찰한 사진이다.
 도 6는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 가역 용량을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 초기 쿨롱 효율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 율특성 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
 도 9a는 본 발명의 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 표면을 촬영한 SEM 사진이다.
 도 9b는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 표면을 촬영한 SEM 사진이다.
 도 10은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 단면을 촬영한 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0018] 달리 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용되는 모든 기술적 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 기술 분야의 숙련자에 의해 통상적으로 이해되는 바와 동일한 의미를 갖는다. 상충되는 경우, 정의를 포함하는 본 명세서가 우선할 것이다. 또한 본 명세서에서 설명되는 것과 유사하거나 동등한 방법 및 재료가 본 발명의 실시 또는 시험에 사용될 수 있지만, 적합한 방법 및 재료가 본 명세서에 기재된다.

[0019] 이하, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법에 대해서 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더는 바인더 및 바인더와 가역적인 산-염기 상호 작용을 통해 물리적으로 결합하는 가교제를 포함한다.

[0021] 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용될 수 있는 실리콘 음극은 실리콘(silicon) 및 실리콘-흑연(graphite) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지 않고 실리콘을 포함하는 다른 조성물로 제조될 수 있다. 즉, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더는 실리콘을 포함하는 음극에 사용될 수 있는 바인더를 의미한다.

[0022] 실리콘 음극용 고분자 바인더는 전극 활물질과 전기 도전재를 결합시키고, 전극 코팅층이 금속 집전체(current collector)와 잘 결합되어 있도록 할 수 있다. 이렇게 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가장 중요한 특성은 접착력이며, 과량의 유기계 전해액이 있는 환경이나 장시간의 전기화학적 사용 이 후에도 초기 접착력의 상당 수준

을 유지할 수 있어야 한다. 또한, 전극 제조를 위한 전극 슬러리(slurry)의 제조를 위해서는 용매에 대한 용해도도 적절히 높아야 하며, 과량의 전해액 환경에서 팽윤(swelling)되더라도 용해되지 않아야 하고, 전기화학적 산화, 환원의 환경에서도 분해되지 않을 것이 요구된다.

[0023] 특히, 실리콘 음극재의 경우 부피 변화가 심해서, 실리콘 음극용 고분자 바인더는 부피 변화를 효과적으로 억제할 수 있어야 하기 때문에 기계적 성질이 우수해야 한다. 하지만 고분자 바인더 소재의 항복점(yield strength)를 넘는 외부의 힘이 가해질 경우에는 구조의 영구적인 변형이 발생할 수 있고, 이는 소재의 열화로 이어질 수 있다.

[0024] 바인더 소재가 열화되면, 실리콘 입자의 부피 변화 과정 중 실리콘 입자가 집전체로부터 탈리될 뿐만 아니라 실리콘 입자의 분쇄와 함께 더 이상 실리콘 입자와 전도성 물질을 잡아주지 못하게 되며, 전기적으로 고립되는 입자가 발생하여 이러한 입자들이 전기화학적 반응에 참여하지 못하게 되어 전지 성능의 퇴화로 이어질 수 있다. 따라서, 실리콘 음극용 고분자 바인더는 기계적 성질뿐만 아니라 탄성력(elasticity) 역시 우수할 것이 요구된다.

[0025] 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더는 이러한 우수한 결합 특성과 부피 팽창에 견딜 수 있는 기계적 성질을 가지기 위한 바인더로서, 폴리아크릴산(poly(acrylic acid), PAA), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC) 및 알기네이트(alginate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 폴리아크릴산을 포함하는 것이 바람직하다.

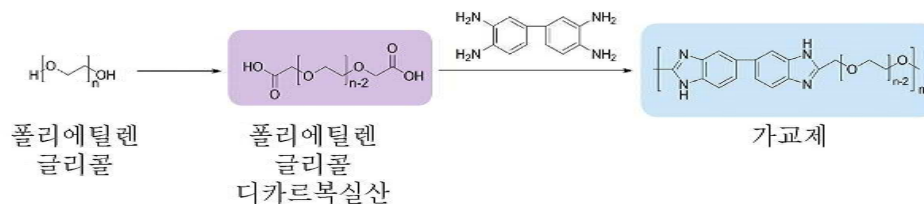
[0026] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더는 바인더와 정전기적 인력에 의해 물리적으로 결합하는 가교제를 더 포함한다.

[0027] 본 발명의 실시예에 따른 가교제는 폴리벤즈이미다졸(poly(benzimidazole)), 구아니딘계 고분자, 폴리아닐린 고분자 및 폴리피리딘계 고분자 중 적어도 어느 하나를 포함하는 제1 물질, 및 제1 물질에 추가로 이온 전도성을 부여하기 위한 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 포함하는 제2 물질을 포함할 수 있다.

[0028] 여기서, 가교제에 포함되는 제1 물질로는 폴리벤즈이미다졸(poly(benzimidazole))이 바람직하며, 이 때 가교제는 폴리벤즈이미다졸 및 폴리에틸렌글리콜의 축중합 반응을 통해 제조된 화합물일 수 있다.

[0029] 예를 들어, 본 발명의 실시예에 따른 가교제의 제1 물질이 폴리벤즈이미다졸, 제2 물질이 폴리에틸렌글리콜인 경우 하기 반응식 1의 과정을 통해 가교제가 생성될 수 있다.

[0030] [반응식 1]



[0031]

[0032] 실리콘 음극용 고분자 바인더는 바인더 및 가교제의 혼합 또는 화합을 통해 혼합물 또는 화합물의 형태로 제조될 수 있다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제는 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 10~30중량% 포함할 수 있다.

[0034] 이러한 함량 범위에서 실리콘 음극용 고분자 바인더의 접착력이 가장 우수하여 실리콘 탈리 방지 성능이 좋고, 우수한 쿨롱 효율, 가역 용량 및 충방전율(C-rate)을 가질 뿐만 아니라, 실리콘의 부피 변화를 가장 효과적으로 억제할 수 있기 때문이다.

[0035] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 제조예: 가교제의 합성

[0037] 폴리에틸렌글리콜의 산화 반응을 통해, 가교제의 전구체인 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산(poly(ethylene

glycol) dicarboxylic acid)를 생성하였다. 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산이 생성된 것을 확인하기 위해 FT-IR, $^1\text{H-NMR}$ 및 $^{13}\text{C-NMR}$ 을 통해 구조 분석을 수행하였으며, 분석 결과를 도 1 및 도 2에 나타내었다.

[0038] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제 전구체의 FT-IR 분석 결과이고, 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제 전구체의 NMR 분석 결과이다.

[0039] 먼저 도 1을 살펴보면, 폴리에틸렌글리콜의 산화 반응 이후, 1730cm^{-1} 에 카르보닐 스트레칭(carbonyl stretching)에 의한 피크(peak)가 생긴 것을 확인할 수 있었다. 또한, 도 2를 살펴보면, $^1\text{H-NMR}$ 에서 9.7ppm에서 카르복실산의 피크와 4.2ppm에서 α -수소(hydrogen)의 피크를 확인할 수 있고, $^{13}\text{C-NMR}$ 에서는 172ppm에서 카르보닐 그룹에 있는 탄소(carbon)와 62ppm에서 α -탄소(carbon)의 피크를 확인할 수 있어, 폴리에틸렌글리콜의 산화 반응이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.

[0040] 다음으로, 생성된 폴리에틸렌글리콜 디카르복실산과 3,3'-디아미노벤지딘(3,3'-diaminobenzidine)의 친핵성 아실 치환 반응에 의한 축중합 반응을 통해 폴리에틸렌글리콜과 폴리벤즈이미다졸을 포함하는 화합물인 가교제를 제조하였다.

[0041] 가교제가 생성된 것을 확인하기 위해 폴리에틸렌글리콜과 폴리벤즈이미다졸이 반응하여 형성된 화합물을 DMSO-d_6 용매 하에서 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 구조 분석을 수행하였으며, 분석 결과를 도 3에 나타내었다.

[0042] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 가교제의 NMR 분석 결과이다.

[0043] 도 3을 살펴보면, 6.7~7.7ppm에서 벤즈이미다졸에서 기인한 방향족 양성자(aromatic proton)의 피크와 4.7ppm에서 α -수소(hydrogen)의 피크를 확인할 수 있었으며, 3.7ppm에서 폴리에틸렌글리콜 구조 내의 양성자에서 기인한 숄더 피크(shoulder peak)를 확인할 수 있었다.

[0044] 또한, 폴리에틸렌글리콜 구조 내에 있는 수소의 피크를 명확히 확인하기 위해 CD_3OD (deuterated methanol) 용매 하에서 $^1\text{H-NMR}$ 을 이용하여 구조 분석을 수행하였으며, 용매의 피크와 구별되는 양성자 피크를 확인하여, 폴리에틸렌글리콜과 폴리벤즈이미다졸의 화합물을 포함하는 가교제가 생성된 것을 확인할 수 있었다.

[0045] 실시예 1: 실리콘 음극용 고분자 바인더를 이용한 전극의 제조

[0046] 상술한 가교제와 폴리아크릴산을 혼합하여 실리콘 음극용 고분자 바인더를 제조하였다. 이 때, 가교제는 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 10중량%를 포함하여 제조하였다.

[0047] 가교제와 폴리아크릴산 상호 간의 작용이 효과적으로 이루어진 것을 확인하기 위해 제조된 실리콘 음극용 고분자 바인더의 IR spectrum을 관찰하였으며, 이의 결과를 도 4에 나타내었다. 이 때, 비교를 위해 가교제의 IR spectrum과 폴리아크릴산의 IR spectrum도 각각 관찰하였다.

[0048] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 IR spectrum 분석 결과이다.

[0049] 도 4를 참고하면, 모든 고분자 스펙트럼이 1660cm^{-1} 근처에서 카르보닐 혹은 방향족 스트레칭(aromatic stretching)에 의한 피크를 확인할 수 있었다. 특히 가교제의 경우 1687cm^{-1} 에서 이미다졸의 C=N 진동(vibration)에 의한 숄더 피크를 확인할 수 있었는데, 폴리아크릴산과 가교제를 혼합한 이후에 염 형성에 따라 숄더 피크가 1710cm^{-1} 로 바뀐 것으로서, 폴리아크릴산과 가교제 간에 상호 작용이 이루어진 것을 알 수 있었다.

[0050] 이렇게 제조된 실리콘 음극용 고분자 바인더를 이용하여 전극을 제조하였다.

[0051] 실시예 2

[0052] 제조예에 따라 제조된 가교제를 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 20중량%를 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 전극을 제조하였다.

[0053] 실시예 3

[0054] 제조예에 따라 제조된 가교제를 실리콘 음극용 고분자 바인더 총 중량 대비 30중량%를 포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실리콘 음극용 고분자 바인더를 포함하는 전극을 제조하였다.

[0055] 비교예 1

[0056] 가교제를 포함하지 않고, 폴리아크릴산만을 실리콘 음극용 고분자 바인더로 이용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.

[0057] 실험예 1: 접착력 측정

[0058] 실시예 1 내지 실시예 3 및 비교예 1에 따라 제조된 전극을 이용하여, 실리콘 음극용 고분자 바인더의 접착력을 측정하기 위해 180도 박리 시험(180 degree peel test)을 수행하였으며, 이의 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

전극 종류	Force(N)
비교예 1	0.29
실시예 1	0.63
실시예 2	0.61
실시예 3	0.53

[0060] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더로 제조된 전극의 경우 접착력이 2배 이상 향상된 것을 확인할 수 있었다.

[0061] 다만, 가교제의 함량이 커질수록 접착력이 다소 감소하는 경향이 보이는데 이는 가교제의 함량이 커질수록 실질적인 바인더 역할을 하는 폴리아크릴산을 가릴 수 있고, 가교제가 덩어리로 뭉쳐질 수 있기 때문이다.

[0062] 또한, 접착력 측정 이 후 본 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 실리콘의 탈리 억제 성능을 확인하기 위해 떼어낸 테이프의 표면을 광학 현미경으로 관찰하였으며, 이를 도 5에 나타내었다.

[0063] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더의 접착력 실험 이 후, 떼어낸 테이프의 표면의 광학 현미경으로 관찰한 사진이다.

[0064] 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우 가장 많은 슬러리가 묻어 나와 빛이 거의 투과되지 않았으며, 실시예 1 내지 3의 경우 묻어 나온 슬러리 양이 적어 빛이 투과되는 것을 확인할 수 있었다.

[0065] 또한, 실시예 1 내지 3을 비교해보면 가교제의 함량이 커질수록 묻어 나온 슬러리의 양이 많아져 투과되는 빛의 양이 적어지는 것을 확인할 수 있어, 가교제의 함량이 커질수록 접착력이 다소 감소하는 경향과 일치하는 것을 알 수 있었다.

[0066] 실험예 2: 전지 성능 측정

[0067] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 전극을 이용하여 전지 성능 실험을 수행하였으며, 이의 결과를 도 6 및 도 7에 나타내었다.

[0068] 도 6는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 가역 용량을 측정한 결과를 나타낸 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 초기 쿨롱 효율을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0069] 도 6 및 도 7을 살펴보면, 비교예 1의 경우 82.8%의 초기 쿨롱 효율 및 200 사이클 이 후 1396mAhg⁻¹의 가역 용량을 확인할 수 있었지만, 실시예 1의 경우 82.8%의 초기 쿨롱 효율과 200 사이클 이 후 1735mAhg⁻¹의 가역 용량을 가지고, 실시예 2의 경우 84.1%의 초기 쿨롱 효율과 200 사이클 이 후 1686mAhg⁻¹가역 용량을 가지며, 실시예 3의 경우 85.4%의 초기 쿨롱 효율과 200 사이클 이 후 1429mAhg⁻¹의 가역 용량을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

[0070] 실험예 3: 율특성 측정

[0071] 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에 따른 전극이 고율에서도 우수한 성능이 발현될 수 있는지 확인하기 위해 율특성(rate capability) 실험을 진행하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

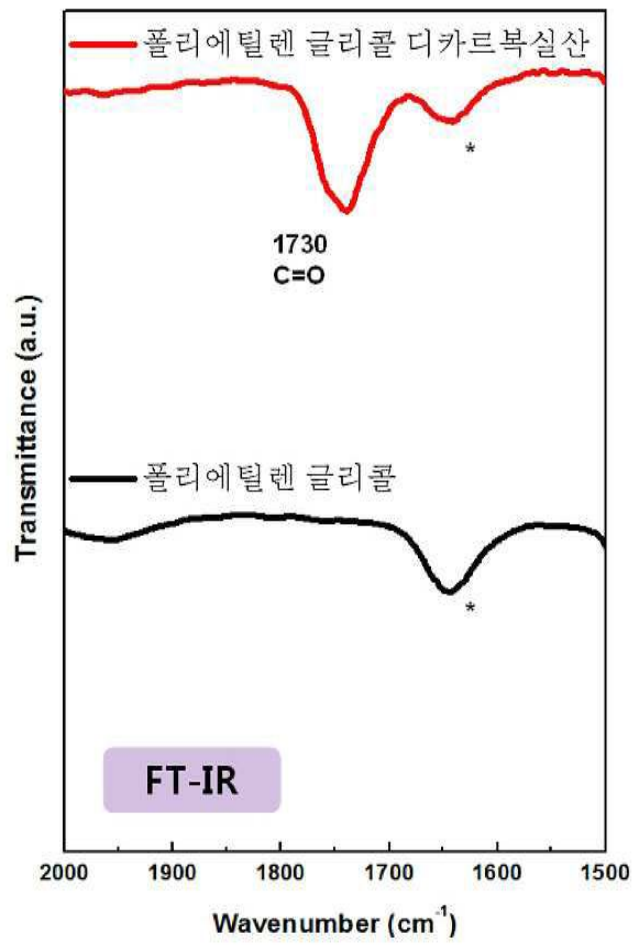
[0072] 도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더를 적용한 전극의 율특성 측정 결과를

나타낸 그래프이다.

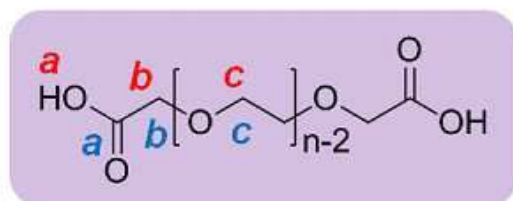
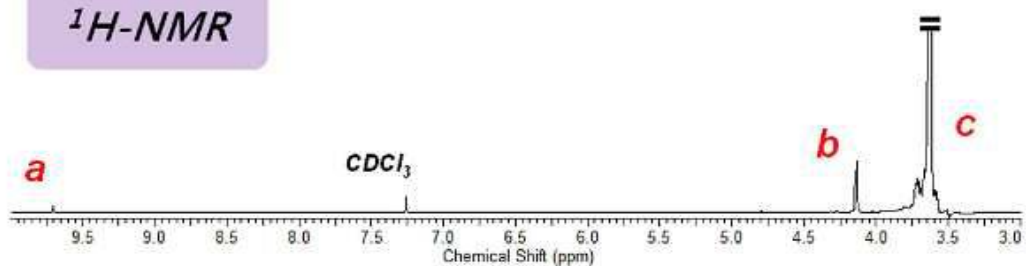
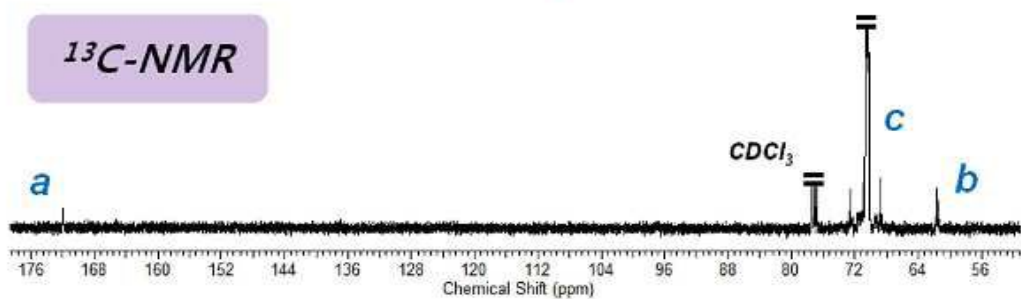
- [0073] 도 8에 나타난 바와 같이, 저율인 0.1C에서는 C-rate(current rate)에 따른 비용량(specific capacity)이 실시예 1에 따른 전극이 가장 높은 수치를 나타내었으며, 비교예 1의 경우 가장 낮은 수치를 나타내었다.
- [0074] 하지만 고율인 20C에서는, 비교예 1의 경우 1570mAhg⁻¹의 용량을 가져 0.1C용량의 68%를 발현한 반면, 실시예 1의 경우 20C에서 0.1C용량의 72%를, 실시예 2의 경우 20C에서 0.1C용량의 78%를, 실시예 3의 경우 20C에서 0.1C용량의 81%를 발현하여 고율에서의 율특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.
- [0075] 실험예 4: 전극 표면의 형태 분석
- [0076] 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전극의 사이클에 따른 전극 표면 및 전극의 단면의 형태를 SEM을 이용하여 확인하였으며, 이를 도 9a 및 도 9b에 각각 나타내었다.
- [0077] 도 9a는 본 발명의 비교예 1에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 표면을, 도 9b는 본 발명의 실시예 1에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 표면을 촬영한 SEM 사진이다.
- [0078] 도 9a 및 도 9b에서 (a)는 사이클 전 SEM 사진, (b)는 1 사이클 후 SEM 사진, (c)는 50 사이클 후 SEM 사진이다.
- [0079] 도 9a 및 도 9b를 참고하면, 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전극 모두 1 사이클 전 후에는 전극 표면 형태에 큰 차이를 보이지 않았다. 50 사이클 이 후에는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface, SEI)층 형성에 따라 전극 표면이 평탄화되어 실리콘과 같은 전극 구성 물질의 알갱이 형태가 관찰되지 않았다.
- [0080] 여기서, 도 9a에 나타난 비교예 1에 따른 전극 표면의 경우 50 사이클 이 후 큰 균열이 생겼으며, 균열점을 기준으로 각각의 덩어리가 완전히 고립된 형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 도 9b에 나타난 실시예 1에 따른 전극 표면의 경우 50 사이클 이 후에도 상대적으로 작은 균열이 다수 생기긴 했지만 각 덩어리들이 완전히 고립되지 않고 서로 연결되어 있는 것을 확인할 수 있었다.
- [0081] 실험예 5: 전극 단면의 형태 분석
- [0082] 비교예 1 및 실시예 1에 따른 전극의 사이클에 따른 전극 표면 및 전극의 단면의 형태를 SEM을 이용하여 확인하였으며, 이를 도 10에 나타내었다.
- [0083] 도 10은 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더가 적용된 전극의 사이클에 따른 단면을 촬영한 SEM 사진이다.
- [0084] 도 10에 나타난 바와 같이, 사이클 전의 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전극은 서로 비슷한 두께를 가지고 있었지만, 비교예 1의 전극은 1 사이클 이 후 급격히 팽창하여, 50 사이클 이 후에는 3배 가까이 팽창한 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해 실시예 1의 전극은 50 사이클 이 후에도 비교예 1의 전극 대비 부피 팽창이 두 배 이상 억제된 것을 확인할 수 있었다.
- [0085] 이상과 같이 본 발명의 실시예에 따른 실리콘 음극용 고분자 바인더 및 이의 제조 방법에 따르면, 실리콘 음극용 고분자 바인더의 물리적 특성이 우수하여 전극의 부피 변화를 억제할 수 있는 동시에, 우수한 전기화학적 특성을 가지는 전극을 제공할 수 있다.
- [0086] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

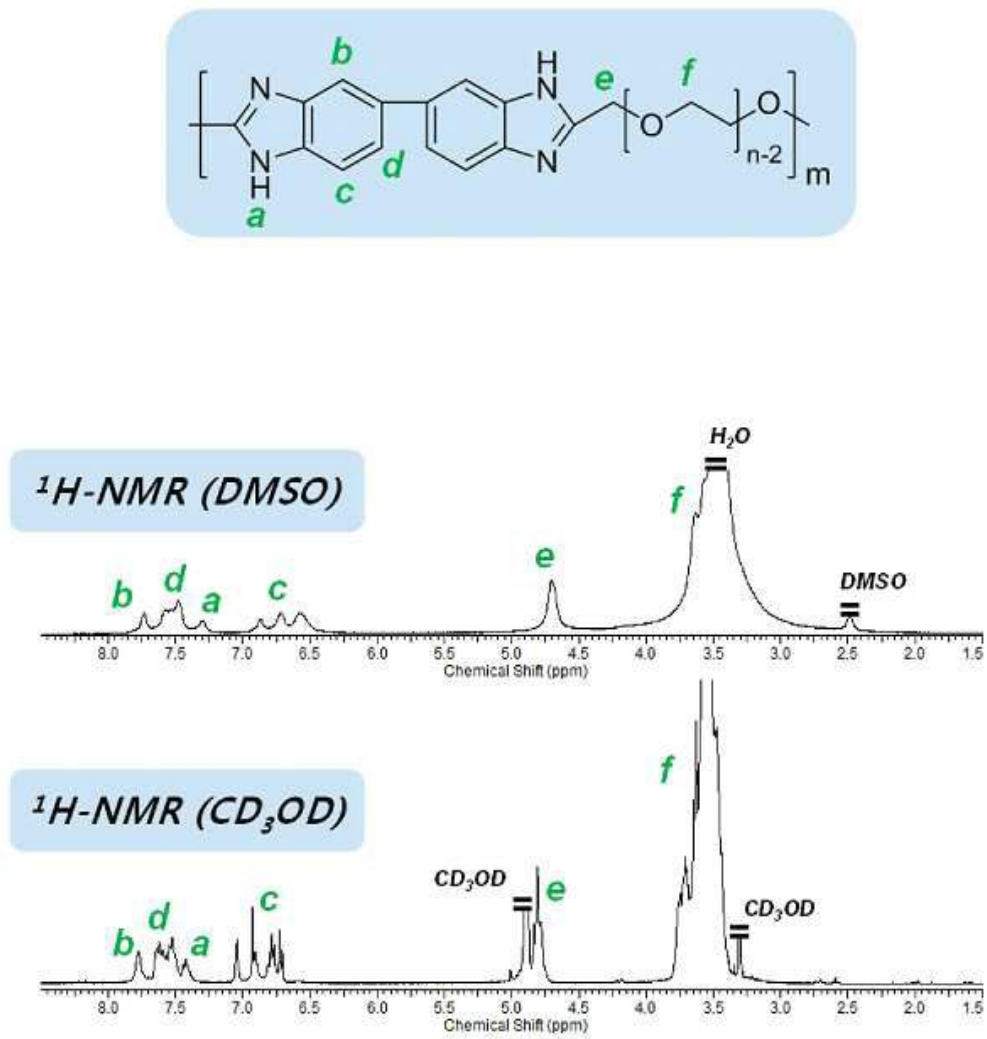
도면1



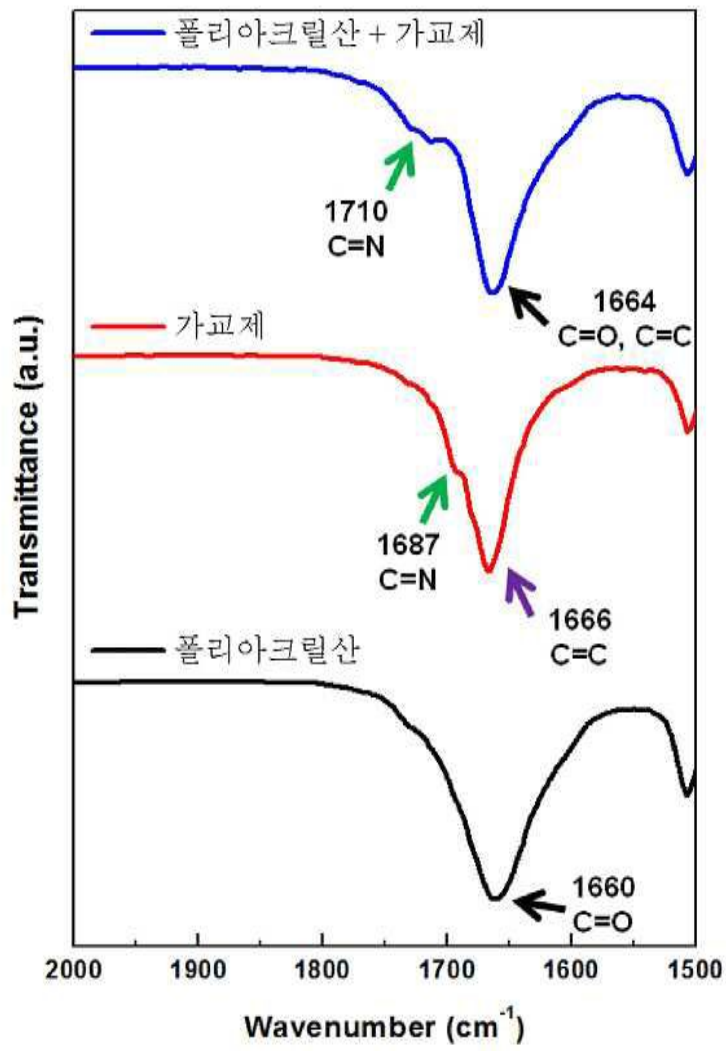
도면2

 $^1\text{H-NMR}$  $^{13}\text{C-NMR}$ 

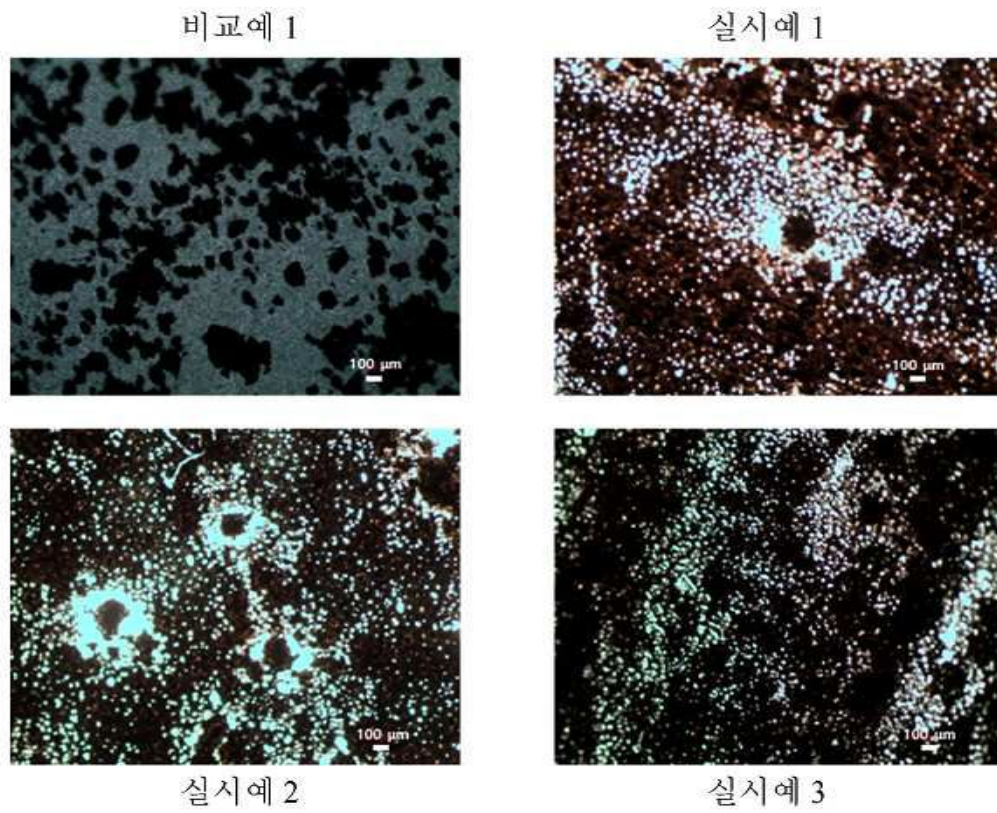
도면3



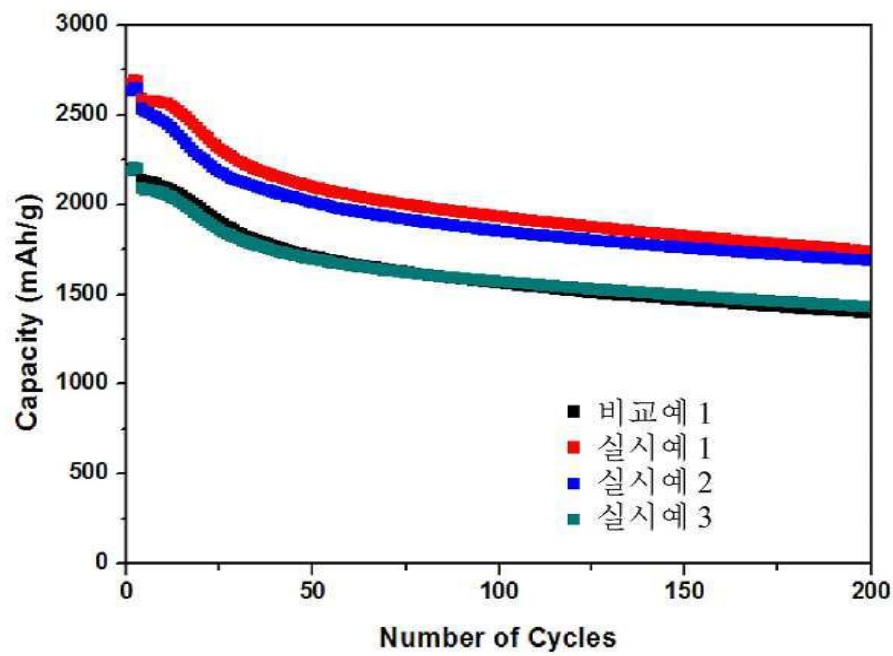
도면4



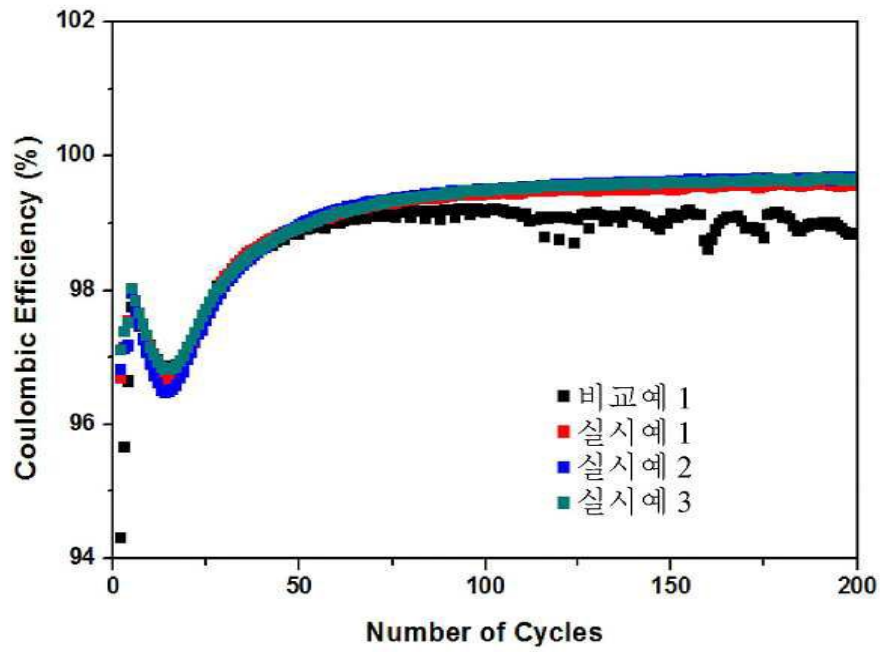
도면5



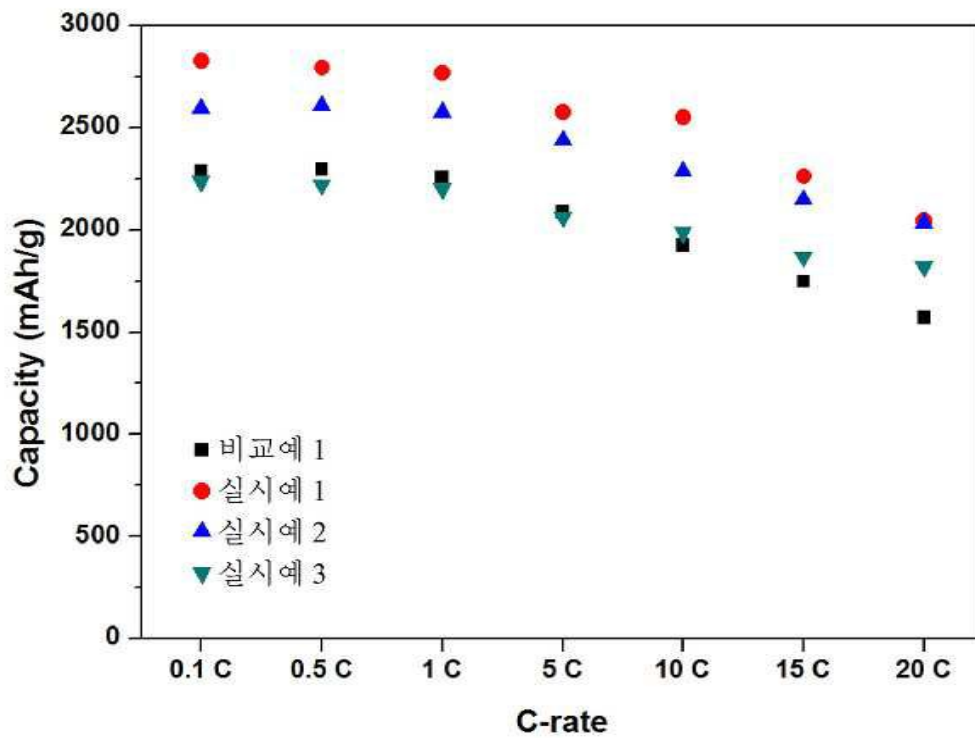
도면6



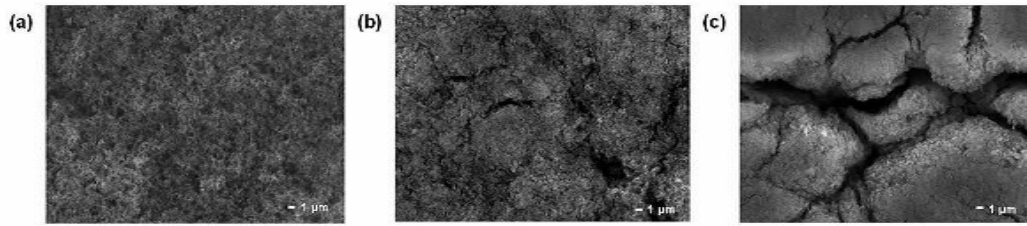
도면7



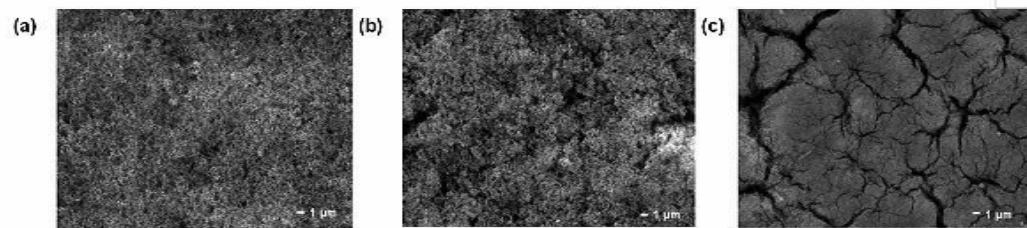
도면8



도면9a



도면9b



도면10

