(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0000063
(43) 공개일자 2015년01월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0071766
(22) 출원일자 2013년06월21일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
김병수
울산 울주군 범서읍 대리2길 48, 101동 802호 (구영푸르지오1단지아파트)
이규태
울산 울주군 범서읍 구영로 75-25, 106동 1303호 (동문굿모닝힐)
(74) 대리인
제일특허법인

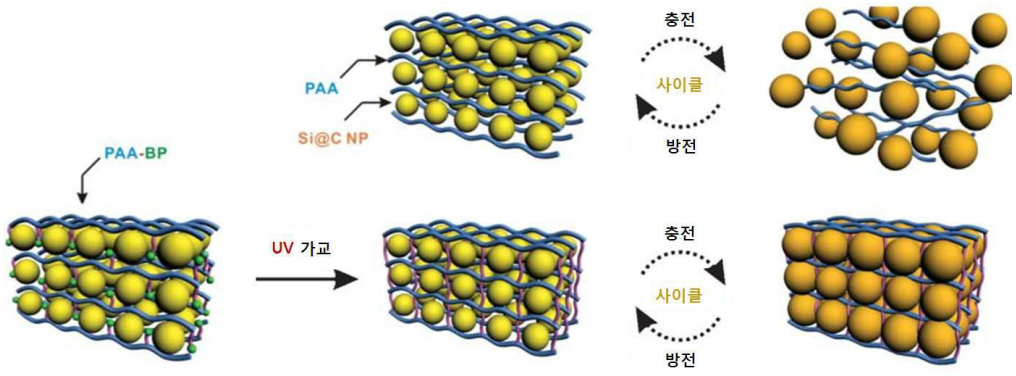
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **실리콘 음극용 광가교성의 폴리아크릴산 바인더 개발**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이온 전지의 실리콘계 음극용 바인더로서 사용될 수 있는 광반응성 고분자에 관한 것으로서, 광반응성 벤조페논으로 치환된 신규한 광가교성의 폴리아크릴산 고분자는 UV 조사를 통해 벤조페논 잔기와 PAA 주쇄 간에 3차원적 C-C 결합 네트워크를 형성하여 비가역적인 가교 구조를 형성함으로써, 리튬치환 이후에도 미미한 부피 팽창을 나타내며 우수한 사이클 성능을 나타낸다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

광반응성 잔기를 포함하는 폴리아크릴산 고분자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 광반응성 잔기가 벤조페논계 화합물로부터 유도된 잔기인 것을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 고분자.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리아크릴산 고분자가 UV 조사를 통해 가교된 것임을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 고분자.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 광반응성 잔기가 상기 폴리아크릴산 고분자의 주쇄와 3차원적 C-C 결합 네트워크를 형성하는 것을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 고분자.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 광반응성 잔기가 상기 폴리아크릴산 고분자의 주쇄에 대해 16% 이하의 치환도로 포함되는 것을 특징으로 하는, 폴리아크릴산 고분자.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리아크릴산 고분자를 포함하는, 전극용 바인더.

청구항 7

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리아크릴산 고분자를 바인더로서 포함하는, 전극.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전극이

상기 폴리아크릴산 고분자의 주쇄 및 광반응성 잔기 간에 형성된 3차원적 C-C 결합 네트워크; 및

상기 3차원적 C-C 결합 네트워크 내에 포함된 활물질 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극.

청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항의 폴리아크릴산 고분자를 전극용 바인더로서 포함하는, 리튬 이온 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지의 실리콘계 음극용 바인더로서 사용될 수 있는 광반응성 고분자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지(lithium ion battery, LIB)는 에너지 위기시대에 가장 유망한 에너지 저장 장치의 하나로서 주목받아 왔다. 미래의 휴대용 전자제품, 전기자동차 및 에너지 급전망(energy utility grid)을 작동시키는데에 사용될 수 있는 LIB의 잠재성은, 신규한 물질 및 시스템의 개발을 유발하여 LIB의 에너지 밀도와 사이클 수명을 향상시켰다.[1-4] 이 중 실리콘(Si)은 약 4200 mA h g^{-1}의 우수한 이론적 비용량(specific capacity)을 가지며, 이는 종래의 그라파이트 음극의 비캐패시티보다 한 자릿수 더 높은 값이므로, 최근 차세대 음극 물질로서 더욱 관심 받고 있다.[5-8] 이러한 유리한 특징에도 불구하고, 실리콘계 음극(anode)은 리튬치환-탈리튬화(lithiation-delithiation) 반응 동안 큰 부피 변화(약 300%)를 갖는 심각한 문제를 나타낼 뿐 아니라 리튬치환된 실리콘의 불안정성 문제로 여전히 상업화되지 못하였다. 특히, 부피 변화는 높은 응력과 분쇄를 야기하여 결국에는 전극의 전기적 접촉을 차단함으로써, 전극 불량 및 사이클 수명 감소를 초래한다.[9,10] 따라서, 상술한 문제들을 해결하여 실리콘계 음극 물질의 전기화학적 성능을 향상시키려는 많은 노력이 수행되었다.[11-14] 일례로, 부피 변화의 문제를 해결하고 사이클 성능을 향상시키기 위한 나노입자[19,20], 나노튜브[21], 나노와이어[22] 및 박막[23]과 같은 다양한 형태를 갖는 나노구조화된 Si 음극 물질들이 광범위하게 개발되어 왔다. 이들 나노구조화된 Si 음극은 부피 변화를 줄일 수 있고 Li^+ 이온의 확산경로를 단축시킴으로써 운동거동을 향상시킬 수 있다.

[0003] 실리콘계 음극의 전기화학적 성능에 있어서 상당한 개선이 이루어지긴 했지만, 전지 음극의 비활성 성분이면서도 매우 중요한 성분인 고분자 바인더의 개발에 대해서는 비교적 관심이 적었다. 그러나 최근의 연구에 의하면, 강한 고분자 바인더가 충방전 사이클 동안 실리콘 음극의 기계적 균열을 방지함으로써 전지의 전기화학적 성능을 조절하는데에 중요한 역할을 수행한다는 것이 입증되었다.[24-33] 일례로서, 유신(Yushin)과 동료들은 최근 새로운 형태의 바인더인 알긴산나트륨(갈조류로부터 추출된 고모듈러스 천연 폴리사카라이드)을 사용하여 폴리비닐리덴플루오라이드)(PVDF), 폴리아크릴산(PAA) 및 카복시메틸셀룰로오즈(CMC)와 같은 종래 고분자 바인더에 비해 상당히 안정한 전지 음극을 제조하였다.[29] 이들은 바인더의 카복실산기와 실리콘 입자들을 뒤덮는 SiO_2의 가수분해된 얇은 표면 간의 강한 상호반응이 상기 음극의 분해를 억제한다고 제안하였다. 또 다른 예로서, 최(Choi)와 동료들은 열적으로 가교된 PAA-CMC 바인더가 3차원적으로 상호연결된 네트워크의 우수한 기계적 특성에 기인하여 실리콘 음극의 사이클 성능을 향상시킴을 보여주었다.[32] 또 다른 보고를 통해, 코노(Konno)와 동료들은 상기 PAA 바인더가 PAA 고분자 층들에 있는 물리적 화학적으로 가교된 구조체들에 기인하여 SiO계 음극의 큰 부피 팽창을 수용하는 데에 효과적임을 연구하였다.[33] 그러나, 이러한 PAA 바인더는 가교된 구조체를 만드는 데에 도움을 주긴 하지만, 카복실산기가 습도와 온도와 같은 환경적 변화에 민감하기 때문에 이들간의 화학적 상호반응이 여전히 가역적인 문제가 있다.[34] 따라서, PAA 바인더의 가역적인 화학적인 탈가교 반응이 전지를 가공하는 동안 일어날 수 있고, 이는 결국 충방전 사이클 동안 실리콘 음극의 빠른 분해와 전지 임피던스의 증가를 가져오게 된다. 그러나 이제까지의 고분자 바인더에 대한 대다수 연구는, 고분자 바인더 상에 새로운 관능기를 도입하지 않고 종래의 고분자들을 사용하는 것에 국한되었다.

[0004] 이에, 본 발명자들은 실리콘계 음극용 바인더로서 광가교성 벤조페논으로 관능화된 PAA 고분자(PAA-BP)를 합성

하고 UV 조사를 통해 벤조페논 잔기를 비가역적 가교반응시킬 경우 실리콘 음극이 우수한 사이클 성능(약 1600 mA h g^{-1}의 가역적 용량을 가지고 100 사이클에 걸쳐 용량이 미미하게 감소)을 나타냄을 발견함으로써(도 1 참조), 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005]

(비특허문헌 0001) J. M. Tarascon andM. Armand, Nature, 2001, 414, 359-367.

(비특허문헌 0002) P. G. Bruce, B. Scrosati and J.-M. Tarascon, Angew. Chem., Int. Ed., 2008, 47, 2930-2946.

(비특허문헌 0003) F. Y. Cheng, J. Liang, Z. L. Tao and J. Chen, Adv. Mater., 2011, 23, 1695-1715.

(비특허문헌 0004) B. Dunn, H. Kamath and J. M. Tarascon, Science, 2011, 334, 928-935.

(비특허문헌 0005) M. N. Obrovac and L. J. Krause, J. Electrochem. Soc., 2007, 154, A103-A108.

(비특허문헌 0006) S. D. Beattie, D. Larcher, M. Morcrette, B. Simon and J. M. Tarascon, J. Electrochem. Soc., 2008, 155, A158-A163.

(비특허문헌 0007) R. Chandrasekaran, A. Magasinski, G. Yushin and T. F. Fuller, J. Electrochem. Soc., 2010, 157, A1139-A1151.

(비특허문헌 0008) J. R. Szczech and S. Jin, Energy Environ. Sci., 2011, 4, 56-72.

(비특허문헌 0009) L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause and J. R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett., 2001, 4, A137-A140.

(비특허문헌 0010) J. H. Ryu, J. W. Kim, Y. E. Sung and S.M. Oh, Electrochem. Solid-State Lett., 2004, 7, A306-A309.

(비특허문헌 0011) B. Hertzberg, A. Alexeev and G. Yushin, J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 8548-8549.

(비특허문헌 0012) Y. S. Hu, P. Adelhelm, B. M. Smarsly and J. Maier, ChemSusChem, 2010, 3, 231-235.

(비특허문헌 0013) N. Liu, H. Wu, M. T. McDowell, Y. Yao, C. Wang and Y. Cui, Nano Lett., 2012, 12, 3315-3321.

(비특허문헌 0014) Y. Park, N.-S. Choi, S. Park, S. H. Woo, S. Sim, B. Y. Jang, S. M. Oh, S. Park, J. Cho and K. T. Lee, Adv. Energy Mater., 2012, 3, 206-212.

(비특허문헌 0015) J. Graetz, C. C. Ahn, R. Yazami and B. Fultz, Electrochem. Solid-State Lett., 2003, 6, A194-A197.

(비특허문헌 0016) A. Magasinski, P. Dixon, B. Hertzberg, A. Kvit, J. Ayala and G. Yushin, Nat. Mater., 2010, 9, 353-358.

(비특허문헌 0017) F. F. Cao, J.W. Deng, S. Xin, H. X. Ji, O. G. Schmidt, L. J.Wan and Y. G. Guo, Adv. Mater., 2011, 23, 4415-4420.

(비특허문헌 0018) K. T. Lee and J. Cho, Nano Today, 2011, 6, 28-41.

(비특허문헌 0019) H. Kim, M. Seo, M.-H. Park and J. Cho, Angew. Chem., Int. Ed., 2010, 49, 2146-2149.

(비특허문헌 0020) H.Wu, G. Y. Zheng, N. A. Liu, T. J. Carney, Y. Yang and Y. Cui, Nano Lett., 2012, 12, 904-909.

(비특허문헌 0021) H.Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu and Y. Cui, Nat. Nanotechnol., 2012, 7, 310-315.

(비특허문헌 0022) A. M. Chockla, J. T. Harris, V. A. Akhavan, T. D. Bogart, V. C. Holmberg, C.

Steinhagen, C. B. Mullins, K. J. Stevenson and B. A. Korgel, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 20914-20921.

(비특허문헌 0023) P. R. Abel, Y. M. Lin, H. Celio, A. Heller and C. B.Mullins, ACS Nano, 2012, 6, 2506-2516.

(비특허문헌 0024) J. Li, R. B. Lewis and J. R. Dahn, Electrochem. Solid-State Lett., 2007, 10, A17-A20.

(비특허문헌 0025) N. S. Choi, K. H. Yew, W. U. Choi and S. S. Kim, J. Power Sources, 2008, 177, 590-594.

(비특허문헌 0026) N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wohrle, C. Wurm and M. Winter, Electrochem. Solid-State Lett., 2008, 11, A76-A80.

(비특허문헌 0027) J. Li, L. Christensen, M. N. Obrovac, K. C. Hewitt and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 2008, 155, A234-A238.

(비특허문헌 0028) A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov and G. Yushin, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2010, 2, 3004-3010.

(비특허문헌 0029) I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, Science, 2011, 333, 75-79.

(비특허문헌 0030) G. Liu, S. D. Xun, N. Vukmirovic, X. Y. Song, P. Olalde-Velasco, H. H. Zheng, V. S. Battaglia, L. W. Wang and W. L. Yang, Adv. Mater., 2011, 23, 4679-4683.

(비특허문헌 0031) S. Komaba, N. Yabuuchi, T. Ozeki, Z. J. Han, K. Shimomura, H. Yui, Y. Katayama and T. Miura, J. Phys. Chem. C, 2012, 116, 1380-1389.

(비특허문헌 0032) B. Koo,H. Kim, Y. Cho, K. T. Lee, N. S. Choi and J. Cho, Angew. Chem., Int. Ed., 2012, 51, 8762-8767.

(비특허문헌 0033) S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui and K. Konno, J. Phys. Chem. C, 2011, 115, 13487-13495.

(비특허문헌 0034) S. Y. Yang and M. F. Rubner, J. Am. Chem. Soc., 2002, 124, 2100-2101.

(비특허문헌 0035) M. K. Park, S. X. Deng and R. C. Advincula, J. Am. Chem. Soc., 2004, 126, 13723-13731.

(비특허문헌 0036) A. M. Lehaf, M. D. Moussallem and J. B. Schlenoff, Langmuir, 2011, 27, 4756-4763.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 환경 변화에도 부피 변화가 적고 기계적 성능이 우수한 리튬 이온 전지의 실리콘계 음극용 바인더를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적에 따라, 본 발명은 광반응성 벤조페논으로 치환된 신규한 광가교성의 폴리아크릴산(PAA-BP) 고분자를 제공한다. 상기 PAA-BP 바인더는 UV 조사를 통해 벤조페논 잔기와 PAA 주쇄 간에 3차원적 C-C 결합 네트워크를 형성하여, PAA-BP 바인더가 비가역적인 가교 구조를 형성한다. 상기 광가교된 PAA-BP 바인더는 종래의 바인더에 비해 리튬치환 이후에도 38% 정도의 미미한 부피 팽창만을 나타내며, 100 사이클 이후에도 Si 음극이 약 1600 mA h g^{-1}의 높은 가역 용량을 가지는 등의 우수한 사이클 성능을 나타낸다. 광가교된 PAA-BP 바인더의 우수한 기계적 성능은 나노 압입 및 팽윤 측정을 통해 확인할 수 있다.

발명의 효과

[0008] 상기 PAA-BP 바인더는 UV 조사에 의한 비가역적인 가교를 통하여 Si계 전극의 부피 팽창을 수용할 수 있다. 즉, UV 조사가 이루어지지 않은 비가교 PAA-BP 바인더는 전극의 변형이 커서 불안정한 사이클 안정성을 가지는 반면, UV 조사에 의해 비가역적으로 가교된 PAA-BP 바인더는 1600 $mAhg^{-1}$의 높은 가역 용량과 함께 전기화학적 성능의 향상을 나타내었다. 이에 따라, 관능화된 고분자 바인더에 대한 본 발명은 차세대 리튬 이온 전지의 개발에 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 충방전 사이클 동안 실리콘 음극(anode)의 부피 팽창을 수용하는 PAA-BP 바인더의 비가역적 가교 구조를 나타내는 모식도이다.

도 2에서, (a)는 관능화된 PAA-BP 바인더를 합성하는 방법을 나타낸다. (b)는 PAA-BP의 ^{1}H NMR(DMSO-d_6) 스펙트럼 및 대응하는 피크를 나타낸다. BP 관능화도는 3.7%로 계산되었다.

도 3에서, (a)는 PAA-BP 바인더가 가교되는 메카니즘을 나타낸다. (b)는 UV 조사 시간 변화에 따른 PAA-BP 바인더의 UV-vis 스펙트럼이고, 삽입 이미지는 UV 조사시 294 nm에서 BP 잔기의 흡광도의 감소를 나타낸다. (c)는 30분간 UV 조사한 이후와 이전의 PAA-BP 바인더의 FT-IR 스펙트럼으로서, 특징적인 BP 피크(방향족 고리 C=C: 1600 cm^{-1} 및 카보닐기 C=O: 1641 cm^{-1})가 UV 조사시에 감소하였다. 상기 IR 측정에서, 16.7% BP로 치환된 PAA를 사용하여 PAA-BP의 피크를 명확하게 측정하였다.

도 4에서, (a)는 UV 조사 하에서의 비가교 PAA-BP 전극(원 표시) 및 가교된 PAA-BP 전극(삼각형 표시)의 사이클 성능 평가 결과이다. (b) 및 (c)는 각각 가교된 PAA-BP 전극 및 비가교 PAA-BP 전극의 전압 프로파일을 다양한 사이클 수에 따라 나타낸 것이다. (d)는 가교된 PAA-BP 전극 및 비가교 PAA-BP 전극의 율속 특성(rate performance)을 서로 다른 전류율(current rate)에서 측정한 결과이다. 상기 사이클 성능 및 율속 특성 평가는 Li/Li^{+}에 대하여 각각 0-2 V 및 0-3 V의 전압 범위의 전기화학적 조건에서 수행되었다.

도 5에서, (a)는 리튬치환반응, 탈리튬반응 및 60 사이클 후의 PAA-BP 전극 두께의 *ex situ* 측정 결과를 나타낸다. 삽입 이미지는 60 사이클 후의 비가교 PAA-BP 전극 이미지(좌) 및 가교된 전극 이미지(우)로서, 비가교 PAA-BP 전극의 분해를 보여준다. 60 사이클 후의 비가교 PAA-BP 전극의 경우 잔류 필름의 두께로 측정하였다. (b) 및 (c)는 60 사이클 후의 비가교 PAA-BP 전극 및 가교된 PAA-BP 전극의 SEM 이미지를 각각 나타낸다. 상기 SEM 이미지에서 화살표는 전극 두께를 나타내고, 이로부터 시료들 간에 확실한 차이가 있음을 알 수 있다.

도 6에서, (a) 및 (b)는 비가교 및 가교된 PAA-BA 전극의 기계적 특성인 경도 및 탄성률을 나노압입(nanoindentation)에 의해 측정한 결과이다. (c)는 비가교 및 가교된 PAA-BA 바인더를 디에틸 카보네이트(DEC) 용액에서 팽윤시험(swelling)한 결과이다. 가교된 PAA-BA 바인더는 비가교 PAA-BA에 비해 변화가 적었고, 결과적으로 비양성자성 전해액 용액에서의 젖음에 있어 안정적인 기계적 특성을 나타낸다.

도 7에서, (a) 및 (b)는 각각 가역적 열가교 및 비가역적 광가교된 PAA-BP 바인더의 FT-IR 스펙트럼이다. (a)를 보면 가습 조건에서 1760 및 1800 cm^{-1}(회색으로 표시된 영역)에 해당하는 무수물 피크가 사라졌으므로 가역적 가교가 발생하였음을 알 수 있다. 반면, (b)를 보면 이 부분에 아무런 변화가 보이지 않으므로 비가역적 가교에 의해 환경 변화를 견뎌내었음을 알 수 있다. 상기 PAA-BP 필름은 150℃의 진공 조건에서 2시간 동안 건조된 뒤, 상대습도 80%의 가습 챔버 내에서 2시간 동안 처리되었다.

도 8에서, (a) 및 (b)는 카본 코팅된 실리콘 활물질의 XRD 패턴 및 TEM 이미지를 각각 나타낸 것이다.

도 9는 비가교 및 가교된 PAA-BP 하중과 압입 깊이와의 관계를 나노압입에 의해 측정한 결과의 일례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0011] **실시예**

[0012] **재료**

[0013] 폴리(아크릴산)(M_w 50,000 g mol^{-1})은 폴리사이언스사(Polysciences)로부터 구입하였고, *N,N′*-디메틸포름아마이드(DMF), 4-하이드록시벤조페논, 6-브로모-1-헥산올, *N,N′*-(디메틸아미노)피리딘 및 1-[3-(디메틸아미노)프로필]-3-에틸카보디이미드 메티오다이드는 시그마-알드리치사(Sigma-Aldrich)로부터 구입하였다. 실리콘 분말에 추가의 전도성을 부여하기 위해 카본 코팅 공정을 사용하였다. 카본 코팅된 Si 나노입자를 합성하기 위해, Si 나노분말(<100 nm, 0.4 g, Aldrich)을 막자사발(mortar)을 이용하여 프탈로시아닌(0.1 g, Aldrich)과 혼합한 다음, 혼합물을 900℃에서 2시간동안 아르곤 분위기 하에서 가열하였다. 이 카본 코팅된 실리콘 분말을 바인더 성능을 평가하기 위한 활물질로서 사용하였다.

[0014] **4-(6-하이드록시헥실옥시)벤조페논의 합성**

[0015] 4-하이드록시벤조페논(2.01 g, 10 mmol) 및 K_2CO_3(2.07 g, 15 mmol)을 20 ml의 DMF에 용해시키고, 이 용액을 100℃에서 30분간 교반하였다. 이 용액에, 10 ml의 DMF에 용해된 6-브로모-1-헥산올(1.99 g, 11 mmol)을 적가하고, 최종 용액 혼합물을 100℃에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 감압 하에 용매를 증발시켰다. 과량의 물을 용액에 가하여 백색 분말을 침전시키고, 이 생성물을 건조시켰다. 이 생성물을 에탄올에서 재결정하였다.

[0016] **광가교성 벤조페논으로 치환된 PAA (PAA-BP)의 합성**

[0017] 폴리(아크릴산)(1.0 g, 14 mmol), *N,N′*-(디메틸아미노)피리딘(DMAP) (0.34 g, 2.8 mmol) 및 4-(6-하이드록시헥실옥시)벤조페논 (0.84 g, 2.8 mmol)을 50 ml의 DMF에 0℃에서 용해시켰다. 1-[3-(디메틸아미노)프로필]-3-에틸카보디이미드 메티오다이드(EDC) (1.67 g, 5.6 mmol)를 상기 용액에 가하였다. 30분 후, 혼합물을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다. 그 다음, 혼합물을 아세톤에 적가하여 침전을 형성시켰다. 고체 생성물을 아세톤으로 2회 세척하였다. 이를 pH 3으로 조절된 탈이온수에서 3일간 투석하여 잔류 부산물을 제거함으로써 순수한 생성물을 수득하였다. ^{1}H NMR 스펙트럼을 분석한 결과 치환도는 약 3.7%로 결정되었다.

[0018] **카본 코팅된 Si 나노입자의 합성**

[0019] Si 나노분말(<100 nm, 0.4 g, Aldrich)을 막자사발을 이용하여 프탈로시아닌(0.1 g, Aldrich)과 혼합한 다음, 혼합물을 900℃에서 2 시간동안 아르곤 하에서 가열하였다. 이 카본 코팅된 실리콘 분말을 바인더 성능을 평가하기 위한 활물질로서 사용하였다.

[0020] **전기화학적 특성 분석**

[0021] 리튬(Li) 금속 호일이 상대 전극(counter electrode)으로 사용되는 2전극 2016 코인-타입 반쪽전지(two-electrode 2016 coin-type half cell)를 이용하여 0.0-2.0 V *vs.* Li/Li^+의 전위창(potential window)에서 정전류식 충방전 사이클링(galvanostatic charge and discharge cycling)(WonATech WBCS 3000 battery measurement system)을 수행하였다. Si 활물질, 카본 블랙(Super P), 및 PAA-BP 바인더를 8 : 1 : 2 중량비로 혼합하여 전극을 제작하였다. 최초 리튬 삽입 및 추출 용량을 100 mA g^{-1} 전류밀도에서 측정하였고, 반쪽전지의 사이클 성능을 30℃의 200 mA g^{-1} 전류밀도에서 관찰하였다. 반쪽전지의 율속 특성(rate performance)을 조사하기 위해, 리튬 탈삽입(deinsertion) 용량을 30℃의 0.2-20 A g^{-1} 전류밀도에서 측정하였다. 전해질은 1.3 M $LiPF_6$를 5중량% 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC, Soulbrain Co. Ltd.)가 첨가된 에틸렌 카보네이트(EC)와 디에

틸 카보네이트(DEC)의 혼합물(30 : 70, v/v)에 용해시켜 제조하였다. 미세다공성 폴리에틸렌 필름을 분리막(separator)으로 사용하였다. 1 ppm 미만의 산소 및 수분 존재 하에 아르곤-충진된 글로브 박스 내에서 전지들을 조립하였다. 충방전 사이클 후, 글로브 박스 내에서 전지를 조심스럽게 개방하여 전극을 회수하고, 이어서 전극을 DMC 내에서 세척하여 잔류하는 $LiPF_6$계 전해질을 제거하고, 실온에서 건조시켰다. 건조된 전극은 두께 변화(thickness change)의 *ex situ* 측정을 위해 사용되었다.

[0022] **광가교 반응(photo-cross-linking)**

[0023] PAA-BP 바인더를 갖는 전극을 공기 중에서 UV 램프(UVP, 100 W)로 15 cm 거리에서 30 분간 조사하였다. 전극은 15.5 x 16.5 x 15 cm^3의 크기를 갖는 박스의 중앙에 놓았다. UV 강도는 391 mW cm^{-2}이었다.

[0024] **비가교 및 가교된 PAA-BP 바인더의 나노압입(nanoindentation) 시험**

[0025] 나노압입 실험은 삼면 피라미드형 베르코비치 압입기(three-sided pyramidal Berkovich indenter)를 구비한 G200(Agilent, Santa Clara, CA) 기기의 XP 모듈을 사용하여 실온에서 수행하였다. 시험은 0.05 s^{-1}의 일정한 압입 변형률(indentation strain rate)로 실시하였고, 써멀 드리프트(thermal drift)는 0.05 nm s^{-1} 이하로 유지하였다. 통계학적으로 유의한 데이터 세트를 얻기 위해, 각 시험 조건마다 16회의 시험을 수행하였다. 최대 압입 깊이(maximum indentation depth)는 시료 두께의 1/10 미만인 600 nm로 유지하였다. 연속적 강성 측정(continuous stiffness measurement; CSM) 데이터는 나노압입 분석에서의 본질적인 문제로 인해 매우 얕은 압입 깊이에서 안정한 추세를 보이지 않으나, 100 nm를 초과하는 압입 깊이에서 얻어진 데이터는 경도(hardness) 및 탄성계수(elastic modulus) 모두에 대해 거의 일정하고 안정한 추세를 보인다.

[0026] **비가교 및 가교된 PAA-BP 바인더의 팽윤 시험**

[0027] PAA-BP 용액을 스핀-코팅 방법을 이용하여 Si 웨이퍼 상에 증착시켰다. 모든 필름의 두께는 디에틸 카보네이트(DEC) 용액 침지 이전에 독립적으로 측정하였고, 평균 두께는 대략 20 nm였다. 상기 PAA-BP 필름을 UV 램프로 30분간 조사하였다. 비가교 PAA-BP 필름(bare PAA-BP film) 및 가교된 PAA-BP 필름(cross-linked PAA-BP film)을 DEC 용액이 담긴 용기에 넣었다. 상기 필름 두께를 편광해석법(ellipsometry)에 의해 정해진 시간(5, 15 및 30분)마다 측정하였다.

[0028] **특성 분석**

[0029] 분말 X선 회절(powder XRD) 데이터를 2Θ=10-80° 로부터 작동된 Cu-Kα 조사(λ=1.5405 Å)를 이용하여 리가쿠사(Rigaku)의 D/MAX 2500V PC 분말 회절분석기 상에서 수집하였다. 카본 코팅 형상을 200 kV에서 작동되는 전계방사형(field emission) 투과 전자현미경(transmission electron microscopy; TEM; JEOL JEM-2100F)을 이용하여 관찰하였다. ^{1}H NMR 분광법(VNMRS 600 spectrometer 600 MHz, Varian, USA)을 $CDCl_3$ 및 DMSO-d_6를 용매로 이용하여 수행하였다. 전극의 형상을 전계방사형 주사 전자현미경(SEM; Nano230, FEI, USA)을 이용하여 관찰하였다. UV-vis 분광법(Varian, Cary 5000) 및 푸리에 변환 적외선 분광법(FT-IR)(Varian)에 의해 광가교 과정을 관찰하였다. SiO_2 기판 상의 PAA-BP 박막의 두께 변화를 편광해석법(ellipsometry)에 의해 측정하였다(EC-400 and M-2000 V, J. A. Woollam Co., Inc.)

[0030] **결과 및 해석**

[0031] 도 1은 PAA-BP 바인더가 리튬치환(lithiation) 및 탈리튬화(delithiation)하는 과정에서 Si 음극(anode)의 커다란 부피 변화를 어떻게 수용하는지를 나태난다. 삼차원적으로 상호연결된 바인더 구조는 충방전 사이클시에 반복적인 부피 변화를 효과적으로 수용할 수 있다. 반면 가교된 바인더가 없는 경우, 바인더의 선형 중합체 구

조로 인해 충방전 사이클시에 복합 전극이 점차적으로 변형되어, 최종적으로 전기활성 분말 사이의 전기적 접점(electrical contact)을 상실한다.

[0032] 하지만, 가교된 구조는 선형 중합체 사이에 형성된 강한 비가역적 공유 화학 결합으로 인해 복합 전극의 변형을 제한시킨다. PAA 바인더가 고온(150℃)에서 카복실기 사이의 탈수 반응에 의해 가교된 무수물을 형성하고, 이에 따라 Si 입자의 부피 팽창을 효과적으로 억제하여 충방전 사이클 성능의 개선한다는 사실은 알려져 있다.[32,33] 하지만, 이러한 카복실기의 열적 가교는 여전히 가역적이며, FT-IR 측정에 의해 입증된 바와 같이 습도 및 온도와 같은 환경 변화에 민감하다(도 7 참조). 따라서, 실제 사용조건 하에서 전극을 장기간 보관하기 위해서는, 환경 변화와 무관한 비가역적 가교가 요구된다. 일반적으로 벤조페논(BP) 잔기는 화학 및 산업 분야에서 광반응성 단위로서 사용되어 왔다.[35,36] PAA-BP 중합체의 BP 잔기는 UV 조사시에 BP 및 PAA의 주쇄 사이의 공유 결합에 의해 비가역적 가교된 구조를 제공하여, 환경 변화를 견딜 수 있는 기계적/화학적 안정성을 가져온다. 보다 구체적으로, 여기된 BP는 UV 조사(λ_{ex} = 365 nm) 하에 2가 라디칼(biradical species)을 형성하며, 이는 인접한 PAA 주쇄(C-H)로부터 수소를 끌어내어 새로운 C-C 결합을 통해 가교된 구조를 형성한다.

[0033] 상기 PAA-BP는 도 2의 (a)에 나타난 바와 같이 제조되었다.[35] ^{1}H NMR 분광학을 이용하여 PAA 주쇄에 대한 BP의 치환 정도(관능화도)를 측정한 결과 약 3.7%로 측정되었다(Fig. 2(b)). 관능화도는 16%까지 쉽게 조절될 수 있지만, 관능화도가 높을 수록 중합체의 용해도가 낮아지므로, 관능화도를 3.7%로 제한하는 것이 바람직하다. 중합성 바인더를 Si 복합 전극 제조를 위한 물 및 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)와 같은 용매에 용해시켜, 활성 물질의 슬러리를 얻을 수 있다. 도 3의 (a)에 PAA-BP의 광가교 공정을 나타내었으며, 이 공정은 UV-vis 분광학에 의해 명확히 규명될 수 있다(도 3의 (b) 참조). 그 결과 카보닐기에서의 n-π* 전이 증가로 인해 UV 조사 시간이 증가함에 따라 294 nm에서의 BP 잔기의 흡광도가 감소되어 카보닐기의 손실을 나타냄을 알 수 있다. 필름 상태에서의 광가교의 공정을 교차 점검하기 위해, FT-IR 분광분석을 수행하였다(도 3의 (c) 참조). 그 결과, 1600 cm^{-1}(방향족 고리 C=C) 및 1641 cm^{-1}(카보닐기 C=O)에서의 특징적인 BP 피크 및 1710 cm^{-1}(카복실산기)에서의 PAA 피크가 UV 조사 전에 관찰됨을 알 수 있다. 하지만, UV 조사 후에는 BP 부분에 해당하는 피크가 현저히 줄어들어 가교가 수행되었음을 알 수 있다.[35,36]

[0034] 카본 코팅된 Si 나노분말과 PAA-BP 바인더의 전기화학적 성능을 평가하였다(도 4 참조). 시중의 Si 나노분말(<100 nm)을 프탈로시아닌(phthalocyanine)과 혼합하고 아르곤 분위기에서 900℃에서 2시간 동안 가열하여 카본 코팅된 Si 나노분말을 수득하였다(도 8 참조).[14] 먼저 PAA-BP 바인더를 갖는 Si 복합 전극을 준비하고, 상기 전극을 UV 조사하여 BP기의 광가교 반응을 수행하였다. 그 결과 상기 UV 조사를 토애 가교된 PAA-BP 전극은 100 사이클 동안 용량이 거의 변하지 않은 반면(도 4의 (b) 참조), UV 조사를 수행하지 않은 비가교 PAA-BP 바인더 전극의 경우는 점진적인 용량 감소가 관찰되었다(도 4의 (a) 참조). 이들의 전압 프로파일을 각각 도 4의 (b) 및 (c)에 나타내었다. 또한, 상기 가교된 PAA-BP 전극은 20 A g^{-1}(약 12.5 C-rate)의 비전류밀도(specific current density)에서도 약 1420 mA h g^{-1}를 전달하는 것으로 나타나, 비가교 PAA-BP 전극보다 우수한 율속 특성(rate performance)을 나타내었다(도 4의 (d) 참조). 이와 같은 사이클 안정성 및 율속 특성의 향상은 UV 조사를 통해 3차원적으로 서로 연결된 바인더 구조에 의한 것으로서, 이는 복합전극의 부피 변화에 대한 낮은 변형률을 불러온다. 이러한 상호연결된 구조는 Si 및 카본 도전재간에 전기적 접점(electrical contact)을 일관되게 유지시킨다. 상기 낮은 변형률에 대해서는 가교된 PAA-BP 전극의 첫번째 사이클에서의 두께 변화를 관찰함으로써 확인할 수 있다. 이를 알아보기 위해, 리튬치환 및 탈리튬화된 각각의 전극의 두께 변화를 *ex situ* 측정하였다(도 5 참조). 리튬치환 및 탈리튬화 반응 사이클 후에 셀을 분해하여 전극 두께를 측정하였다. 그 결과 도 5의 (a)에서 보는 바와 같이, 리튬치환된 전극의 산화환원전위(redox potential)가 Li/Li^+에 대해 0 V에 도달할 때까지 상기 가교된 PAA-BP 전극의 두께는 38%만 증가한 반면, 비가교 PAA-BP 전극은 63%까지 증가하였다. 또한, 탈리튬화 반응 후에 전극의 산화환원전위가 Li/Li^+에 대해 2 V에 도달할 때까지, 가교된 PAA-BP 전극의 두께는 거의 모두 원래의 두께로 회복되었으나, 상기 비가교 PAA-BP 전극은 탈리튬화 반응 후에도 증가된 상태로 남아있었다. 가교된 PAA-BP 전극은 첫번째 사이클 동안에는 무시할만한 부피 변화를 보였으나, 60 사이클 후에는 230% 정도로 확장되었다. 도 5의 (a)의 삽입 이미지에서 보는 바와 같이, 상기 비가교 PAA-BP 전극의 경우 전극이 너무 변형되어 결국 구리 박막의 표면으로부터 분리된 반면, 상기 가교된 PAA-BP 전극은 구리 박막에 문제없이 접합되어 있었다. 비가교 및 가교된 각각의 PAA-BP 바인더의 60 사이클 후의 전극 두께 변화에 대한 단면 SEM 이미지를 도 5(b) 및 (c)에 각각 나타내었다. 이를 통해 비가교 PAA-BP 바인더는 사이클

후에 전극의 표면에 더 큰 크랙이 형성되고 보다 팽창된다는 것이 명백하게 입증되었다. 또한, 사이클 동안 가교된 PAA-BP 바인더가 비가교 PAA-BP 바인더보다 상당히 작은 부피 변화를 나타내었고, 가이를 통해 가교된 구조가 보다 견고함을 알 수 있다. 다만, 가교된 PAA-BP 바인더가 Si계 전극의 부피 변화를 효율적으로 수용한다고는 해도, Si계 음극(anode)의 상업화를 위해 팽윤 효과(swelling effect)를 완화시키는 것이 중요하다.

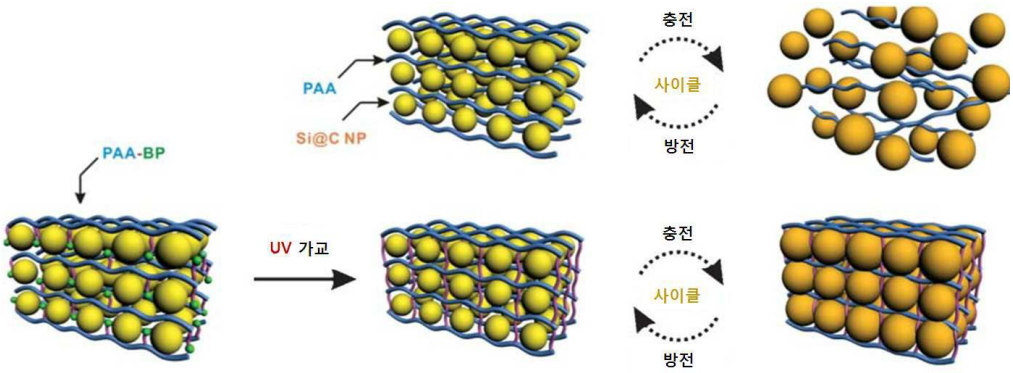
[0035] 마지막으로, 비가교 및 가교된 각각의 PAA-BP 바인더의 기계적 특성을 나노압입을 이용하여 측정하였다(도 6의 (a) 및 (b), 및 도 9 참조). 비가교 PAA-BP 전극은 100 nm의 압입 깊이에서 각각 0.41 및 6.66 GPa의 경도 및 탄성률 값을 나타내었다. 그러나, 가교된 PAA-BP 전극은 각각 0.56 및 7.87 GPa의 경도 및 탄성률 값의 상당한 향상을 나타내었으며, 이로부터 전극 내에서 효과적인 가교가 상호 연결 네트워크를 생성하였음을 알 수 있다. 또한, 측정된 탄성률 값은 CMC 및 알긴산염(3-5.5 GPa), 및 PVDF (0.1-1.2 GPa)와 같은 다른 종래의 고분자 바인더의 보고된 값보다 우수하였다.[29] 또한, PAA-BP 바인더의 3차원적 연결 구조는 디메틸 카보네이트(DEC) 용액에서의 바인더 필름의 젖음 거동(wetting behavior)을 통하여 확인되었다(도 6의 (c) 참조). 이때, 비가교 PAA-BP 및 가교된 PAA-BP 고분자 필름을 DEC 용액에서 완전히 담근 후, 시간별로 두께 변화를 측정하였다. 코발렌코(Kovalenko)와 공동 연구자들의 보고에 따르면, 고분자 바인더와 전해액간에 상호작용이 거의 없을 경우, 전해액에서 안정한 기계적 특성을 달성할 수 있다. 이를 고려할 때, 가교된 PAA-BP 바인더는 DEC 용액에서의 낮은 젖음성(101.8%)을 보인 반면, 비가교 PAA-BP 필름은 상대적으로 큰 젖음성(104.9%)을 나타내었으므로, 가교된 PAA-BP 바인더가 전해액 용액에서 기계적 안정성이 우수함을 알 수 있다.[29]

[0036] **결론**

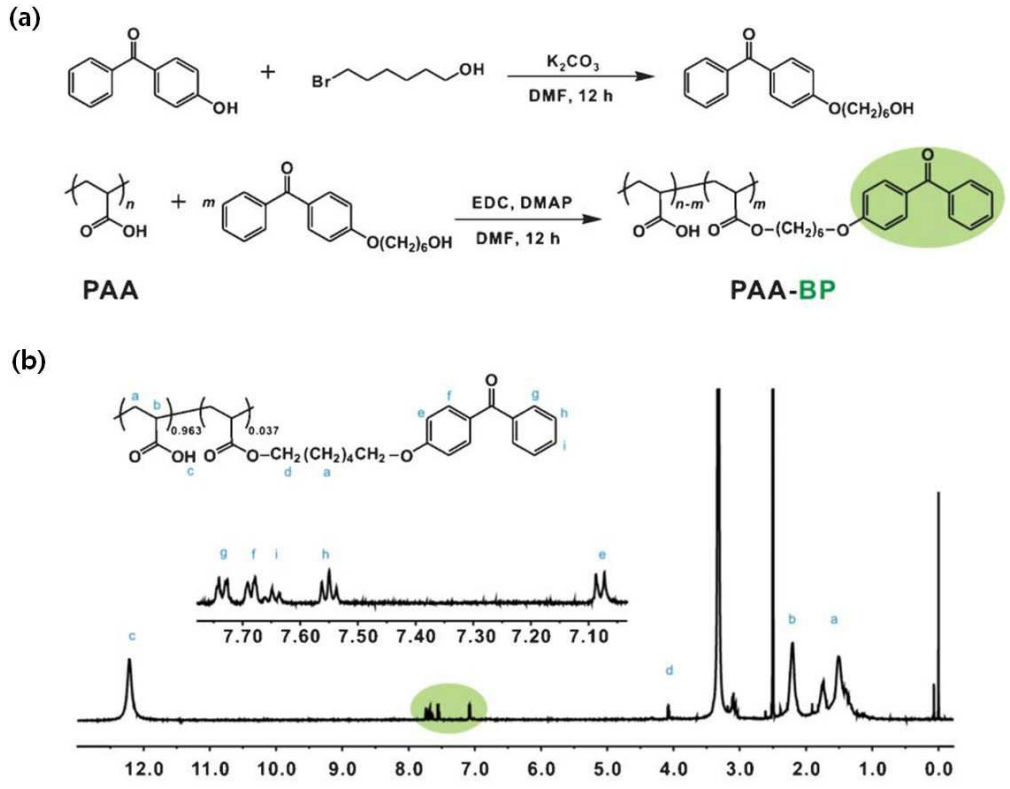
[0037] 이상 시험 결과를 통해, PAA-BP 바인더가 UV 조사에 의한 비가역적인 가교를 통하여 Si계 전극의 부피 팽창을 수용함을 알 수 있다. 즉, UV 조사가 이루어지지 않은 비가교 PAA-BP 바인더는 전극의 변형이 커서 불안정한 사이클 안정성을 가지는 반면, UV 조사에 의해 비가역적으로 가교된 PAA-BP 바인더는 1600 $mAhg^{-1}$의 높은 가역 용량과 함께 전기화학적 성능의 향상을 나타내었다. 이에 따라, 관능화된 고분자 바인더에 대한 본 발명은 차세대 리튬 이온 전지의 개발에 유용하게 활용될 수 있다.

도면

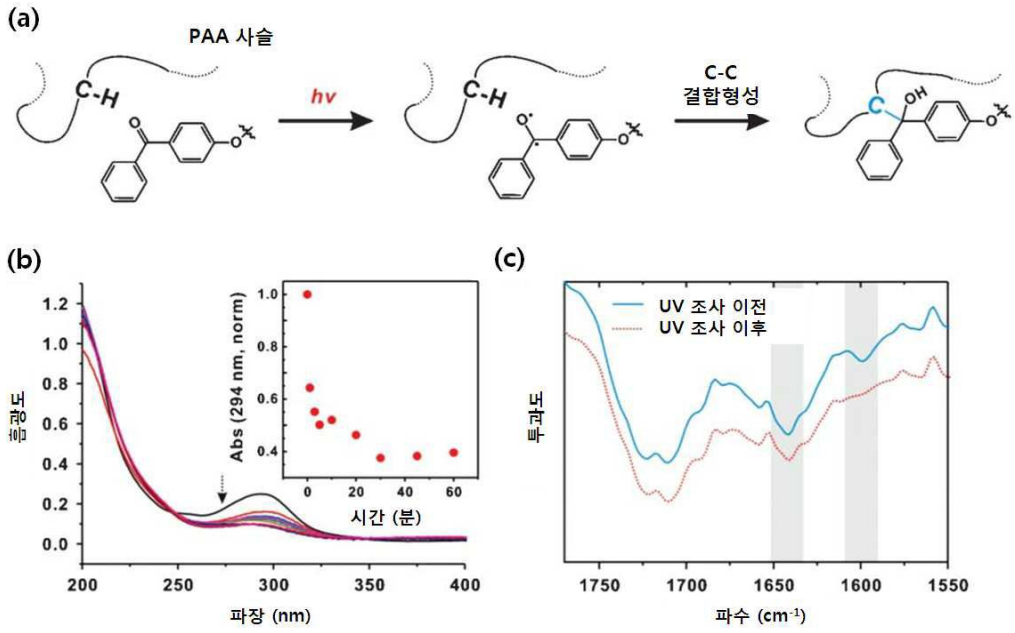
도면1



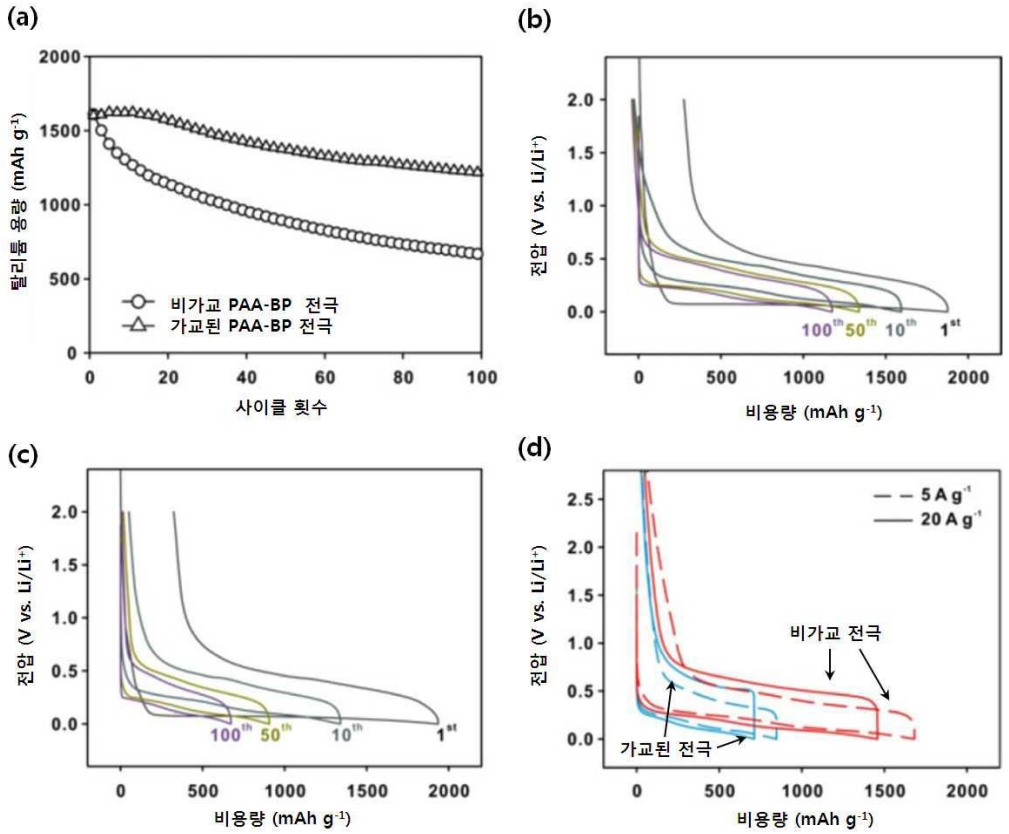
도면2


(a)
K_2CO_3
DMF, 12 h
EDC, DMAP
DMF, 12 h
PAA
PAA-BP
(b)
7.70 7.60 7.50 7.40 7.30 7.20 7.10
12.0 11.0 10.0 9.0 8.0 7.0 6.0 5.0 4.0 3.0 2.0 1.0 0.0

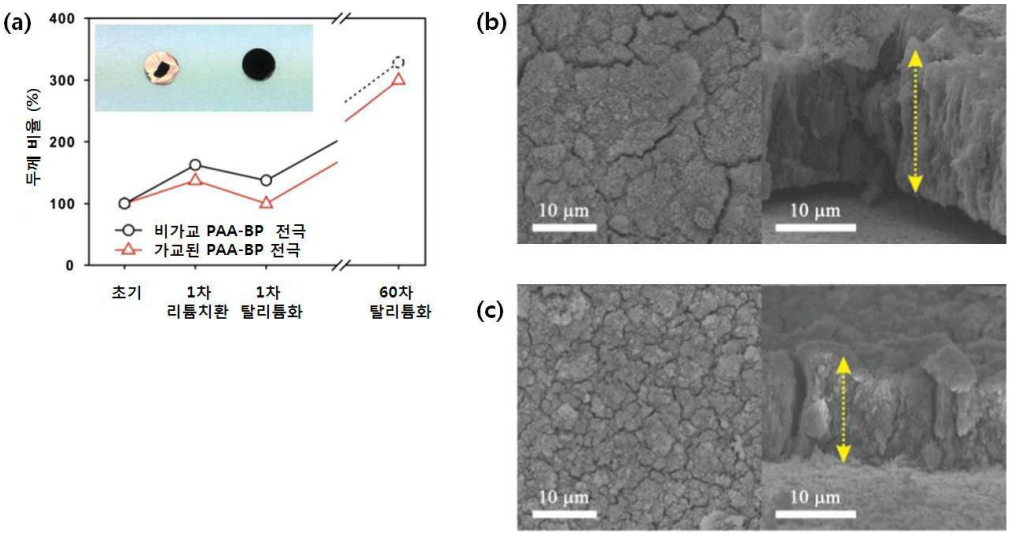
도면3


(a)
PAA 사슬
C-H
hv
C-C
결합형성
(b)
흡광도
Abs (294 nm, norm)
시간 (분)
파장 (nm)
(c)
UV 조사 이전
UV 조사 이후
투과도
파수 (cm^{-1})

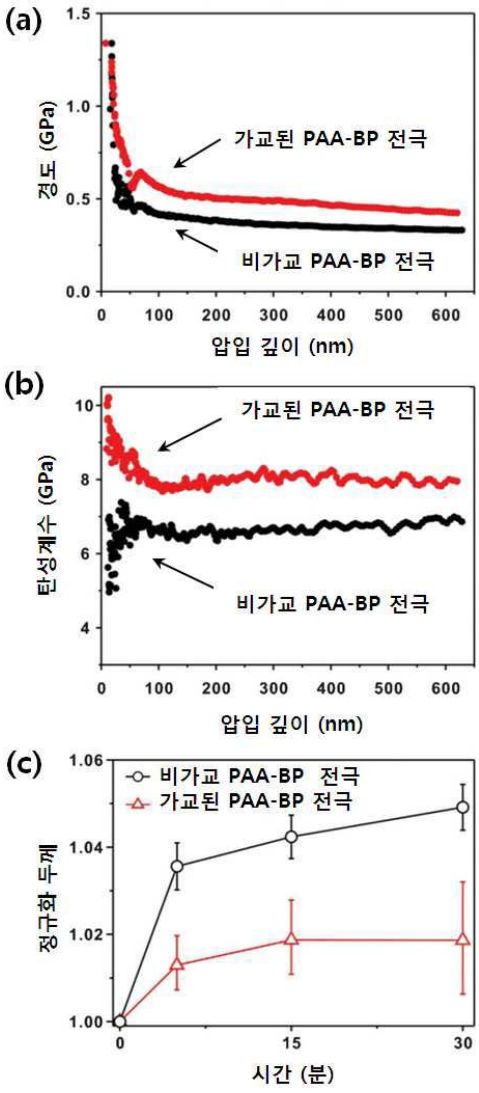
도면4


(a)
탈리튬 용량 (mAh g⁻¹)
사이클 횟수
비가교 PAA-BP 전극
가교된 PAA-BP 전극
(b)
전압 (V vs. Li/Li⁺)
비용량 (mAh g⁻¹)
100th 50th 10th 1st
(c)
전압 (V vs. Li/Li⁺)
비용량 (mAh g⁻¹)
100th 50th 10th 1st
(d)
5 A g⁻¹
20 A g⁻¹
비가교 전극
가교된 전극
전압 (V vs. Li/Li⁺)
비용량 (mAh g⁻¹)

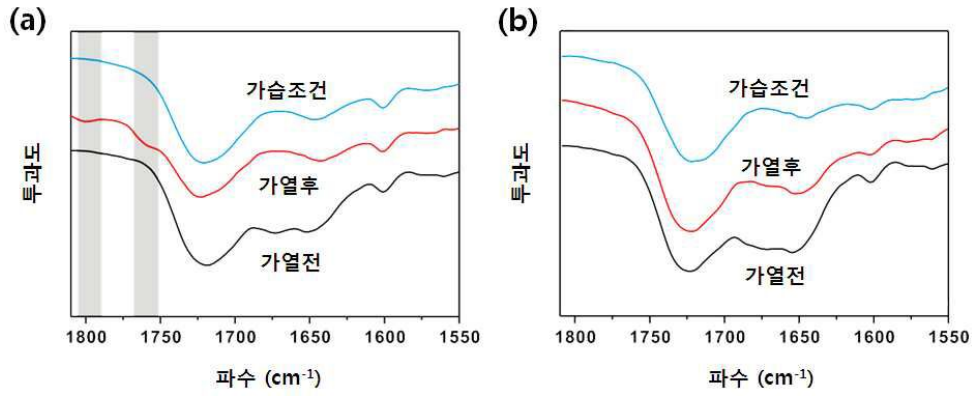
도면5


(a)
두께 비율 (%)
비가교 PAA-BP 전극
가교된 PAA-BP 전극
초기
1차 리튬치환
1차 탈리튬화
60차 탈리튬화
(b)
10 μm
10 μm
(c)
10 μm
10 μm

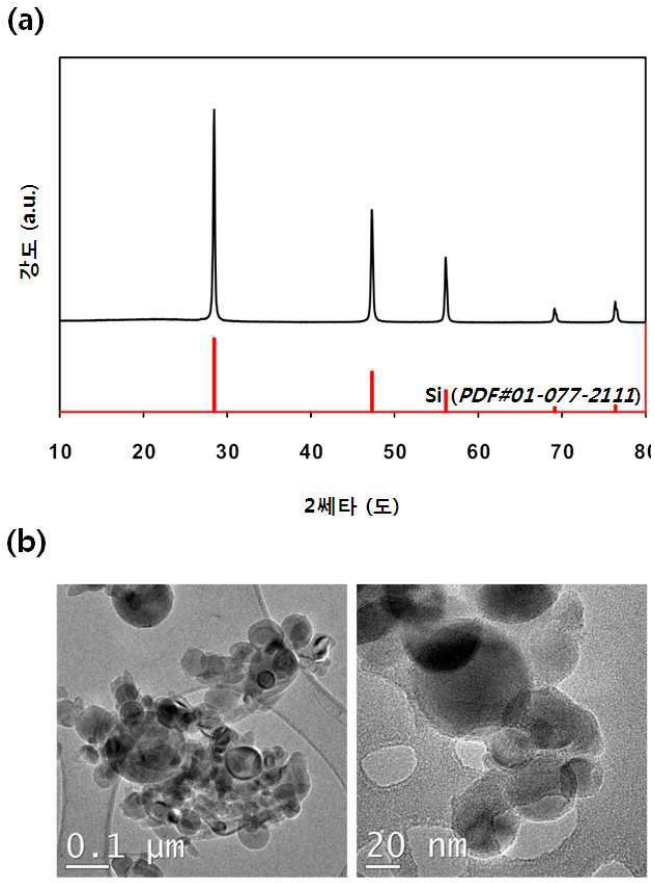
도면6


(a)
경도 (GPa)
가교된 PAA-BP 전극
비가교 PAA-BP 전극
압입 깊이 (nm)
(b)
탄성계수 (GPa)
가교된 PAA-BP 전극
비가교 PAA-BP 전극
압입 깊이 (nm)
(c)
비가교 PAA-BP 전극
가교된 PAA-BP 전극
정규화 두께
시간 (분)

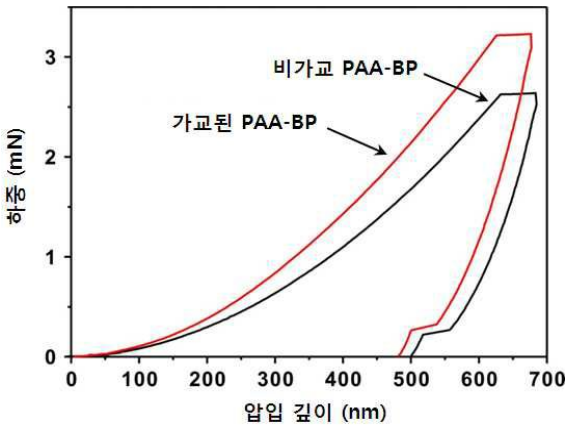
도면7


(a)
투과도
가습조건
가열후
가열전
파수 (cm-1)
(b)
투과도
가습조건
가열후
가열전
파수 (cm-1)

도면8


(a)
강도 (a.u.)
Si (PDF#01-077-2111)
10
20
30
40
50
60
70
2세타 (도)
(b)
0.1 μm
20 nm

도면9


비가교 PAA-BP
가교된 PAA-BP
하중 (mN)
0
1
2
3
0
100
200
300
400
500
600
700
압입 깊이 (nm)