(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0145155
(43) 공개일자 2024년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0039610
(22) 출원일자 2023년03월27일
심사청구일자 2023년03월27일

(71) 출원인
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
박수진
경상북도 포항시 남구 청암로 77(지곡동)
류재건
경기도 고양시 덕양구 충장로152번길 39, 2004동 206호 (행신동, 햇빛마을20단지아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

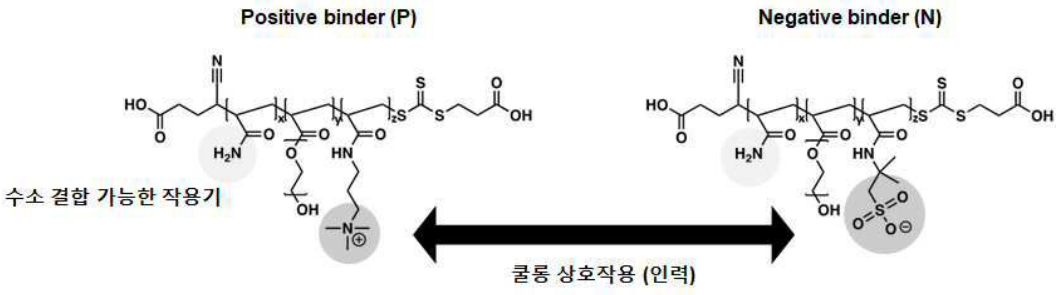
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **이온성 고분자 바인더를 포함하는 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지**

(57) 요 약

본 발명은 이온성 고분자 바인더를 포함하는 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 상기 음극은 음극 활물질과 음극 활물질을 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자로 둘러싼 이온성 고분자 바인더를 포함하여 강력하면서 가역적인 쿨롱 상호작용과 풍부한 수소결합을 통해 고용량 음극 활물질을 효과적으로 제어가 가능하고, 가역적인 전하 기반 네트워크 구축이 가능하고, 우수한 기계적 특성으로 인해 부피 팽창으로 인한 전극의 응력을 효율적으로 분산시켜 셀의 성능을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자
김연수
경상북도 포항시 남구 청암로 77, 신소재공학과 (지곡동, 포항공과대학교)
한동엽
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
한임경
경기도 안양시 동안구 시민대로327번길 55, 105동 1301호 (관양동, 평촌더샵센트럴시티)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711172095
과제번호	2021M3H4A1A02099354
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	고용량/고안전성 고유연 전지를 위한 핵심 소재 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	포항공과대학교
연구기간	2022.04.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

음극 활물질; 도전재; 및 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 함유하는 이온성 고분자 바인더;를 포함하고,

상기 양이온성 고분자는 음극 활물질을 둘러싸고, 상기 음이온성 고분자는 상기 양이온성 고분자를 둘러싸는 형태인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

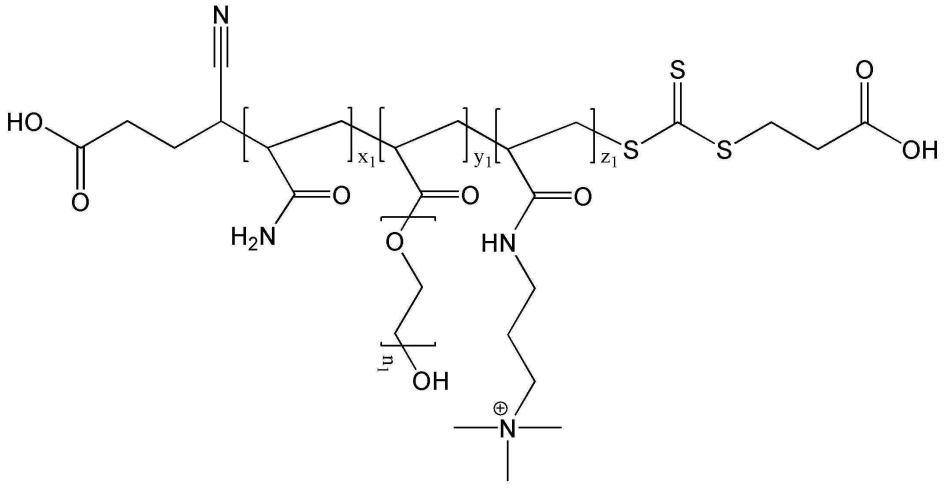
상기 음극 활물질은 실리콘, 실리콘 산화물, 게르마늄, 게르마늄 산화물, 삼산화 안티몬 및 삼산화 철로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

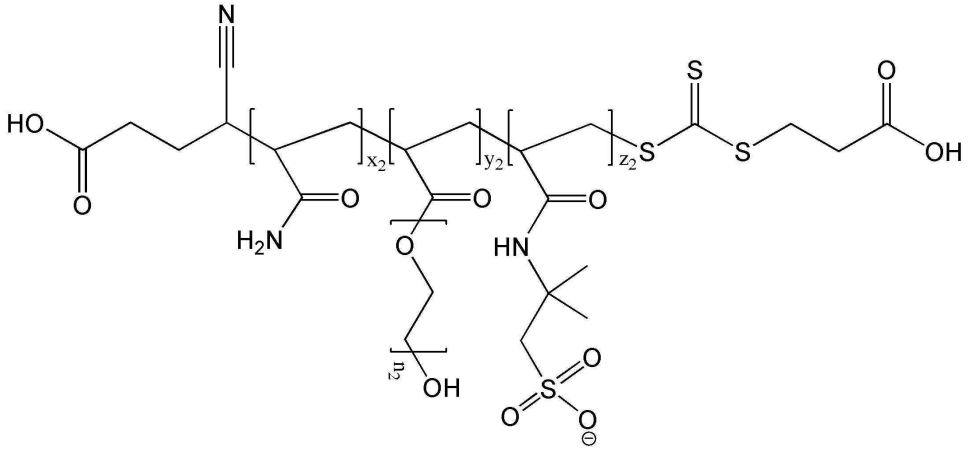
$0<x_1<1$, $0\leq y_1\leq 0.5$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $0<n_1\leq 0.2$을 만족함.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음이온성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극:

[화학식 2]



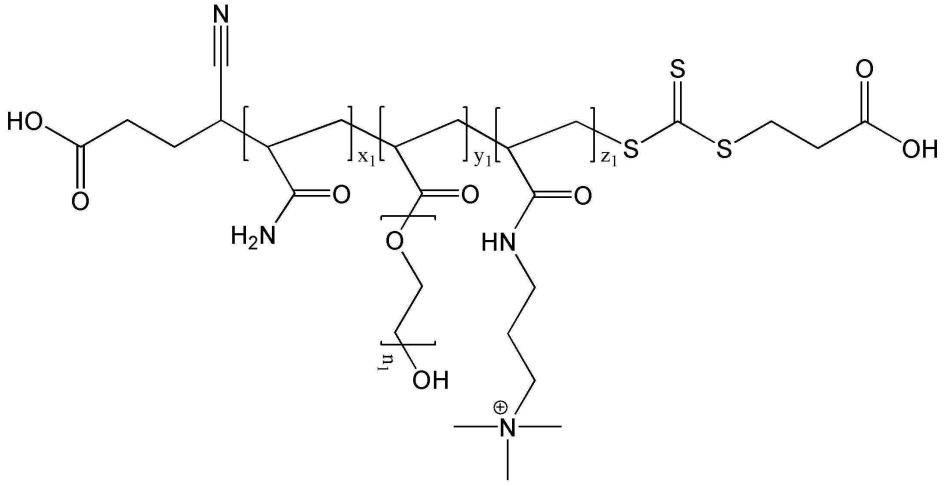
상기 화학식 2에서,

$0<x_2<1$, $0\leq y_2\leq 0.5$, $0<z_2\leq 0.5$ 및 $0<n_2\leq 0.2$을 만족함.

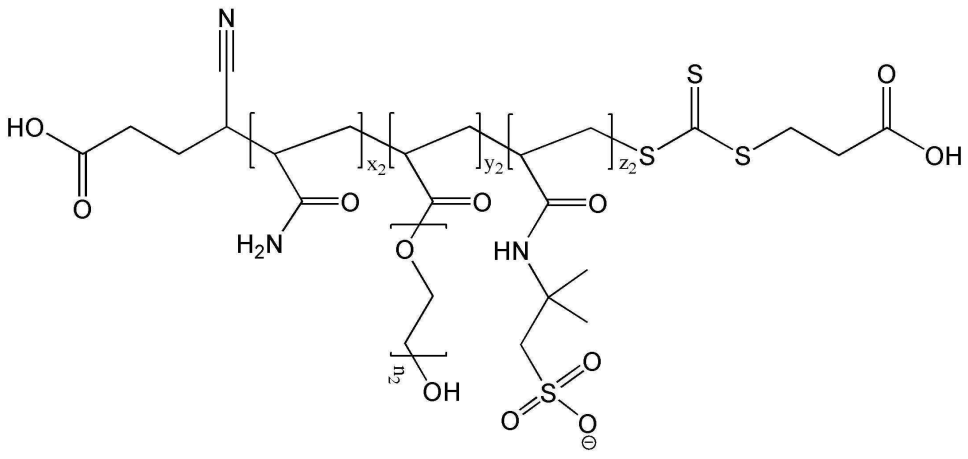
청구항 5

제1항에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 양이온성 고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 음이온성 고분자를 포함하는 음극.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서 y_1=0을 만족하고, 상기 화학식 2에서 $0<y_2\leq0.5$을 만족함.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자는 1 : 0.5 내지 2의 중량비율로 포함하는 음극.

청구항 7

청구항 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 음극을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 8

양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 혼합하여 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계; 및

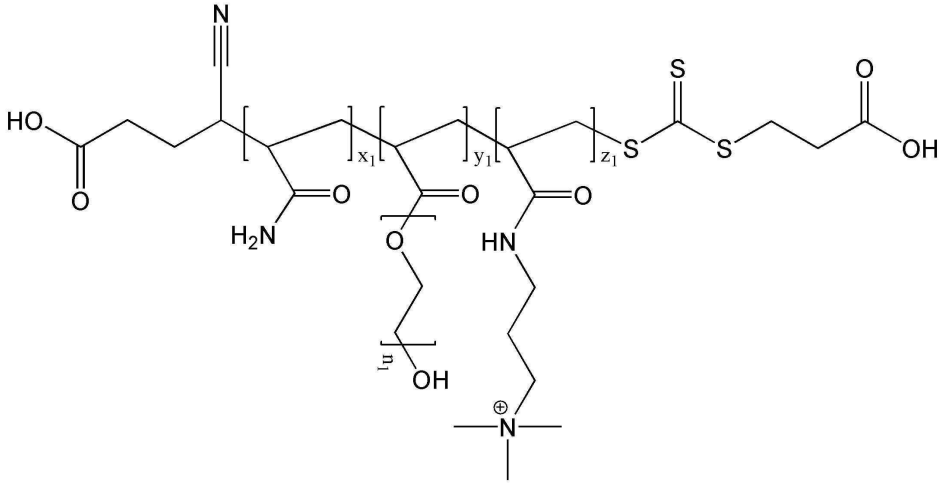
상기 고분자 바인더 용액, 음극 활물질 및 도전재를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포하여 전극을 제조하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양이온성 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

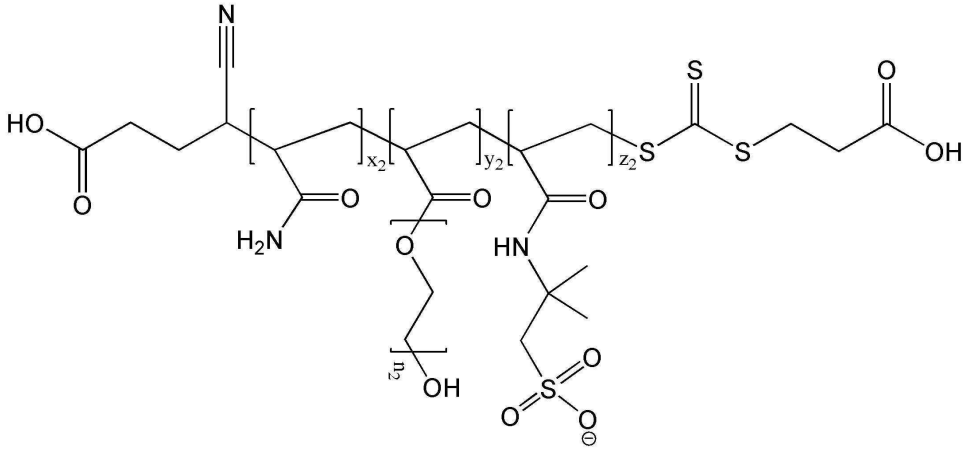
$0<x_1<1$, $0\leq y_1\leq0.5$, $0<z_1\leq0.5$ 및 $0<n_1\leq0.2$을 만족함.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 음이온성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

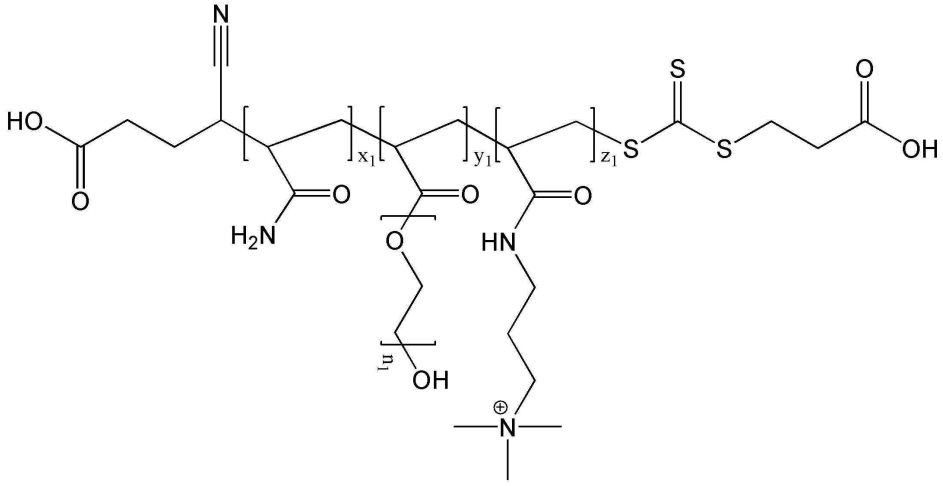
$0<x_2<1$, $0\leq y_2\leq 0.5$, $0<z_2\leq 0.5$ 및 $0<n_2\leq 0.2$을 만족함.

청구항 11

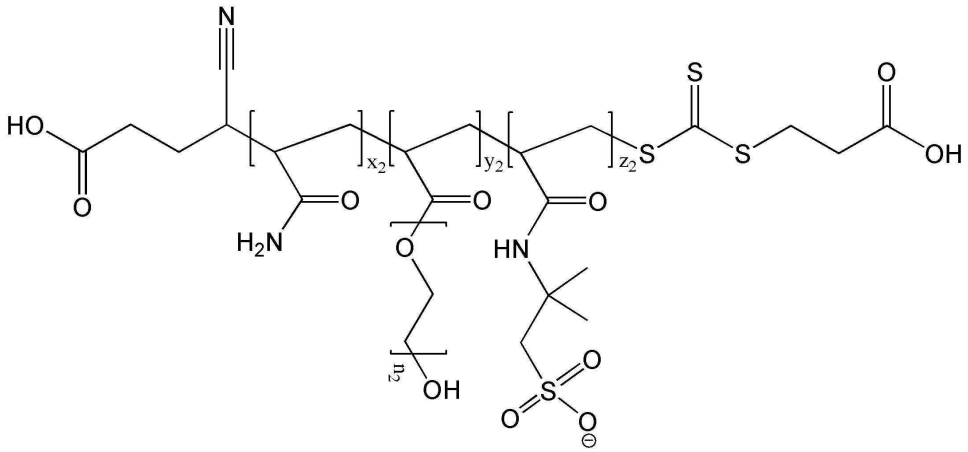
제8항에 있어서,

상기 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계는 하기 화학식 1로 표시되는 양이온성 고분자 및 하기 화학식 2로 표시되는 음이온성 고분자를 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서 y_1=0을 만족하고, 상기 화학식 2에서 $0<y_2\leq0.5$을 만족함.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계는 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 1 : 0.5 내지 2의 중량비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 음극 활물질은 전체 슬러리를 기준으로 50 내지 90 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 도전재는 전체 슬러리를 기준으로 10 내지 30 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 고분자 바인더 용액은 전체 슬러리를 기준으로 10 내지 30 중량비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 전극을 제조하는 단계 이후에, 80 내지 150℃에서 1 내지 15시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함하는 음극의 제조방법.`

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 라프트 중합 기반 이온성 고분자 바인더를 포함하는 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

배 경 기 술

[0002] 전지의 에너지 밀도를 높이기 위해 고용량 음극재(합금 또는 전환형 음극재) 개발에 많은 노력을 기울였으며, 이는 높은 비용량으로 인해 유망한 후보 물질로 주목받고 있다. 하지만 불행히도 배터리 작동 중 심각한 부피 변화(최대 300%)는 고용량 음극으로의 실제 적용을 방해하는 가장 고질적인 문제로 남아 있다. 고용량 음극 활물질의 반복되는 부피 변화는 입자의 기계적 파단을 일으켜 활성 물질의 손실을 유도하고 반응성이 높은 표면을 전해질에 노출되어 지속적인 전해질 소모, 전기적 접촉 손실, 불안정한 고체 전해질 계면(SEI) 형성으로 이어져 낮은 쿨롱효율(CE)과 함께 급격한 용량 감소를 초래한다. 이와 같은 문제를 해결하기 위해 고용량 음극 활물질의 정교한 나노 구조 개선, 외부 원자와의 합금, 탄소 복합재, SEI 형성 전해질 첨가제 및 다기능 고분자 바인더의 개발이 이뤄졌다. 특히 PVDF(Polyvinylidene fluoride) 바인더는 전기화학적 안정성과 가공성으로 인해 상업화된 전극에 널리 사용되었다. 하지만 PVDF 바인더는 약한 초분자상호작용인 반 데르발스힘에 의존하는데, 이는 Li와 고용량 양극 사이의 전기화학 반응에서 생성되는 큰 응력을 수용하기는 어렵다. 이에 더해 알긴산나트륨(SA), 카르복시메틸셀룰로스(CMC), 구아검(GG), 및 폴리(아크릴산)(PAA)등 고용량 음극에서 적용 가능한 바인더로 보고되었다. 그러나 기존에 제시되고 있는 일반적인 고분자 바인더는 단순히 전극 자체의 형태를 잡아주는 정도의 개선은 가능하나, 다수의 충/방전 순환에 의한 전극 손상 자체를 근본적으로는 해결할 수 없다는 한계점에 대해서는 여전히 의논되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2017-0122378호 (2017.11.06. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 음극 활물질 및 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 포함하는 이온성 고분자 바인더를 포함하여 전하를 띄는 고분자 사이의 가역적인 상호작용과 풍부한 수소결합으로 인해 고용량 음극 활물질을 효과적으로 제어가 가능한 음극, 이의 제조방법 및 이의 용도를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 음극 활물질; 도전재; 및 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 함유하는 이온성 고분자 바인더;를 포함하고, 상기 양이온성 고분자는 음극 활물질을 둘러싸고, 상기 음이온성 고분자는 상기 양이온성 고분자를 둘러싸는 형태인 것을 특징으로 하는 음극을 제공한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 서술한 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0007] 또한, 본 발명은 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 혼합하여 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 바인더 용액, 음극 활물질 및 도전재를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포하여 전극을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자의 혼합비율은 1 : 0.5 내지 2의 중량비율인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따르면, 음극은 음극 활물질과 음극 활물질을 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자로 둘러싼 이온성 고분자 바인더를 포함하여 강력하면서 가역적인 쿨롱 상호작용과 풍부한 수소결합을 통해 고용량 음극 활물질을 효과적으로 제어가 가능하고, 가역적인 전하 기반 네트워크 구축이 가능하고, 우수한 기계적 특성으로 인해 부피 팽창으로 인한 전극의 응력을 효율적으로 분산시켜 셀의 성능을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명에 따른 고분자 바인더의 자가치유 및 클룡 상호작용 개념을 도식화한 이미지이다.

도 2는 제조예 1 내지 4의 이온성 고분자 바인더 및 비교제조예 1의 고분자 바인더의 ^{1}H NMR(핵자기공명) 분석 결과이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극의 기계적 물성을 평가한 결과이다.

도 4는 실시예 10 및 비교예 4에서 제조된 하프셀의 부피 팽창 테스트 결과를 나타낸 이미지이다.

도 5는 실시예 6 내지 실시예 9 및 비교예 3에서 제조된 하프셀의 전지 용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이고, 검은색이 채워진 도형이 전지 용량 데이터(왼쪽)이며, 비워진 도형이 쿨롱효율 데이터(오른쪽)이다.

도 6은 실시예 10 및 비교예 4에서 제조된 하프셀의 전지 용량 및 쿨롱효율을 나타낸 그래프이고, 검은색이 채워진 도형이 전지 용량 데이터(왼쪽)이며, 비워진 도형이 쿨롱효율 데이터(오른쪽)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0012] 본 발명은 음극 활물질; 도전재; 및 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 함유하는 이온성 고분자 바인더;를 포함하고, 상기 양이온성 고분자는 음극 활물질을 둘러싸고, 상기 음이온성 고분자는 상기 양이온성 고분자를 둘러싸는 형태인 것을 특징으로 하는 음극을 제공한다.

[0013] 구체적으로, 상기 음극은 음극 활물질, 도전재 및 상기 이온성 고분자 바인더를 포함하는 슬러리를 집전체 위에 균일하게 도포하여 제조한 것일 수 있다.

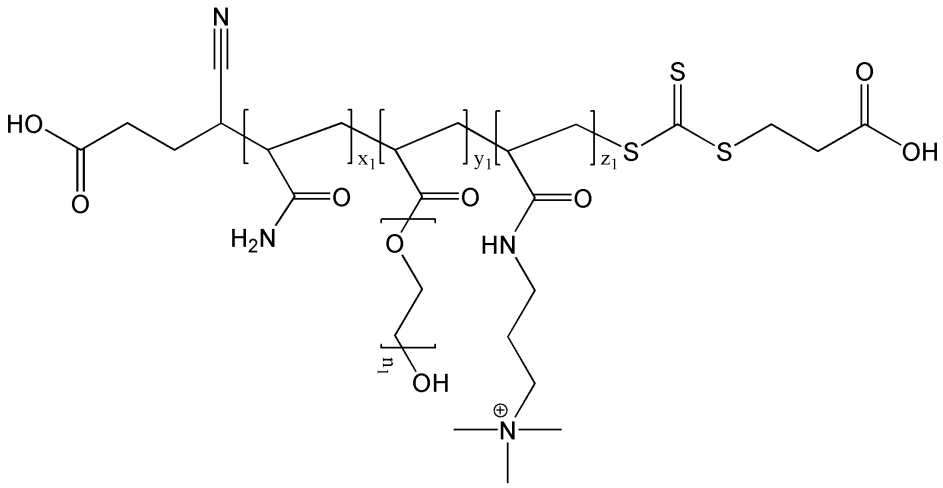
[0014] 본 발명의 이온성 고분자 바인더는 도 1에 나타낸 바와 같이 폴리아크릴아마이드 및 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트가 중합된 공중합체에 양이온성 중합체가 공중합된 양이온성 고분자와 폴리아크릴아마이드 및 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트가 중합된 공중합체에 음이온성 중합체가 공중합된 음이온성 고분자를 포함하여 쿨롱 상호작용(인력)과 폴리아크릴아마이드의 아민기가 풍부한 수소결합을 형성하여 바인더의 구조가 흐트러지더라도 복구할 수 있는 자가치유효과를 가질 수 있다.

[0015] 상기 음극 활물질은 실리콘, 실리콘 산화물, 게르마늄, 게르마늄 산화물, 삼산화 안티몬, 및 삼산화 철 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 도전재는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0017] 상기 양이온성 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0018] [화학식 1]



[0019]

[0020] 상기 화학식 1에서,

[0021] $0<x_1<1$, $0\leq y_1\leq 0.5$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $0<n_1\leq 0.2$을 만족함.

[0022] 상기 x_1, y_1 및 z_1는 반복단위의 몰비이다.

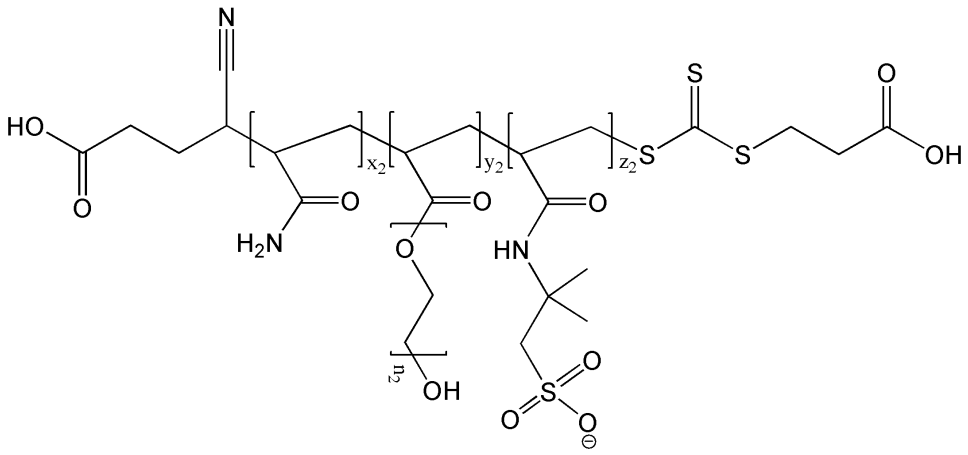
[0023] 구체적으로, $0<x_1<1$, $y_1=0$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $00<n_1\leq 0.2$ 또는 $0<x_1<1$, $0<y_1\leq 0.5$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $0<n_1\leq 0.15$일 수 있

다. 보다 구체적으로, $0.5<x_1<1$, $y_1=0$, $0<z_1\leq0.3$ 및 $00<n_1\leq0.1$ 또는 $0<x_1<1$, $0<y_1\leq0.3$, $0<z_1\leq0.3$ 및 $0<n_1\leq0.1$일 수 있다.

[0024] 이때, y_1이 0인 경우는 양전하를 띄는 경질 고분자일 수 있고, y_1이 0 초과인 경우는 양전하를 띄는 연질 고분자일 수 있다.

[0025] 상기 음이온성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0026] [화학식 2]



[0027]

[0028] 상기 화학식 2에서,

[0029] $0<x_2<1$, $0\leq y_2\leq0.5$, $0<z_2\leq0.5$ 및 $0<n_2\leq0.2$을 만족함.

[0030] 상기 x_2, y_2 및 z_2는 반복단위의 몰비이다.

[0031] 구체적으로, $0<x_2<1$, $y_2=0$, $0<z_2\leq0.5$ 및 $0<n_2\leq0.2$ 또는 $0<x_2<1$, $0<y_2\leq0.5$, $0<z_2\leq0.5$ 및 $0<n_2\leq0.15$일 수 있다. 보다 구체적으로, $0.5<x_2<1$, $y_2=0$, $0<z_2\leq0.3$ 및 $0<n_2\leq0.1$ 또는 $0<x_2<1$, $0<y_2\leq0.3$, $0<z_2\leq0.3$ 및 $0<n_2\leq0.1$일 수 있다.

[0032] 이때, y_2가 0인 경우는 음전하를 띄는 경질 고분자일 수 있고, y_2가 0 초과인 경우는 음전하를 띄는 연질 고분자일 수 있다.

[0033] 상기 양전하 고분자 및 음전하 고분자를 포함함으로써, 본 발명의 바인더는 실리콘 부피 변화를 완충시킬 수 있다.

[0034] 특히, 상기 화학식 1에서 $y_1=0$을 만족하는 양이온성 고분자와 상기 화학식 2에서 $0<y_2\leq0.5$을 만족하는 음이온성 고분자를 혼합하는 경우에 부피 팽창으로 인한 전극의 응력을 효율적으로 분산시켜 셀의 성능이 가장 우수할 수 있다.

[0035] 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자는 1 : 0.5 내지 2의 중량비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자는 1 : 0.8내지 1.5 또는 1 : 0.8 내지 1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0036] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재 및 이온성 고분자 바인더를 100 : 20 내지 50 : 20 내지 50의 중량비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극은 음극 활물질, 도전재 및 이온성 고분자 바인더를 100 : 25 내지 45 : 25 내지 45의 중량비율 또는 100 : 30 내지 40 : 30 내지 40의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명은 상기 서술한 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0039] 상기 리튬 이차 전지는 상기 양극, 음극 및 분리막을 포함하고, 상기 양극은 리튬 금속이고, 상기 분리막은 폴리프로필렌일 수 있다.

[0040] 상기 리튬 이차 전지는 전해질을 포함하고, 상기 전해질은 리튬염 기반 전해질일 수 있으나, 이에 제한되는 것

은 아니다.

[0041] 이에 상응하는 특징들은 상술된 부분에서 대신할 수 있다.

[0043] 또한, 본 발명은 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 혼합하여 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 바인더 용액, 음극 활물질 및 도전재를 혼합한 슬러리를 집전체에 도포하여 전극을 제조하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법을 제공한다.

[0044] 상기 음극 활물질은 실리콘, 실리콘 산화물, 게르마늄, 게르마늄 산화물, 삼산화 안티몬, 그리고 삼산화 철 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0045] 상기 도전재는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙 및 탄소나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 양이온성 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있고, 상기 화학식 1에서, $0<x_1<1$, $0\leq y_1\leq 0.5$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $0<n_1\leq 0.2$ 을 만족할 수 있다.

[0047] 구체적으로, $0<x_1<1$, $y_1=0$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $00<n_1\leq 0.2$ 또는 $0<x_1<1$, $0<y_1\leq 0.5$, $0<z_1\leq 0.5$ 및 $0<n_1\leq 0.15$일 수 있다. 보다 구체적으로, $0.5<x_1<1$, $y_1=0$, $0<z_1\leq 0.3$ 및 $0<n_1\leq 0.1$ 또는 $0<x_1<1$, $0<y_1\leq 0.3$, $0<z_1\leq 0.3$ 및 $0<n_1\leq 0.1$ 일 수 있다.

[0048] 이때, y_1이 0인 경우는 양전하를 띄는 경질 고분자일 수 있고, y_1이 0 초과인 경우는 양전하를 띄는 연질 고분자일 수 있다.

[0049] 상기 음이온성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있고, 상기 화학식 2에서, $0<x_2<1$, $0\leq y_2\leq 0.5$, $0<z_2\leq 0.5$ 및 $0<n_2\leq 0.2$을 만족할 수 있다.

[0050] 구체적으로, $0<x_2<1$, $y_2=0$, $0<z_2\leq 0.5$ 및 $0<n_2\leq 0.2$ 또는 $0<x_2<1$, $0<y_2\leq 0.5$, $0<z_2\leq 0.5$ 및 $0<n_2\leq 0.15$일 수 있다. 보다 구체적으로, $0.5<x_2<1$, $y_2=0$, $0<z_2\leq 0.3$ 및 $0<n_2\leq 0.1$ 또는 $0<x_2<1$, $0<y_2\leq 0.3$, $0<z_2\leq 0.3$ 및 $0<n_2\leq 0.1$일 수 있다.

[0051] 이때, y_2가 0인 경우는 음전하를 띄는 경질 고분자일 수 있고, y_2가 0 초과인 경우는 음전하를 띄는 연질 고분자일 수 있다.

[0052] 상기 양전하 고분자 및 음전하 고분자를 포함함으로써, 본 발명의 바인더는 실리콘 부피 변화를 완충시킬 수 있다.

[0053] 특히, 상기 화학식 1에서 $y_1=0$을 만족하는 양이온성 고분자와 상기 화학식 2에서 $0<y_2\leq 0.5$을 만족하는 음이온성 고분자를 포함하는 경우에 부피 팽창으로 인한 전극의 응력을 효율적으로 분산시켜 셀의 성능이 가장 우수할 수 있다.

[0054] 상기 고분자 바인더 용액을 제조하는 단계는 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 1 : 0.5 내지 2의 중량비율로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 양이온성 고분자 및 음이온성 고분자를 1 : 0.8 내지 1.5 또는 1 : 0.8 내지 1의 중량비율로 혼합할 수 있다.

[0055] 상기 전극을 제조하는 단계에서, 상기 음극 활물질은 전체 슬러리를 기준으로 50 내지 90 중량비로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 음극 활물질은 전체 슬러리를 기준으로 50 내지 80 중량비 또는 55 내지 70 중량비로 혼합할 수 있다.

[0056] 상기 전극을 제조하는 단계에서, 상기 도전재는 전체 슬러리를 기준으로 10 내지 30 중량비로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 도전재는 전체 슬러리를 기준으로 15 내지 30 중량비 또는 15 내지 25 중량비로 혼합할 수 있다.

[0057] 상기 전극을 제조하는 단계에서, 상기 고분자 바인더 용액은 전체 슬러리를 기준으로 10 내지 30 중량비로 혼합할 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 바인더 용액은 전체 슬러리를 기준으로 15 내지 30 중량비 또는 15 내지

25 중량비로 혼합할 수 있다.

[0058] 상기 전극을 제조하는 단계 이후에, 80 내지 150℃에서 1 내지 15시간 동안 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 건조시키는 단계는 100 내지 150℃에서 5 내지 10시간 동안 진공건조하여 수행할 수 있다.

[0060] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 다만 하기의 실시예는 본 발명의 내용을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0062] **제조예 1 : 폴리아크릴아마이드 기반 양전하를 띄는 경질 고분자 바인더 제조**

[0063] 10 mM 인산완충용액(pH 7) 10g 당 라프트사슬이동제 0.018g, 2,2’-아조비스(2-메틸프로피온아마딘)다이하이드로클로라이드 0.001g, 아크릴아마이드(AAm) 1.03g, (3-아크릴아미도프로필)트리메틸암모늄클로라이드(APTC) 0.827g을 둥근 부피 플라스크에 넣어 1000 rpm의 속도로 교반하여 섞어주었다. 플라스크 내부 혼합물의 산소 제거를 위해 동결-해동 방법을 3번 반복적으로 시행하여 내부에 질소 분위기를 만들어주었다. 중합은 히팅 맨틀에서 70℃ 12시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 완료된 고분자는 투석백에 넣어 초순수에서 3일 동안 투석을 진행하여 미반응 단량체를 제거하였다. 그 후 동결건조를 통해 폴리아크릴아마이드 기반 양전하를 띄는 경질 고분자를 수득하였다.

[0064] **제조예 2 : 폴리아크릴아마이드 기반 양전하를 띄는 연질 고분자 바인더 제조**

[0065] 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트(M_n 360, PEG) 0.142 g를 전구체들과 함께 넣어준 것을 제외하고는 제조예 1과 동일하게 양전하를 띄는 연질 고분자를 수득하였다.

[0066] **제조예 3 : 폴리아크릴아마이드 기반 음전하를 띄는 경질 고분자 바인더 제조**

[0067] 10 mM 인산완충용액(pH 7) 10g 당 라프트사슬이동제 0.018g, 2,2’-아조비스(2-메틸프로피온아마딘)다이하이드로클로라이드 0.001g, 아크릴아마이드(AAm) 1.03g, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판설폰산(AMPS) 1.375g을 둥근 부피 플라스크에 넣어 1000 rpm의 속도로 교반하여 섞어주었다. 플라스크 내부 혼합물의 산소 제거를 위해 동결-해동 방법을 3번 반복적으로 시행하여 내부에 질소 분위기를 만들어주었다. 중합은 히팅 맨틀에서 70℃ 12시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 완료된 고분자는 투석백에 넣어 초순수에서 3일 동안 투석을 진행하여 미반응 단량체를 제거하였다. 그 후 동결건조를 통해 폴리아크릴아마이드 기반 양전하를 띄는 경질 고분자를 수득하였다.

[0068] **제조예 4 : 폴리아크릴아마이드 기반 음전하를 띄는 연질 고분자 바인더 제조**

[0069] 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트(M_n 360, PEG) 0.142 g를 전구체들과 함께 넣어준 것을 제외하고는 제조예 3과 동일하게 음전하를 띄는 연질 고분자를 수득하였다.

[0070] **비교제조예 1 : 폴리아크릴아마이드 고분자 바인더 제조**

[0071] 10 mM 인산완충용액(pH 7) 10g 당 라프트사슬이동제 0.018g, 2,2’-아조비스(2-메틸프로피온아마딘)다이하이드로클로라이드 0.001g, 아크릴아마이드(AAm) 1.286g을 둥근 부피 플라스크에 넣어 1000 rpm의 속도로 교반하여 섞어주었다. 플라스크 내부 혼합물의 산소 제거를 위해 동결-해동 방법을 3번 반복적으로 시행하여 내부에 질소 분위기를 만들어주었다. 중합은 히팅 맨틀에서 70℃ 12시간 동안 반응을 진행하였다. 반응 완료된 고분자는 투석백에 넣어 초순수에서 3일 동안 투석을 진행하여 미반응 단량체를 제거하였다. 그 후 동결건조를 통해 폴리아크릴아마이드 고분자를 수득하였다.

[0073] **실시예 1 : 전극 제조**

[0074] 제조예 1과 제조예 4에서 얻어진 고분자 용액을 수계 바인더로 사용하였다. 바인더 내 서로 다른 종류의 전하를 가진 고분자의 무게 비율을 1:1이다. 음극 활물질, 도전재, 바인더를 섞어 슬러리를 만들고 집전체에 캐스팅하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극의 무게비는 실리콘:도전재:바인더=60:20:20이다. 건조는 120℃에서 진공건조를 6시간 동안 실시하였다.

[0075] **실시예 2 : 전극 제조**

[0076] 제조예 1과 실시예 3에서 얻어진 고분자 수용액을 수계 바인더로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0077] **실시예 3 : 전극 제조**

[0078] 제조예 2과 제조예 3에서 얻어진 고분자 수용액을 수계 바인더로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0079] **실시예 4 : 전극 제조**

[0080] 제조예 2과 제조예 4에서 얻어진 고분자 수용액을 수계 바인더로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0081] **실시예 5 : 전극 제조**

[0082] 실리콘 대신 실리콘 산화물(SiO_x)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0084] **실시예 6 : 하프셀(half cell) 제조**

[0085] 실시예 1에서 제조된 전극을 작업(working) 전극으로, 리튬 금속 디스크(lithium metal disk)를 상대(counter) 전극 및 기준(reference) 전극으로 하여 코인 셀 (coin cell) 형태의 하프셀을 제조하였다. 분리막은 폴리프로필렌(polypropylene, PP)을 사용하였고 액체 전해질은 1.3M $LiPF_6$ in EC/DEC(3/7, v/v) + 10% FEC을 사용하여 하프셀을 제조하였다.

[0086] 충/방전 사이클 과정에서의 오랜 용량 유지 특성 (long term cycling performance)은 0.5 mg/cm^2으로 제어된 매스 로딩레벨(mass loading level)을 갖는 전극들을 0.005-1.5V의 전압 범위에서 초기 형성 사이클 (initial formation cycle)을 진행하였다. 이후 사이클에서는 0.5C (충전/방전)의 전류 밀도로 충/방전을 진행하였다.

[0087] **실시예 7 : 하프셀(half cell) 제조**

[0088] 실시예 2에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0089] **실시예 8 : 하프셀(half cell) 제조**

[0090] 실시예 3에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0091] **실시예 9 : 하프셀(half cell) 제조**

[0092] 실시예 4에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0093] **실시예 10 : 하프셀(half cell) 제조**

[0094] 실시예 5에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0096] **비교예 1 : 전극 제조**

[0097] 비교제조예 1에서 얻어진 고분자 수용액을 수계 바인더로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1와 동일하게 전극을 제조하였다.

[0098] **비교예 2 : 전극 제조**

[0099] 비교제조예 1에서 얻어진 고분자 수용액을 수계 바인더로 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일하게 전극을 제조하였다.

[0100] **비교예 3 : 하프셀(half cell) 제조**

[0101] 비교예 2에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0102] **비교예 4 : 하프셀(half cell) 제조**

[0103] 비교예 2에서 제조된 전극을 작업 전극으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일하게 하프셀을 제조하였다.

[0105] **실험예 1**

[0106] 본 발명에 따른 고분자 바인더의 구조를 확인하기 위해, 제조예 1 내지 4 및 비교제조예 1의 고분자 바인더를 대상으로 ^{1}H NMR(핵자기공명) 분석을 수행하였으며, 그 결과를 도 2에 나타냈다.

[0107] 도 2는 제조예 1 내지 4의 이온성 고분자 바인더 및 비교제조예 1의 고분자 바인더의 ^{1}H NMR(핵자기공명) 분석 결과이다. 도 2를 살펴보면 합성한 각 고분자의 단량체별 중합 비율을 알 수 있다. 제조예 1과 2에서는 a, b 에 해당하는 그래프의 높이를 통해서 양이온성 중합체의 비율을 확인하였고 c, d 와 e, f에 해당하는 그래프의 높이를 통해서 각각 아크릴아마이드와 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트 부분의 비율을 확인하였다. 제조예 3과 4에서는 a와 b 에 해당하는 그래프의 높이를 통해 음이온성 중합체의 비율을 확인하였고 c, d 와 e, f 에 해당하는 그래프의 높이를 통해 각각 아크릴 아마이드와 폴리에틸렌글라이콜 아크릴레이트 부분의 비율을 확인하였다.

[0109] **실험예 2**

[0110] 본 발명에 따른 고분자 바인더의 기계적 물성을 확인하기 위해, 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극의 기계적 물성을 평가하였으며, 그 결과를 도 3에 나타냈다.

[0111] 기계적 물성 평가는 제조된 전극의 결착력 평가(180° peel-off test)를 수행하여 진행하였다.

[0112] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에서 제조한 전극의 기계적 물성을 평가한 결과 그래프이다. 도 3을 살펴보면, 실시예 1의 전극은 제조예 1과 4의 이온성 고분자 바인더를 포함하여 비교제조예 1의 고분자 바인더를 포함하는 비교예 1의 전극과 비교하여 접착력이 더 우수한 것을 확인하였다.

[0113] 이를 통해, 본 발명에 따른 이온성 고분자 바인더는 비교예와 비교하여 실리콘 입자 상에 양전하 고분자 및 음전하 고분자가 층을 이뤄(layered) 입자끼리의 접착력이 우수한 것을 알 수 있다. 이는 수소결합만 있는 비교예 1에 비해 수소 결합과 쿨롱 상호작용이 모두 있는 실시예 1의 전극내 고분자 바인더가 외부 응력을 더 잘 수용하여 전극에서 떨어지지 않고 구조를 잘 유지하는 것을 알 수 있다.

[0115] **실험예 3**

[0116] 본 발명에 따른 고분자 도전재로 제조한 전극을 포함하는 하프셀의 부피 팽창 결과를 확인하기 위해, 실시예 6 및 비교예 3에서 제조된 하프셀을 대상으로 부피팽창 테스트를 수행하였으며, 그 결과를 도 4에 나타냈다.

[0117] 부피팽창 테스트는 25℃의 항온 챔버 내에서, 상기 각 제조된 하프셀에 대해, 0.01 내지 1.2 V의 전압 범위에서, 0.5 C로 충전하고 0.5 C로 방전하는 과정을 100회 반복한 조건에서 수행하였다.

[0118] 도 4는 실시예 6 및 비교예 3에서 제조된 하프셀의 부피팽창 테스트 결과이다. 도 4를 살펴보면, 비교예 3은 100사이클 후 전극의 두께가 2배 이상 증가하여 초기 사이클 대비 부피팽창의 큰 변화가 있는 반면에 실시예 6의 경우에는 절반이하의 부피팽창을 보여주었다.

[0119] **실험예 4**

[0120] 본 발명에 따른 고분자 바인더를 포함하는 리튬 이차 전지의 용량 및 쿨롱효율을 확인하기 위해, 실시예 6 내지 실시예 10, 비교예 3과 4에서 제조된 하프셀을 대상으로 충방전 사이클 과정에서 용량 및 쿨롱 효율을 평가하는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 5 및 도 6에 나타냈다.

[0121] 사이클에 따른 리튬 이차 전지의 용량 및 쿨롱효율을 평가하는 실험은 하기와 같이 수행하였다.

[0122] 상기 실험은 25℃의 항온 챔버 내에서, 상기 각 제조된 하프셀에 대해, 0.01 내지 1.5 V의 전압 범위에서, 0.5 C로 충전하고 0.5 C로 방전하는 과정을 100회 반복한 조건에서 진행하였다.

[0123] 도 5는 실시예 6 내지 실시예 9 및 비교예 3에서 제조된 하프셀의 용량 및 쿨롱 효율을 테스트한 결과 그래프이고, 도 6은 실시예 10 및 비교예 4에서 제조된 하프셀의 용량 및 쿨롱 효율을 테스트한 결과 그래프이다.

[0124] 도 5를 살펴보면, 실시예 6 내지 실시예 9 및 비교예 3의 하프셀을 비교하면 비교예 3의 하프셀은 수소결합만 있으므로 자가치유와 부피팽창 억제에 한계가 있다. 그에 반해, 실시예 6 내지 실시예 9는 수소결합과 가역적인 쿨롱 상호작용까지 더해져서 안정적인 셀 성능을 보였다.

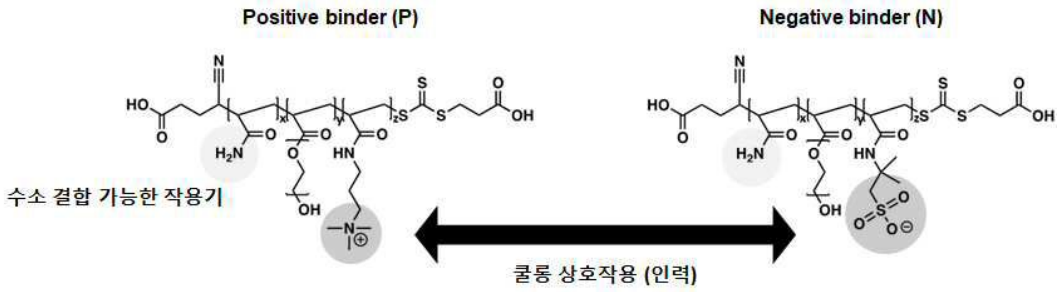
[0125] 그 중에서도 실시예 6의 하프셀이 가장 안정적이고 높은 용량을 보여줬고, 이는 실리콘 주변은 경질 고분자가 감싸고 그 주위를 연질 고분자가 감싸주는 구조가 실리콘의 부피팽창을 제일 효과적으로 억제할 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0126] 도 6을 살펴보면, 실리콘 산화물에서도 마찬가지로 쿨롱 상호작용이 있는 실시예 10의 하프셀 성능이 수소결합만 있는 비교예 4의 하프셀의 성능보다 우수한 것을 확인하였다.

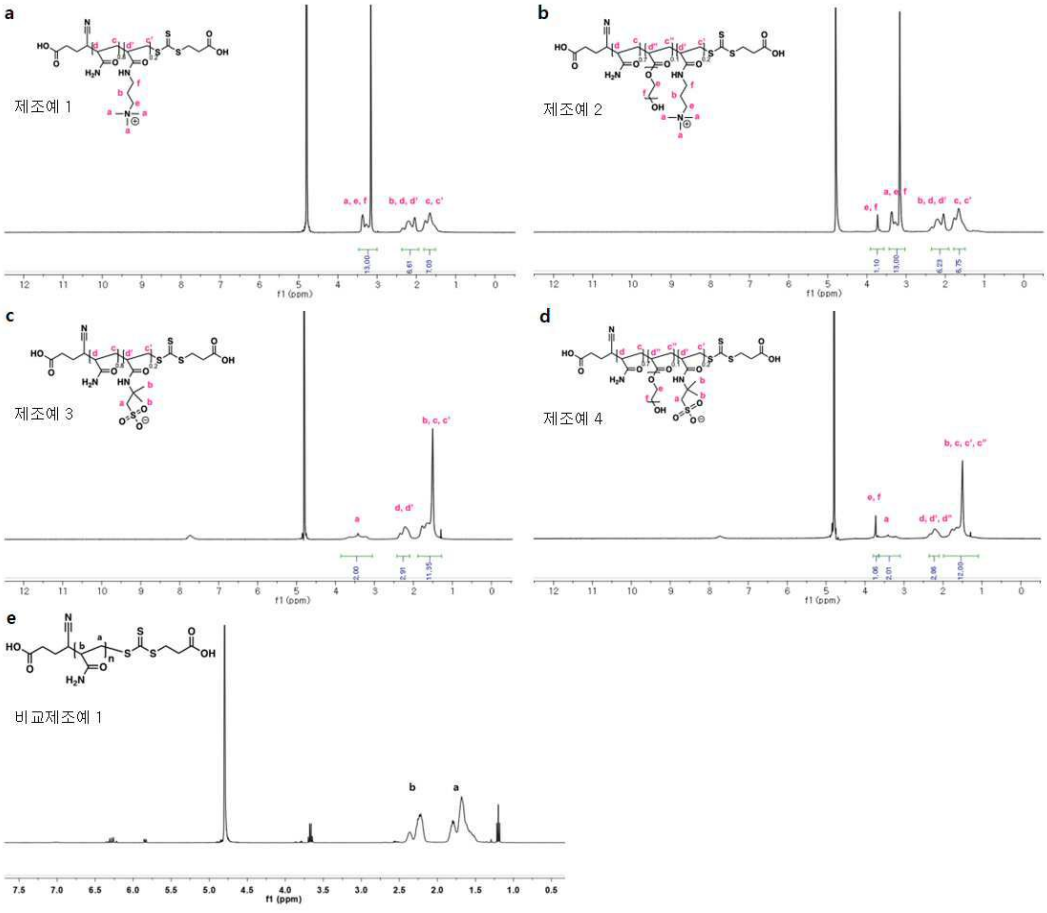
[0128] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

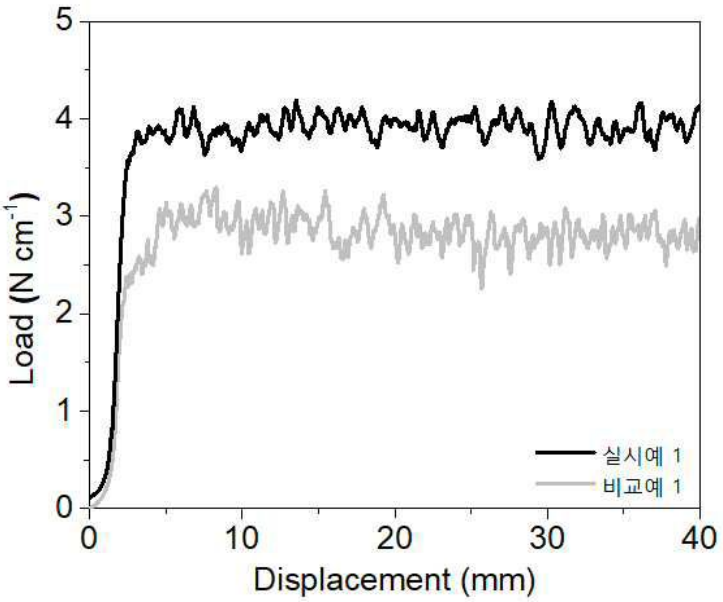
도면1



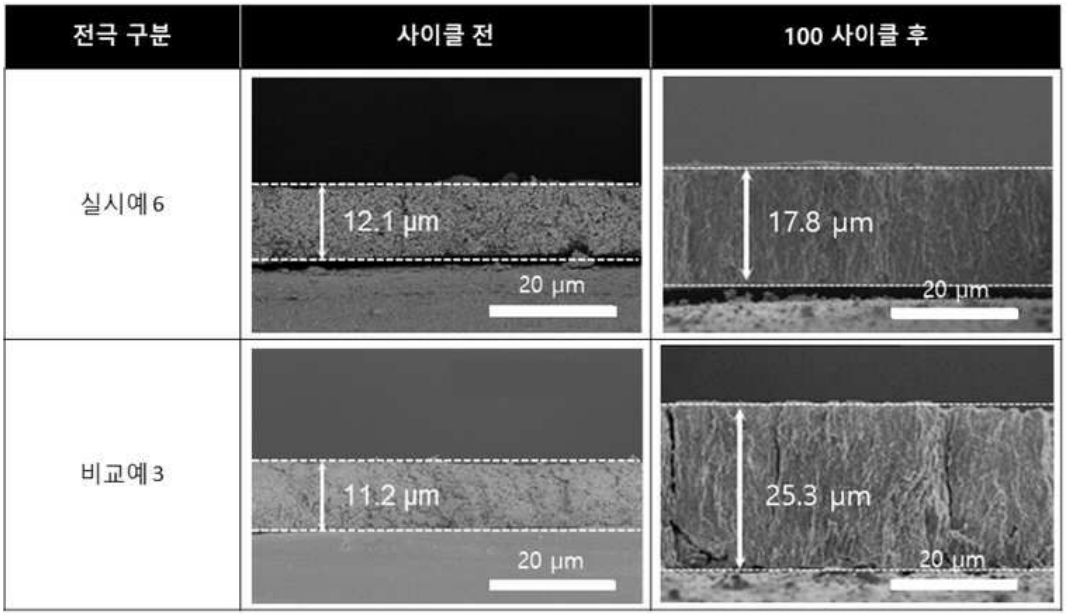
도면2


a
제조예 1
b
제조예 2
c
제조예 3
d
제조예 4
e
비교제조예 1
f1 (ppm)

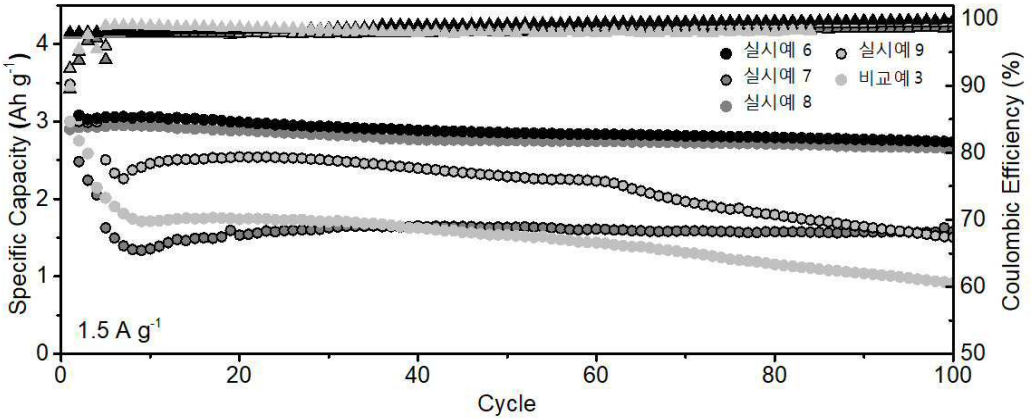
도면3


Load (N cm-1)
Displacement (mm)
실시예 1
비교예 1

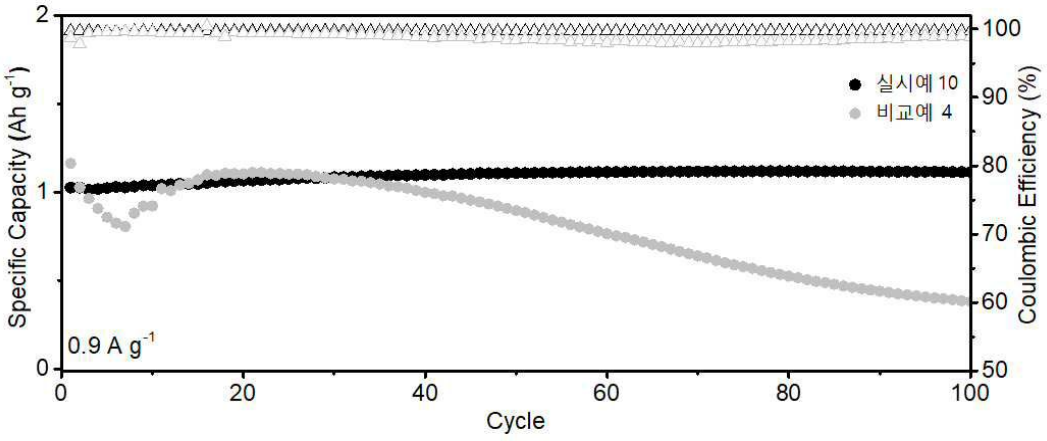
도면4


전극 구분
사이클 전
100 사이클 후
실시예 6
비교예 3
12.1 μm
17.8 μm
11.2 μm
25.3 μm
20 μm

도면5


Specific Capacity (Ah g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle
1.5 A g-1
실시예 6
실시예 7
실시예 8
실시예 9
비교예 3

도면6


Specific Capacity (Ah g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle
0.9 A g-1
실시예 10
비교예 4