



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0126363
(43) 공개일자 2022년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08B 37/08 (2006.01) C08B 37/00 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08B 37/003 (2013.01)
C08B 37/0084 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0030509

(22) 출원일자 2021년03월09일
심사청구일자 2021년03월09일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

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

라지브 케이 케이
인도, 686693, 카라푸라칼 하우스, 케랄라 에나
쿨람 탈라코데 피.오
장원석
서울특별시 강북구 노해로9나길 7, 202호(수유동,
가람빌라)

(74) 대리인
특허법인이름리온

전체 청구항 수 : 총 14 항

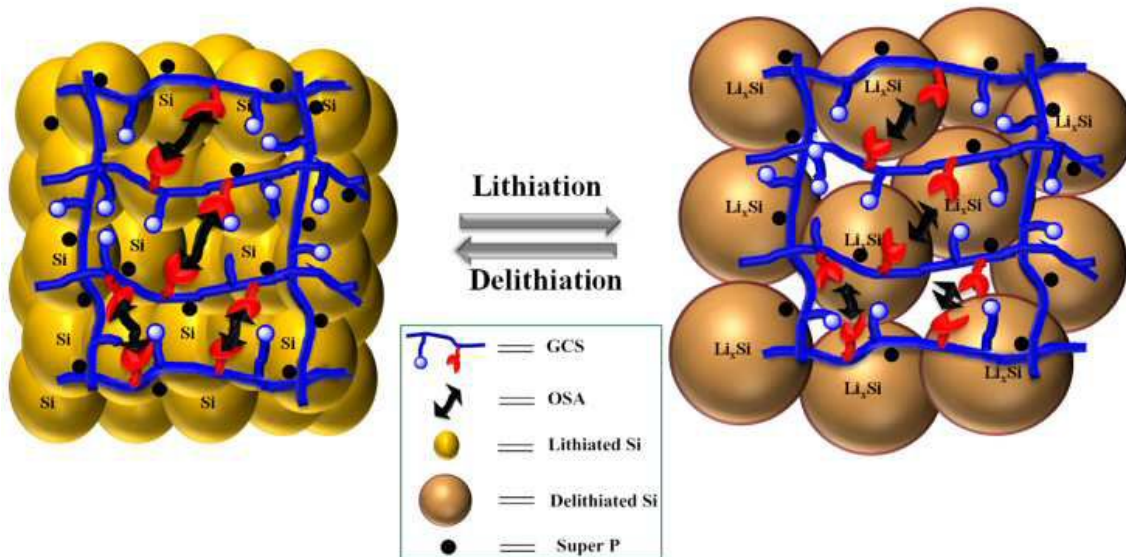
(54) 발명의 명칭 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는
실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지

(57) 요약

본 발명은 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘
음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리콜키토산을 포함하는 주
쇄에 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킴으로써 3차원 네트워크 구조를 갖는 가교 공중합체를

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



제조하고, 이를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 나노입자의 표면에 존재하는 수산화기(-OH)와의 강한 상호작용에 의해 자가 치유 능력을 가져 실리콘 나노입자의 급격한 파괴 팽창을 방지할 수 있으며, 우수한 기계적 강도 및 접착력을 가질 수 있다.

또한 본 발명은 가교 공중합체를 실리콘 음극용 바인더를 사용하여 실리콘 음극에 적용 시 실리콘 나노입자의 큰 체적변화를 효과적으로 완충하여 전지의 가역성, 율 특성 및 사이클링 안정성을 개선하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345295548
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 산학협력단
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345283107
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 산학협력단
연구기간	2020.03.02 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및
상기 주쇄의 겹가지에 결합되고, 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄;를 포함하고,
상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드기가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 가교 공중합체.

청구항 2

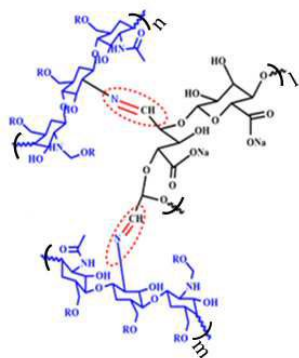
제1항에 있어서,
상기 산화된 알긴산나트륨은 산화도가 10 내지 40 몰%인 것인 가교 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 측쇄는 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중량%를 포함하는 것인 가교 공중합체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 가교 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체.
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, n, m 및 l은 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.9: 1: 0.9 내지 1.5: 1: 1.5이다.)

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 607,7438 내지 668,2496 g/mol인 것인 가교 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 가교 공중합체는 시프 염기 반응에 의해 아민 결합된 것으로 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태인 것인 가교 공중합체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항의 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더.

청구항 8

제7항의 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극.

청구항 9

제8항의 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 10

알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계; 및

상기 산화된 알긴산나트륨에 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고,

상기 가교 공중합체는 상기 글리콜 키토산의 아민기와 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 알긴산나트륨에 메타과요오드산염나트륨을 혼합하여 상기 알긴산나트륨을 10 내지 40 몰%로 산화시키는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 산화된 알긴산나트륨을 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중량%를 혼합하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 25 내지 30 °C에서 5 내지 30 분 동안 pH가 6 내지 8 범위에서 수행하는 것인 가교 공중합체의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 알긴산나트륨에 메타과요오드산염나트륨을 4 내지 6 시간 동안 혼합하여 상기 알긴산나트륨을 22 내지 27 몰%로 산화시키는 것이고,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 산화된 알긴산나트륨을 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 8 내지 12 중량%를 혼합하고,

상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 25 내지 30 ℃에서 5 내지 30 분 동안 pH가 7 내지 7.2 범위에서 수행하고,

상기 가교 공중합체는 시프 염기 반응에 의해 아민 결합된 것으로 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태이고,

상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 625.9135 내지 627.1665 g/mol인 것인 가교 공중합체의 제조방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장 장치 중 리튬이온배터리(LIB) 시스템은 휴대용 전자 장치 및 전기차량을 포함한 전자 분야에서 넓게 적용될 수 있다. 또한, 높은 에너지 밀도, 내구성 있는 사이클 수명 및 저렴한 비용으로 인해 전자제품 시장에서 대용량 리튬 이온 배터리에 대한 수요가 증가해왔다. 실리콘 음극은 기존에 사용되던 흑연 음극(~ 372 mAh/g) 보다 10배 이상 높은 우수한 이론적 용량(~ 4200 mAh/g)과 낮은 동작 전위(working potential)를 가지며 자연에서 풍부함 때문에 리튬 이온 배터리의 유망한 음극 재료로 여겨지고 있다.

[0003] 그러나 리튬 이온의 반복되는 삽입 및 탈리 공정 동안 급격한 부피 팽창은 실리콘 입자의 분쇄, 전기적 단선 및 용량과 사이클링 성능의 급격한 감소를 야기하여 실리콘 음극의 구현에는 실질적 어려움이 존재한다.

[0004] 부피 변화를 효과적으로 제어하는 것은 실리콘 나노 입자 활용에 없어서는 안 될 요구 사항이기에 리튬의 삽입 및 탈리 과정에서 실리콘의 부피 확장 문제를 극복하기 위해 수많은 연구가 진행되고 있다. 부피 변화를 줄이고 실리콘 음극의 전기 화학적 성능을 향상시키는데 있어서, 입자 크기 축소나 특수 설계나노 와이어, 나노 튜브, 나노 스피어와 같은 구조적 설계 및 실리콘 코팅표면, 실리콘 기반 복합재(Si/C)의 제조와 같이 효과적인 방법들이 있다.

[0005] 이러한 방법 외에 고분자 바인더는 음극에서 비율이 상대적으로 낮아도 실리콘 음극의 사이클 수명과 에너지 밀도를 효과적으로 개선할 수 있다. 일반적으로 고분자 바인더는 실리콘 표면의 수산화기(-OH)와의 강력한 화학적 상호 작용(수소 및 공유 결합)을 통해 사이클링 중에 전극의 온전함을 유지하게 하는 물질이다.

[0006] 그러나 기존 바인더 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)는 실리콘과의 약한 반데르발스 상호 작용으로 인해 실리콘 음극의 급격한 부피 팽창에 대한 관리 능력이 제한적인 문제가 있다. 또한, 기존의 바인더는 전극 제조 공정 중 N-메틸피롤리디논(NMP)과 같은 독성 용매를 사용하는 단점이 있었다.

[0007] 이에 다른 대안으로 폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸셀룰로오스(CMC), 폴리비닐알콜(PVA), 도파민, 알긴산 나트륨(SA) 및 키토산이 연구되었으며, 이러한 기능성 고분자 바인더는 우수한 기계적 특성이나 실리콘에 대한 높은 결합력으로 기존 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)에 비해 사이클 안정성이 향상되었다. 또한, 이온적 및 전기적으로 전도성을 가진 다양한 종류의 고분자 바인더는 기존 전도성 전극 첨가제에 비해 더 안정적인 이온/전자 경로를 제공할 수 있어 음극의 성능을 향상시키는 또 다른 대안이 된다.

[0008] 그러나 기존의 바인더는 모두 부피 변화 동안 극심한 응력과 변형을 조건에서 실리콘 입자와 충분히 강하고 안정적인 접착력을 제공하는 것이 어려운 문제가 있다. 그 이유 중 한 가지는 고분자와 실리콘의 상호 작용이 관련된 주쇄의 1차원(1D) 구조로 인해 점 또는 선형 접촉으로 제한되는데 있다. 따라서 이러한 상호 작용을 넘어서서 기능할 수 있는 새로운 고분자 바인더를 개발하는 것이 필수적이다.

- [0009] 기존의 선형 바인더 외에 실리콘 입자 주변을 둘러싼 3차원(3D) 네트워크를 구축하기 위해 다양한 가교 고분자 바인더가 연구되었다. 이러한 가교 고분자는 높은 기계적 강도와 변형에 대한 저항을 부여하여 체적 변화를 효과적으로 견디고 전극의 전기접점(electrical contact) 손실과 박리를 줄여 전기 화학적 성능이 향상된다.
- [0010] 또한, 자가 치유 고분자는 손상 후 자발적으로 복구하는 특성으로 실리콘 기반 음극 바인더로서 주목을 받고 있다. 자가 치유 고분자는 기계적 손상을 자발적으로 복구하여 리튬이온의 삽입 및 탈리 동안 실리콘 전극에서 발생하는 큰 부피 변화를 억제하여 리튬 이온 배터리에서 긴 수명을 달성하게 한다.
- [0011] 이에 따라, 실리콘 음극의 부피 팽창에 따른 요구 사항을 충족하는 자가 치유 물질의 설계와 합성에 많은 노력이 있었다. 이황화결합, 이민 결합, 붕산염 에스테르 결합(borate ester bond), 수소 결합, 금속 리간드 배위(metal-ligand coordination), 호스트 게스트 상호 작용(host-guest interaction) 및 π - π 적층 상호 작용(π - π stacking interaction)과 같은 다양한 동적 자가 치유 화학 물질의 초분자 상호 작용이 그 가능성을 입증하였다.
- [0012] 그러나 대부분의 가교 반응에는 다단계 절차, 고온 및 독성 반응물과 같은 어려운 조건이 필요하며 실리콘의 급격한 체적변화를 효과적으로 완화시키지 못하였다. 따라서 간단하고 효율적인 공정으로 실리콘 체적변화에 따른 손상을 효과적으로 견딜 수 있는 고분자 바인더에 대한 기술개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0013] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제2016-0034082호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 상기와 같은 실리콘 나노입자의 부피 팽창 문제를 해결하기 위하여 본 발명은 글리콜키토산을 포함하는 주쇄에 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킴으로써 3차원 네트워크 구조를 갖는 가교 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 자가 치유 능력을 가져 실리콘 나노입자의 부피팽창을 방지하는 동시에 접착력이 우수한 실리콘 음극용 바인더를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성이 향상된 리튬이온전지를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명은 가교 공중합체의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명은 아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 결가지에 결합되고, 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄;를 포함하고, 상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드기가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 가교 공중합체를 제공한다.
- [0020] 또한 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더를 제공한다.
- [0021] 또한 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.
- [0022] 또한 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.
- [0023] 또한 본 발명은 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계; 및 상기 산화된 알긴산나트륨에 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 글리콜 키토산의 아민기와 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명에 따른 가교 공중합체는 리콜키토산을 포함하는 주쇄에 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄를 가교 결합시킴으로써 3차원 네트워크 구조를 갖는 가교 공중합체를 제조하고, 이를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 실리콘 나노입자의 표면에 존재하는 수산화기(-OH)와의 강한 상호작용에 의해 자가 치유 능력을 가져 실리콘 나노입자의 급격한 파괴 팽창을 방지할 수 있으며, 우수한 기계적 강도 및 접착력을 가질 수 있다.
- [0025] 또한 본 발명에 따른 가교 공중합체를 실리콘 음극용 바인더를 사용하여 실리콘 음극에 적용 시 실리콘 나노입자의 큰 체적변화를 효과적으로 완충하여 전지의 가역성, 율 특성 및 사이클링 안정성을 개선하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0026] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

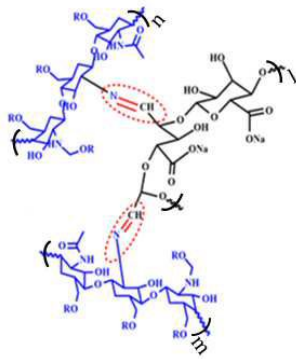
도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은 본 발명에 따른 가교 공중합체를 포함한 실리콘 음극용 바인더에 대하여 리튬화 및 탈리튬화에 따른 자가 치유 반응을 도식화하여 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 ^1H NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔과 산화된 알긴산나트륨(OSA) 및 글리콜 키토산(GCS)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10, GCS-*I*-OSA-5, GCS 및 PVdF 바인더의 접합 강도를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 상기 실시예 3에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더에 대한 자가 치유 과정의 개략도(a), pH 7 내지 7.3 범위에서의 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔의 제조과정(b) 및 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔의 자가 치유 거동 시연 사진(c)을 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 (a) 0.2C의 전류 밀도에서의 100회 사이클 후 충방전 성능, (b) 1회 및 100회 사이클에 대한 실리콘 음극의 갈바노스태틱 충전/방전 전위 프로파일, (c) 실리콘 음극의 쿨롱 효율, (d) 0.05C 내지 5C의 다양한 전류 밀도에서의 실리콘 음극의 율 특성, (e) 150회 사이클링 동안 0.5C 전류 밀도에서의 실리콘 음극의 사이클링 성능, (f) 0.7 내지 0.8 mg/cm²의 로딩량과 1C 전류 밀도 조건에서의 실리콘 음극의 장기 사이클링 안정성 결과를 각각 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5) 및 비교예 1(GCS)에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 순환 전압전류법(CV) 측정 결과를 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 3, 4 및 비교예 1에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 1회, 50회, 100회 사이클링 후 a) 비교예 1(GCS), b) 실시예 4(GCS-OSA-5), c) 실시예 3(GCS-OSA-10)의 나이퀴스트 플롯과 d) 등가 회로 모델을 나타낸 것이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 5, 6 및 비교예 3에서 제조된 실리콘/흑연 음극을 이용한 리튬이온전지의 0.2C의 전류 밀도에서 100회 사이클링한 후 방전 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 3(c), 4(b) 및 비교예 1(a), 2(d)에서 제조된 실리콘 음극을 이용하여 리튬이온전지에 대하여 0.2C 전류밀도에서 사이클 전과 100 사이클링 후(')의 실리콘 음극 표면 형태를 나타낸 것이다.
- 도 12는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대한 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 본 발명을 실시예 및 도면과 함께 상세하게 설명한다.
- [0029] 본 발명은 가교 공중합체, 이를 포함하는 실리콘 음극용 바인더, 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극 및 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지에 관한 것이다.
- [0030] 앞서 설명한 바와 같이, 기존의 실리콘 음극은 리튬 이온의 반복되는 삽입 및 탈리 공정 동안 급격한 부피 팽창이 발생하여 실리콘 나노입자가 분해되거나, 전기적인 단선, 용량 저하 및 사이클 성능의 급격한 감소를 야기하였다.
- [0031] 이에 본 발명에서는 이러한 실리콘 나노입자의 부피 팽창 문제를 개선하기 위해 글리콜키토산을 포함하는 주쇄에 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄를 가교 결합시켜 접합 네트워크 구조를 갖는 가교 공중합체를 제조하고, 이를 실리콘 음극용 바인더로 적용 시 기계적 강도 및 접착력이 우수한 동시에 실리콘 나노입자의 표면에 존재하는 수산화기(-OH)와의 강한 상호작용에 의해 자가 치유 능력을 가져 실리콘 나노입자의 급격한 부피 팽창을 방지할 수 있다.
- [0032] 또한 상기 실리콘 음극용 바인더를 이용하여 실리콘 음극에 적용할 경우 실리콘 전극의 리튬화 및 탈리튬화 시 실리콘 나노입자의 큰 체적변화를 효과적으로 완충하여 전지의 가역성, 율 특성 및 사이클링 안정성을 개선하여 전지의 충방전 성능 및 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 이 밖에도 다단계 공정, 고온 및 독성 물질을 필요로 하지 않아 경제적이고 환경친화적인 이점이 있다.
- [0033] 구체적으로 본 발명은 아민기를 갖는 글리콜 키토산을 포함하는 주쇄; 및 상기 주쇄의 곁가지에 결합되고, 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 포함하는 측쇄;를 포함하고, 상기 주쇄의 아민기와 상기 측쇄의 알데히드가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 가교 공중합체를 제공한다.
- [0034] 상기 주쇄인 글리콜 키토산은 환경 친화적이며, 제조 원가가 저렴하고 전극과의 결합성이 우수한 이점이 있다. 또한 용해도가 좋으며, 상기 글리콜 키토산과 실리콘 음극 표면 사이의 수소결합을 통한 성능 향상이 우수한 특성이 있다. 이러한 상기 글리콜 키토산은 상기 주쇄의 산화된 알긴산나트륨과의 아민 결합에 의해 실리콘 음극 내에서 3차원 네트워크 구조의 가교 공중합체를 형성함으로써 실리콘 나노입자의 부피팽창을 억제할 수 있고, 이로 인해 전자 전도도 및 리튬이온의 확산속도를 증대시켜 낮은 방전전압으로 출력 특성이 떨어지는 문제를 개선할 수 있다.
- [0035] 일반적인 알긴산나트륨은 우수한 기계적 물성과 실리콘 나노입자에 대하여 강한 결합력을 가지는 특성이 있다. 그러나 일반적인 알긴산나트륨을 단독 사용할 경우 1차원 구조로 인해 실리콘 나노입자와의 상호 작용 시 점 또는 선형 접촉만 가능하여 강하고 안정적인 접착력을 갖는 것이 어려운 문제가 있다. 뿐만 아니라 상기 글리콜 키토산과 가교 결합이 잘 이루어지지 않는 단점이 있다. 이에 본 발명에서는 상기 알긴산나트륨을 산화시켜 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 적용하여 실리콘 나노입자와의 접착성을 개선하고, 상기 글리콜 키토산의 아민기와와의 가교를 향상시킬 수 있다.
- [0036] 상기 측쇄인 산화된 알긴산나트륨은 산화도가 10 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 35 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 몰%, 가장 바람직하게는 22 내지 27 몰%일 수 있다. 상기 산화도는 고분자 반복단위 100개당 산화된 개수를 의미하며, 몰%(mol%)로 나타낼 수 있다. 이때, 상기 산화된 알긴산나트륨의 산화도가 10 몰% 미만이면, 상기 글리콜 키토산과의 결합 부위인 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기 반응 사이트(site)가 줄어들어 충분히 가교 결합되지 않을 수 있다. 반대로 40 몰% 초과이면 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기 반응 사이트(site)는 증가할 수 있으나, 상대적으로 상기 글리콜 키토산의 함량이 급격하게 줄어들어 3차원 네트워크 구조를 갖는 가교 공중합체를 형성할 수 없다.
- [0037] 상기 측쇄는 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 18 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 12 중량%를 포함할 수 있다. 상기 측쇄의 함량이 1 중량% 미만이면 기계적 물성이 저하되고, 실리콘 음극에 적용 시 실리콘 나노입자와의 접착력이 저하될 수 있다. 반대로 20 중량% 초과이면 더 이상의 향상된 자가 치유 능력을 기대할 수 없다.
- [0038] 상기 가교 공중합체는 주쇄인 글리콜 키토산의 아민기와 측쇄인 산화된 알긴산나트륨의 알데히드가 시프(Schiff) 염기 반응에 아민 결합된 것일 수 있다.
- [0039] 바람직하게는 상기 가교 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 가교 공중합체일 수 있다.

[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] (상기 화학식 1에서, n, m 및 l은 각 반복단위의 중합 몰비로서 0.9: 1: 0.9 내지 1.5: 1: 1.5, 바람직하게는 1: 1: 1 내지 1.05: 1: 1.05, 더욱 바람직하게는 1: 1: 1 내지 1.025: 1: 1.025, 가장 바람직하게는 1:1:1이다.)

[0043] 상기 가교 공중합체는 강한 아민 결합에 의한 3차원(3D) 네트워크 구조를 가질 수 있으며, 동적 시프 염기 반응에 기반한 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태를 형성할 수 있다. 이러한 3차원 네트워크 구조의 상기 가교 공중합체는 실리콘 나노입자와의 강하고 안정적인 접착력을 가질 수 있으며, 기계적 물성이 우수하여 실리콘 나노입자의 급격한 파괴 팽창을 방지하고, 응력 및 변형에 대한 우수한 내구성을 가질 수 있다. 또한 상기 가교 공중합체는 이민 결합으로 상기 실리콘 표면의 수산화기(-OH)와의 강한 상호 작용과 가교 밀도의 증가에 의해 우수한 자가 치유 특성을 가질 수 있다.

[0044] 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 607,7438 내지 668,2496 g/mol, 바람직하게는 614,0092 내지 647,7081g/mol, 더욱 바람직하게는 620,2746 내지 637,4373 g/mol, 가장 바람직하게는 625,9135 내지 627,1665 g/mol일 수 있다. 이때, 상기 가교 공중합체의 중량평균분자량이 상기 범위를 만족하지 못하는 경우 바인더로 적용 시 기계적 강도 및 내구성이 저하되거나, 전극에서 요구되는 물성 수준에 미치지 않을 수 있다.

[0045] 한편, 본 발명은 상기 가교 공중합체를 포함하는 실리콘 음극용 바인더를 제공한다.

[0046] 도 1은 본 발명에 따른 가교 공중합체를 포함한 실리콘 음극용 바인더에 대하여 리튬화 및 탈리튬화에 따른 자가 치유 반응을 도시화하여 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 상기 실리콘 음극 내 실리콘 나노입자 사이에 3차원 네트워크 구조로 형성된 상기 실리콘 음극용 바인더가 결합되어 있는 형태를 보여준다.

[0047] 특히 상기 실리콘 음극에서 리튬화(lithiation)가 일어나는 경우 실리콘 나노입자의 파괴 팽창이 발생하게 되고, 상기 실리콘 나노입자와 바인더간의 우수한 접착력 및 기계적 물성에 의해 상기 실리콘 나노입자의 체적 변화를 최소화하는 것을 보여준다. 또한, 상기 바인더의 자가 치유 능력으로 측쇄인 산화된 알긴산나트륨과 주쇄인 글리콜 키토산의 아민 결합이 떨어졌다가 탈리튬화(delithiation) 이후 다시 결합되는 것을 확인할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극용 바인더를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0049] 상기 실리콘 음극용 바인더는 상기 실리콘 음극 100 중량%에 대하여 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 10 내지 35 중량%, 더욱 바람직하게는 15 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 20 내지 25 중량%를 포함할 수 있다. 이때, 상기 실리콘 음극용 바인더의 함량이 5 중량% 미만이면 실리콘 나노입자와의 결합력이 좋지 않아 전극의 파괴 팽창을 억제하는 효과를 기대할 수 없다. 반대로 40 중량% 미만이면 상대적으로 상기 실리콘 나노입자의 함량이 줄어들어 전지의 충방전 성능 및 수명 특성이 현저하게 저하될 수 있다.

[0050] 상기 실리콘 음극은 슈퍼 피(Super P), 카본 블랙, 아세틸렌 블랙 및 탄소 나노튜브로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 도전재를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 상기 도전재로 슈퍼 피(Super P)를 사용할 수 있다.

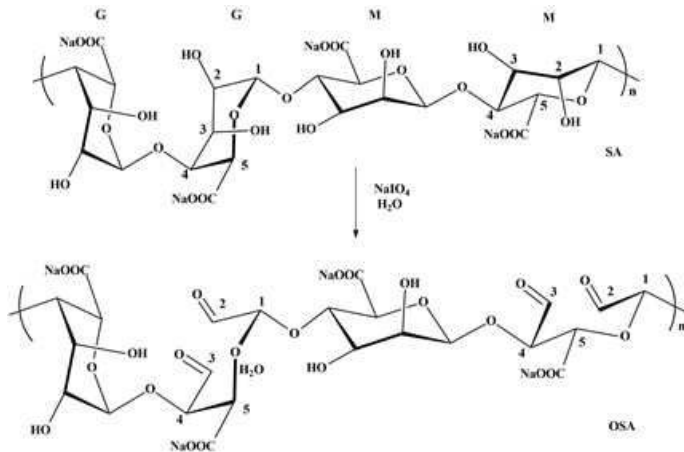
[0051] 상기 실리콘 음극은 실리콘 나노입자, 흑연 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0052] 또한, 본 발명은 상기 실리콘 음극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

- [0053] 또한, 본 발명은 알데히드기를 갖는 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계; 및 상기 산화된 알긴산나트륨에 글리콜 키토산을 투입하고, 가교 결합시켜 가교 공중합체를 제조하는 단계;를 포함하고, 상기 가교 공중합체는 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기와 상기 글리콜 키토산의 아민기가 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 가교 결합된 것인 가교 공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0054] 상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 알긴산나트륨에 메타과요오드산염나트륨을 혼합하여 상기 알긴산나트륨을 10 내지 40 몰%, 바람직하게는 15 내지 35 몰%, 더욱 바람직하게는 20 내지 30 몰%, 가장 바람직하게는 22 내지 27 몰%로 산화시키는 단계일 수 있다.
- [0055] 상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 빛이 차단된 상태에서 3 내지 7 시간, 바람직하게는 4 내지 6 시간, 가장 바람직하게는 5 시간 동안 수행한 후 에틸렌 글리콜을 첨가하여 반응을 종료시키고, 물을 투입하여 잔여하는 미반응 메타과요오드산염을 제거할 수 있다. 상기 메타과요오드산염나트륨은 상기 알긴산나트륨의 인접 글리콜(-C₃ 및 -C₂)을 절단하여 알긴산에 알데히드기를 형성함으로써 산화된 알긴산나트륨을 제조할 수 있다.
- [0056] 상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 반응 시간이 3 시간 미만이면 알긴산나트륨이 충분히 산화되지 않을 수 있고, 반대로 7 시간 초과이면 상기 알긴산나트륨의 과도한 산화로 상기 글리콜 키토산과 3차원 네트워크 구조의 가교 공중합체를 형성하는 것이 어려울 수 있다.
- [0057] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 산화된 알긴산나트륨을 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 1 내지 20 중량%, 바람직하게는 3 내지 18 중량%, 더욱 바람직하게는 5 내지 15 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 12 중량%를 혼합할 수 있다.
- [0058] 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 25 내지 30 ℃에서 5 내지 30분 동안 pH가 6 내지 8, 바람직하게는 pH가 6.5 내지 7.7, 더욱 바람직하게는 pH가 6.8 내지 7.5, 가장 바람직하게는 pH가 7 내지 7.2 범위에서 수행할 수 있다. 특히, 상기 가교 공중합체는 pH가 7 내지 7.2 범위에서 아민 결합으로 인해 보다 안정적인 하이드로겔을 형성할 수 있다.
- [0059] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 가교 공중합체를 제조하는 과정에서 하기 조건들을 달리하여 가교 공중합체를 제조한 후 이를 실리콘 음극용 바인더로 하여 통상의 방법에 의해 리튬이온전지를 제조하였다. 제조된 리튬이온전지에 대하여 상온에서 600회 충 방전 사이클을 수행하였다.
- [0060] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 600회 충방전 후에도 상기 실리콘 음극의 부피 변화로 전극 손실, 박리, 변형 등이 전혀 발생하지 않았으며, 전지의 방전 용량과 수명 특성이 장시간 동안 높은 수준으로 유지되는 것을 확인하였다.
- [0061] ① 상기 산화된 알긴산나트륨을 제조하는 단계는 알긴산나트륨에 메타과요오드산염나트륨을 4 내지 6 시간 동안 혼합하여 상기 알긴산나트륨을 22 내지 27 몰%로 산화시키는 것이고, ② 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 상기 산화된 알긴산나트륨을 상기 가교 공중합체 100 중량%에 대하여 8 내지 12 중량%를 혼합하고, ③ 상기 가교 공중합체를 제조하는 단계는 25 내지 30 ℃에서 5 내지 30 분 동안 pH가 7 내지 7.2 범위에서 수행하고, ④ 상기 가교 공중합체는 시프 염기 반응에 의해 아민 결합된 것으로 자가 치유능을 갖는 하이드로겔 형태이고, ⑤ 상기 가교 공중합체는 중량평균분자량이 625,9135 내지 627,1665 g/mol인 것일 수 있다.
- [0062] 다만, 상기 5가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 실리콘 음극의 급격한 부피 팽창으로 일부 전극이 유실되었고, 박리가 발생하였다. 또한 전지의 방전용량 및 수명 특성이 200회 이후 절반 이하로 급격하게 저하되었다.
- [0063] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 상세히 설명하겠으나, 다음 실시예에 의해 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0064] **실시예 1: GCS-I-OSA-10 하이드로겔 제조**
- [0065] (1) 구성성분
- [0066] 실리콘 분말(Silicon powder)(APS ≤50 nm, laser-synthesized from the vapor phase)와 메타과요오드산염나트륨(sodium(meta)periodate)은 Alfa Aesar에서 구매하였고, 글리콜 키토산(Glycol chitosan)은 Wako Chemicals (일본)에서 구매하였다. 알긴산나트륨(Sodium alginate), 에틸렌글리콜(ethylene glycol) 및 폴리(비닐리덴플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride), PVdF)은 Sigma Aldrich에서 구매하였다.

[0067] (2) 산화된 알긴산나트륨(Oxidized Sodium Alginate, OSA)의 합성

[0068] [반응식 1]



[0069]

[0070] 상기 반응식 1을 참조하면, 실온에서 100 mL 증류수에 알긴산나트륨(1 g)을 용해시킨 알긴산나트륨 수용액을 준비하고, 메타과요오드산염나트륨(500 mg, 5 mmol)을 상기 알긴산나트륨 수용액에 혼합하여 알기네이트 서브 유닛(alginate subunits) 25 mol%가 산화된 혼합 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합 용액을 어둠 속에서 25 ℃에서 5 시간 동안 자기적으로 교반하여 산화도가 25 몰%인 산화된 알긴산나트륨을 제조하였다.

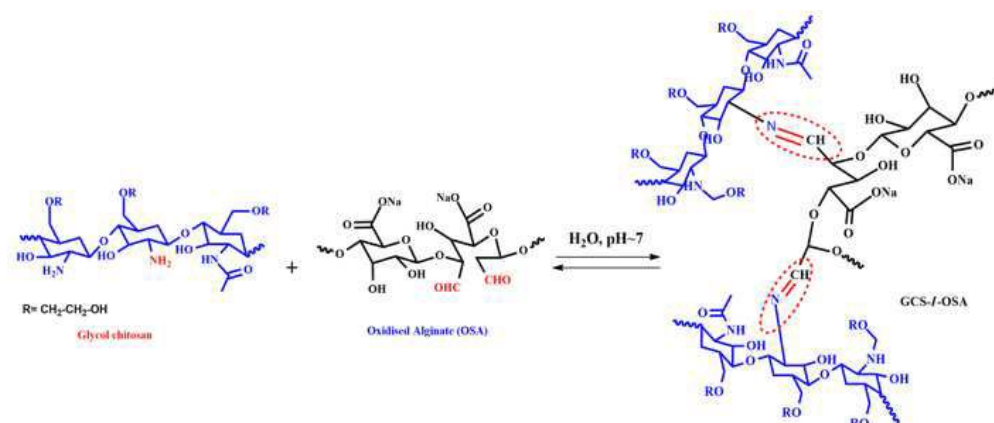
[0071] 그 후 에틸렌글리콜 1.5 mL를 첨가하여 추가로 1 시간 동안 교반하여 반응을 종료하였다. 반응 후 생성된 용액을 투석액에서 모든 메타과요오드산염나트륨염이 제거될 때까지 증류수를 이용하여 MWC0 3000으로 3일 동안 물을 반복 교환하면서 투석한 후 진공 하에 실온에서 건조하여 산화된 알긴산나트륨(백색 결정고체, 401 mg)을 수득하였다.

[0072] δ_H (400 MHz, D_2O) 5.54, 5.33 (m, protons of -CHO), 5.03-3.64 (m, protons of Alginate);

[0073] ν_{max} (ATR, cm^{-1}) 3653-3100 (-OH stretching), 2885(C-H stretching), 1728 (-CHO의 symmetric vibrations), 1597 (asymmetric stretching COO-), 1406 (COO-의 symmetric stretching), 1635 (C=O stretching of amide), 1295 & 815 (-C-O stretching), 1161 (-C-C stretching) 및 1025 (-COC, cyclic ether).

[0074] (3) GCS-I-OSA-10 하이드로겔 합성

[0075] [반응식 2]



[0076]

[0077] 상기 반응식 1을 참조하면, 글리콜 키토산(Glycol chitosan, GCS) 수용액 90 중량%에 산화된 알긴산나트륨(OSA) 10 중량%를 투입하고, 실온에서 고정 물비로 균질해질 때까지 25 ℃에서 30 분 동안 혼합하여 투명한 GCS-I-OSA 하이드로겔 용액을 합성하였다 그 다음 상기 GCS-I-OSA 하이드로겔 용액에 아세트산을 첨가하여 pH 7 내지 7.2 범위에서 이민 결합된 GCS-I-OSA-10 하이드로겔을 수득하였다.

[0078] 실시예 2: GCS-I-OSA-5 하이드로겔 제조

- [0079] 글리콜 키토산 수용액 95 중량%에 산화된 알긴산나트륨 5 중량%를 투입한 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 GCS-*I*-OSA-5 하이드로겔을 수득하였다.
- [0080] **실시예 3: GCS-OSA-10 하이드로겔 바인더를 이용한 실리콘 음극 제조**
- [0081] 실리콘 나노입자, 도전재 및 바인더를 6 : 2 : 2 중량비로 혼합하여 작업 전극(working electrodes)을 제조하였다. 이때, 상기 도전재는 슈퍼 P(Super P)를 사용하였고, 바인더는 상기 실시예 1에서 제조된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔을 사용하였다.
- [0082] 실리콘 나노입자와 도전재(Super P)를 혼합 회전기(Inter mixer-150(KMTECH))에 투입하고, 분쇄한 후 실리콘 음극용 바인더로서 상기 실시예 1의 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔을 첨가하여 균질한 슬러리를 형성하였다. 그 다음 형성된 슬러리를 닥터 블레이드를 사용하여 구리 호일에 주조한 후, 80 °C에서 1 시간 동안 가열하여 인-시츄(in-situ)법으로 가교하여 실리콘 음극을 제조하였다. 그 다음 전지 조립을 위해 글러브 박스로 옮기기 전에 준비된 전극은 120 °C의 진공에서 3 시간 동안 추가로 건조하여 실리콘 음극을 수득하였다. 이때, 실리콘 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0083] **실시예 4: GCS-OSA-5 하이드로겔 바인더를 이용한 실리콘 음극 제조**
- [0084] 실리콘 나노입자, 도전재(Super P) 및 바인더를 6 : 2 : 2 중량비로 혼합하여 작업 전극(working electrodes)을 제조하였다. 이때, 상기 바인더는 상기 실시예 2에서 제조된 GCS-*I*-OSA-5 하이드로겔을 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 방법을 실시하여 실리콘 음극을 제조하였다. 상기 실리콘 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0085] **실시예 5: GCS-OSA-10 하이드로겔 바인더를 이용한 실리콘/흑연 음극 제조**
- [0086] 실리콘 나노입자 및 흑연을 1:1 중량비로 혼합하였으며, 이때 비용량은 2286 mAh/g이었다. 그 다음 상기 실리콘/흑연에 도전재(Super P) 및 바인더를 7 : 1 : 2 중량비로 혼합하여 작업 전극을 제조하였다. 이때, 도전재의 양은 흑연의 전도도를 고려하여 전극 슬러리에서 상기 실시예 3에 비해 감소하였다. 그 다음 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 실시하여 실리콘/흑연(Si/Gr) 음극을 제조하였다. 이때, 실리콘/흑연 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0087] **실시예 6: GCS-OSA-5 하이드로겔 바인더를 이용한 실리콘/흑연 전극 제조**
- [0088] 실리콘 나노입자 및 흑연을 1:1 중량비로 혼합하였으며, 이때 비용량은 2286 mAh/g이었다. 그 다음 상기 실리콘/흑연에 도전재(Super P) 및 바인더를 7 : 1 : 2 중량비로 혼합하여 작업 전극을 제조하였다. 이때, 도전재의 양은 흑연의 전도도를 고려하여 전극 슬러리에서 상기 실시예 3에 비해 감소하였다. 그 다음 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 실시하여 실리콘/흑연(Si/Gr) 음극을 제조하였다. 이때, 실리콘/흑연 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0089] **비교예 1: 글리콜 키토산(GCS) 바인더를 포함하는 실리콘 음극 제조**
- [0090] 글리콜 키토산만을 바인더로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 같이 동일한 방법으로 실리콘 음극을 제조하였다. 이때, 상기 실리콘 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0091] **비교예 2: 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더를 포함하는 실리콘 전극**
- [0092] 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)만을 바인더로 사용한 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 같이 동일한 방법으로 실리콘 음극을 제조하였다. 이때, 상기 실리콘 음극 내 바인더의 로딩량은 0.35 내지 0.45 mg/cm²이었다.
- [0093] **실험예 1-1: 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 NMR분석**
- [0094] 상기 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)에 대하여 화학구조를 확인하기 위해 ¹H NMR 스펙트럼 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 2에 나타내었다.
- [0095] 도 2는 상기 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 ¹H NMR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 순수 알긴산나트륨의 스펙트럼은 글루론산(G) 및 만누론산(M) 단위의 양성자에 해당하는 3.5 내지 4.93 ppm의 피크를 보였다. 보다 상세하게는 4.31 내지 4.93 ppm의 피크는 H₁-G,

H₁-M 및 H₅-G의 아노머(anomeric) 양성자에 해당하며 3.55 내지 4.04 ppm의 피크는 H₂-M, H₃-G, H₂-G, H₄-M, H₄-G, H₃-M, 및 H₅-M의 양성자에 해당되었다.

[0096] 한편, 상기 실시예 1의 산화된 알긴산나트륨에 대한 ¹H NMR 스펙트럼을 살펴보면, M과 G 유닛의 H-1과 H-5 양성자 위치가 알긴산나트륨 스펙트럼과 비교하여 낮은 영역(lower field)으로 이동하는 것을 확인하였다. 또한, 두 개의 새로운 피크(5.54 및 5.33 ppm)은 산화에 의해 도입된 것으로 각각 알데히드와 그에 인접한 하이드록실기로부터 형성된 헤미아세탈릭(hemiacetaetalic) 양성자에 해당되었다. 이를 통해, 순수 알긴산나트륨에서 산화된 알긴산나트륨으로 산화가 잘 이루어진 것을 알 수 있었다.

[0097] **실험예 1-2: 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 FT-IR 분석**

[0098] 상기 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)에 대하여 산화 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분광법을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0099] 도 3은 상기 실시예 1에서 제조된 산화된 알긴산나트륨(OSA)와 순수 알긴산나트륨(SA)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 3을 참조하면, 상기 순수 알긴산나트륨(SA)의 경우 다당류의 -OH 스트레칭 진동과 관련되는 3600 내지 3100cm⁻¹의 넓은 흡수 피크를 보였다. 이와 유사하게 2885cm⁻¹의 흡수 피크에서 C-H 신축 진동으로 인한 약하고 넓은 신호가 관찰되었다. 또한 1,597cm⁻¹ 및 1406cm⁻¹에서의 두 개의 강한 피크들은 각각 알긴산나트륨 측쇄에 대한 -COO의 비대칭 및 대칭 스트레칭 진동을 의미하였다. 또한 1295cm⁻¹, 1161cm⁻¹, 1025cm⁻¹ 및 815cm⁻¹에서의 흡수 밴드들은 각각 피라노이드링(pyranoid ring) 내 C-O 스트레칭 및 C-C 스트레칭, C-O-C (사이클릭 에테르) 스트레칭과 알긴산 구조 내 글리코시드 결합의 C-O 스트레칭을 의미하였다.

[0100] 한편, 상기 실시예 1의 산화된 알긴산나트륨(OSA)의 경우 상기 알긴산나트륨(SA)과 비교하여 1728 cm⁻¹에서의 새로운 피크는 알데히드기(aldehydic)에 대한 특징적인 대칭 진동 밴드를 의미하였다. 또한 상기 산화된 알긴산나트륨에서 -COO의 비대칭 및 대칭 스트레칭(1,597 cm⁻¹ 및 1,406 cm⁻¹)의 피크 진동 강도와 C-O-C 스트레칭(1025 cm⁻¹ 및 815 cm⁻¹)의 피크 진동 강도는 감소한 것을 확인하였다. 이를 통해 순수 알긴산나트륨(SA)에서 산화된 알긴산나트륨(OSA)로의 성공적인 산화가 이루어졌음을 알 수 있었다.

[0101] **실험예 2: OSA, GCS, GCS-*I*-OSA-10의 FT-IR 분석**

[0102] 상기 실시예 1에서 제조된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔과 산화된 알긴산나트륨(OSA) 및 글리콜 키토산(GCS)에 대하여 산화 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분광법을 이용하여 분석하였으며, 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0103] 도 4는 상기 실시예 1에서 제조된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔과 산화된 알긴산나트륨(OSA) 및 글리콜 키토산(GCS)의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 4를 참조하면, 상기 글리콜 키토산(GCS)의 경우 특징적인 피크로 각각 3350cm⁻¹(N-H 스트레칭과 겹치는 O-H 스트레칭 진동) 2868 cm⁻¹ (C-H 스트레칭), 1647 cm⁻¹ (아미드 I의 C=O 스트레칭), 1588 cm⁻¹(아미드 II, N-H 굽힘) 및 1466 ~ 1368 cm⁻¹ (C-H 굽힘)를 나타내었다. 또한 1115 cm⁻¹ 및 1052 cm⁻¹에서의 흡수 피크는 글리콜 키토산의 에테르 결합(COC)에 해당하는 것을 의미하였다. 또한 산화된 알긴산나트륨(OSA)의 경우, 1,726 cm⁻¹에서 알데히드기의 흡수 피크를 나타내는 것을 확인하였다.

[0104] 반면에 상기 실시예 1의 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔의 경우 알데히드기의 흡광도 피크인 1,726 cm⁻¹는 사라지고, 1,658 cm⁻¹에서 새로운 피크를 나타내는 것을 알 수 있었다. 상기 1,658 cm⁻¹에서의 피크는 산화된 알긴산나트륨(OSA)과 글리콜 키토산(SA)의 시프 염기 반응에 의해 생성된 아민 결합(-C=N-)에 해당하는 새로운 피크인 것을 확인하였다. 이를 통해, 상기 산화된 알긴산나트륨의 알데히드기가 글리콜 키토산의 아민기와의 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 하이드로겔을 형성하는 것임을 알 수 있었다.

[0105] **실험예 3: GCS-*I*-OSA-10, GCS-*I*-OSA-5, GCS 및 PVdF 바인더의 박리시험(peeling test)**

[0106] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10, GCS-*I*-OSA-5, GCS 및 PVdF 바인더에 대하여 접착력을 확인하기 위해 180° 박리시험을 실시하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다. 특히, 접착력은 바인더에 능력에 있어 실리콘 음극 구조와 활물질과 구리 집전체 사이의 접착력을 유지하는 중요한 물리적 특성이다.

- [0107] 도 5는 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10, GCS-*I*-OSA-5, GCS 및 PVdF 바인더의 접합 강도를 나타낸 그래프이다. 상기 도 5를 참조하면, 상기 비교예 2(PVdF)의 경우 0.16 N의 접착강도를 나타내었고, 상기 비교예 1(GCS)의 경우 0.41 N의 접착강도로 상기 비교예 2에 비해 더 높은 접착강도를 나타내었다. 이러한 결과는 상기 글리콜 키토산 바인더가 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더 보다 실리콘 입자와 더 많은 상호 작용을 하는 것을 알 수 있었다.
- [0108] 한편, 상기 실시예 1 및 2의 경우 상기 비교예 1, 2에 비해 각각 GCS-*I*-OSA-10(0.85N) 및 GCS-*I*-OSA-10(0.85N)으로 훨씬 더 높은 접착 강도를 나타내었고, 특히 상기 실시예 1(GCS-*I*-OSA-10)이 가장 높은 결합력을 나타내는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 가교 밀도의 증가와 실리콘 표면의 -OH 함유 작용기 사이의 강한 상호 작용을 포함하는 이민 반응에 의한 자가치유 능력으로부터 기인한 것임을 알 수 있었다. 이에 따라 상기 실시예 1 및 2의 바인더가 기존의 실리콘 음극용 바인더에 비해 실리콘 음극에 우수한 결합력으로 전극 성능을 부여할 수 있음을 확인하였다.
- [0109] **실험예 4: GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더의 자가 치유 능력 분석**
- [0110] 상기 실시예 3에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더에 대하여 통상의 방법에 의해 자가 치유 능력을 확인하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0111] 도 6은 상기 실시예 3에서 사용된 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더에 대한 자가 치유 과정의 개략도(a), pH 7 내지 7.3 범위에서의 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔의 제조과정(b) 및 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔의 자가 치유 거동 시연 사진(c)을 나타낸 것이다. 상기 도 6의 (a)에서는 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔을 절단하였을 때 수소결합 및 정전기적 상호작용에 의해 자가 치유 되는 과정을 보여준다.
- [0112] 상기 도 6의 (b)는 실온에서 글리콜 키토산과 산화된 알긴산나트륨을 혼합하여 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔을 수득하였고, 이때 pH를 7 내지 7.3 사이로 유지하였으며, 보다 안정적인 3D 네트워크 형성하기 위해 몇방울의 1M 아세트산을 처리한 것을 보여준다.
- [0113] 상기 도 6의 (c)는 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔을 반으로 잘라 두 조각을 상온에서 함께 놓자 외부의 힘 없이 즉시 바로 복구되는 것을 보여주었다. 이를 통해 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔에서 고분자 사슬의 움직임과 시프(Schiff) 염기의 동적 특성이 하이드로겔의 재연결과 자가치유 능력을 촉진함을 알 수 있었다.
- [0114] **실험예 5: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 충 방전 성능 분석**
- [0115] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 전기화학적 특성인 충 방전 성능을 분석하기 위해 리튬이온전지를 제조하였다. 충방전 분석은 2032-type(Wellcos)의 코인 반쪽전지를 이용하여 측정하였고, 0.01 내지 1.5 V(vs. Li/Li+)의 전압 범위와 CC-CV 모드에서 SEI층의 안정화를 위해 1회 사이클은 0.05 C의 전류밀도에서 수행한 후 이후에는 0.2 C의 전류밀도로 수행하였다. 그 결과는 도 7에 나타내었다. 이때, 상기 코인 반쪽 전지의 작업 전극(working electrode)은 실리콘이고, 다공성 폴리에틸렌을 세퍼레이터(Celgard 2400)로 사용하였고, 상대전극 및 기준전극으로 리튬 디스크를 사용하여 Ar 충전 글러브 박스 하에 제조하였다. 또한 전해질은 10 중량% 플루오로에틸렌카보네이트(FEC(Panax Etec))와 에틸렌카보네이트(EC/에틸메틸카보네이트(EMC)(EC:EMC (1:2 v/v))의 혼합물에 1 M LiPF₆가 용해된 것을 사용하였다.
- [0116] 도 7은 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 (a) 0.2C의 전류 밀도에서의 100회 사이클 후 충방전 성능, (b) 1회 및 100회 사이클에 대한 실리콘 음극의 갈바노스태틱 충전/방전 전위 프로파일, (c) 실리콘 음극의 쿨롱 효율, (d) 0.05C 내지 5C의 다양한 전류 밀도에서의 실리콘 음극의 율 특성, (e) 150회 사이클링 동안 0.5C 전류 밀도에서의 실리콘 음극의 사이클링 성능, (f) 0.7 내지 0.8 mg/cm²의 로딩량과 1C 전류 밀도 조건에서의 실리콘 음극의 장기 사이클링 안정성 결과를 각각 나타낸 그래프이다.
- [0117] 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 비교예 2(PVdF)의 경우 다른 바인더에 비해 가장 낮은 사이클링 성능을 보였으며, 초기 방전 용량으로 2147 mAhg⁻¹을 나타낸 후 100회 사이클링 후에는 43 mAhg⁻¹로 급격히 감소하였다. 이러한 성능 저하는 약한 반데르발스상호 작용으로 반복적인 사이클링 동안 큰 체적변화를 일으켜 전도성 네트워크의 붕괴에 기인한 것임을 알 수 있었고, 이로 인해 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 바인더는 실리콘 음극 바인더로서 부적합하며, 장기간 충방전이 어려운 것을 확인하였다. 또한 상기 비교예 2(PVdF)의 경우 상기 실시예 3, 4에 비하여 낮은 사이클링 성능을 나타내었으며, 100회 사이클링 후 방전 용량이 1897 mAhg⁻¹을 나타내었고,

68%의 유지율을 가지는 것을 확인하였다.

- [0118] 반면에 상기 실시예 3 및 4(GCS-*I*-OSA-10 및 GCS-*I*-OSA-5)의 경우 글리콜 키토산과 실리콘 작용기 사이의 수소 결합 상호 작용으로 인해 상기 비교예 1(GCS) 및 2(PVdF)에 비해 우수한 사이클링 성능과 방전 용량을 나타내었다. 상기 실시예 3 및 4(GCS-*I*-OSA-10 및 GCS-*I*-OSA-5)의 실리콘 음극은 각각 100회 사이클링 후에도 2179 mAh/g 및 2321 mAh/g로 현저하게 우수한 방전 용량을 나타내었다. 또한 상기 실시예 3 및 4의 실리콘 음극은 상기 비교예 1, 2에 비해 가장 높은 가역적 비용량을 가지는 것을 확인하였다.
- [0119] 이를 통해, 상기 실시예 3 및 4(GCS-*I*-OSA-10 및 GCS-*I*-OSA-5)의 실리콘 음극은 실리콘 나노입자의 큰 움직임을 효과적으로 제어하고, 실리콘의 부피 변화에 따른 전극 변형을 줄일 수 있으며, 실리콘 음극의 반복적인 리튬화/탈리튬화 동안 부피 변화로 인한 전극 손상에 대해 즉시 복구가 가능함을 알 수 있었다.
- [0120] 상기 도 7의 (b)는 1회 및 100회 사이클에 대한 실리콘 음극의 갈바노스태틱 충전/방전 전위 프로파일을 나타낸 것이다. 방전 공정 중 0.15V 주변의 광범위한 고원(plateau)은 리튬과 실리콘의 합금 반응을 나타내며 0.3V에서의 고원은 탈리튬화 공정에 해당하며 이러한 결과는 실리콘의 전기 화학적 리튬화/탈리튬화 과정에서 일반적으로 관찰된다[small 2018, 1801189].
- [0121] 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5), 비교예 1(GCS) 및 비교예 2(PVdF)의 실리콘 음극에 대한 초기 방전 용량은 0.2C에서 각각 4581 mAh/g, 4277 mAh/g, 3744 mAh/g 및 4649 mAh/g를 나타내었다. 또한 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)은 각각 3239 mAh/g 및 3531 mAh/g의 가역용량(reversible capacity)을 나타내어 상기 비교예 1(GCS)(2745 mAh/g) 및 비교예 2(PVdF)(2147 mAh/g) 보다 높은 가역 용량을 나타내는 것을 확인하였다. 또한 100회 사이클링 후 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5), 비교예 1(GCS) 및 비교예 2(PVdF)의 실리콘 음극의 비용량(specific capacity)은 각각 2316 mAh/g, 2175 mAh/g, 1895 mAh/g 및 43 mAh/g의 순서로 감소하는 것을 확인하였다.
- [0122] 이를 통해, 상기 실시예 3, 4의 실리콘 음극은 0.2C 전류 밀도에서 높은 비용량으로 우수한 사이클 성능을 나타냄으로써 상기 GCS-*I*-OSA-10 및 GCS-*I*-OSA-5 하이드로겔 바인더가 리튬 활물질 및 도전체와 많은 상호 작용을 함으로써 보다 안정적인 2차 구조를 형성할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0123] 상기 도 7의 (c)는 실리콘 음극의 쿨롱 효율을 나타낸 것으로, 이를 참조하면, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5), 비교예 1(GCS) 및 비교예 2(PVdF)의 실리콘 음극의 초기 쿨롱 효율(Initial Coulombic Efficiency, ICE)은 각각 77.1 %, 75.7 %, 73.3 % 및 46.1%였다.
- [0124] 상기 비교예 2(PVdF)의 경우 실리콘의 분쇄와 초기 사이클에서 불안정한 SEI층의 형성으로 인한 상대적으로 낮은 초기 쿨롱 효율을 나타낸 반면에 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5), 비교예 1(GCS)의 경우 초기 리튬 삽입 및 추출 시 실리콘 표면에 비교적 안정적인 SEI층이 형성되어 높은 초기 쿨롱 효율을 나타내는 것을 알 수 있었다.
- [0125] 또한, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5), 비교예 1(GCS)의 실리콘 전극은 형성주기 후 95%에서 빠르게 안정화된 쿨롱 효율(Coulombic Efficiency, CE)을 나타내었고, 이후 평균값은 100회 사이클 이후 98% 이상의 쿨롱 효율을 나타냈다.
- [0126] 이를 통해, 상기 실시예 3, 4의 실리콘 음극은 실리콘의 뛰어난 초기 활성화를 가지며, 자체적인 자가 치유 특성으로 인해 물리적 스트레스를 극복하여 높은 가역 용량을 달성할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0127] 상기 도 7의 (d)는 0.05C 내지 5C(0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 및 5C와 0.05C)의 다양한 전류 밀도에서 각각 5회 사이클링 후 실리콘 음극의 용 특성을 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 상기 비교예 1(GCS)의 경우 용 특성이 5C 전류밀도에서 1512 mAhg⁻¹을 나타내어, 상기 실시예 3, 4의 보다 낮았지만 실리콘 표면과의 수소결합 상호 작용으로 인해 중간 정도 좋은 성능을 나타냈다. 이와 상대적으로 상기 비교예 2(PVdF)의 경우 접착 강도가 좋지 않아 가장 낮은 용 특성을 나타내었다.
- [0128] 반면에, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10)의 경우 상기 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5) 보다 더 나은 용량 유지력(capacity retention)을 나타내었다. 이러한 결과는 가교 결합이 높을수록 용량 유지력이 우수한 것을 알 수 있으며, 사이클 성능과 상응하는 것을 확인하였다. 또한 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10) 및 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)의 경우 5C 전류 밀도에서 각각 2185 mAh/g 및 1953 mAh/g의 가역 용량을 나타내었고, 0.05C 전류 밀도로 되돌릴 때 원래 용량의 가장 높은 비율을 회복하였다. 이를 통해 상기 GCS-*I*-OSA-10 및 GCS-*I*-OSA-5 하이드로겔 바인더의 우수한 기계적 및 접착 강도를 확인할 수 있었다.

- [0129] 상기 도 7의 (e)는 150회 사이클링 동안 0.5C 전류 밀도에서의 실리콘 음극의 사이클링 성능 결과를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10)의 경우 0.5C 전류밀도에서 150 사이클 후 상기 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)에 비해 더 나은 방전용량 및 사이클링 성능을 나타내었다. 150회 사이클링 후 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10) 및 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)의 실리콘 음극에 대한 가역 용량은 1752 mAh/g 및 1554 mAh/g이었고, 상기 비교예 1(GCS)의 실리콘 음극에 대한 가역 용량은 1429 mAh/g이었다.
- [0130] 상기 도 7의 (f)는 0.7 내지 0.8 mg/cm²의 로딩량과 1C 전류 밀도 조건에서의 실리콘 음극의 장기 사이클링 안정성 결과를 나타낸 것이다. 이를 참조하면, 1C의 고전류 용량에서 250회 사이클링 후 실리콘 음극에서 실리콘의 질량 부하(mass loading)가 0.7 내지 0.8 mg/cm²로 증가하였을 때 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10)의 실리콘 음극은 상기 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)(1173 mAh/g) 및 비교예 1(GCS)(874 mAh/g)의 실리콘 음극에 비해 향상된 사이클 성능을 나타내었다.
- [0131] 상기 비교예 1(GCS)의 경우 주로 글리콜 키토산과 실리콘 표면의 수소결합 상호 작용으로 인해 어느 정도 우수한 사이클 성능을 나타내었다. 그러나 상기 비교예 1(GCS)의 실리콘 음극에 대한 비용량은 150회 사이클링 후 감소하기 시작하여 250회 사이클링 후 874 mAh/g의 비용량으로 현저하게 감소하였다.
- [0132] 이를 통해, 수소 결합은 반복되는 충방전 과정에서 실리콘 나노입자의 엄청난 팽창을 견디기에 충분하지 않음을 알 수 있었다. 반면에 특히 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10)의 실리콘 음극은 250회 사이클링 후 1456 mAh/g의 방전 용량 및 99.6 %의 쿨롱 효율을 가졌으며, 이를 통해 이민 가교된 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더는 높은 전류 밀도와 높은 질량 부하 조건에서도 실리콘 음극의 안정성을 장시간 유지할 수 있음을 확인하였다. 또한 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더의 3D 가교 구조 및 자가치유 특성은 1D 선형 바인더로 달성할 수 있는 것보다 더 많은 다차원의 수소결합 상호 작용을 촉진할 수 있으며, 충방전 과정 동안 실리콘의 큰 부피 변화를 보다 효과적으로 완충할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0133] **실험예 6: 순환전압 전류법(Cyclic Voltammetry, CV) 측정**
- [0134] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 전기 화학적 안정성을 확인하기 위해 7회 이상의 충방전 사이클 동안 0.01 내지 2.5V(vs. Li/Li⁺)의 전위창(potential window)에서 0.1 mV/s의 스캔 속도로 CV(cyclic voltammetry) 테스트를 실시하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0135] 도 8은 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10), 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5) 및 비교예 1(GCS)에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 순환 전압전류법(CV) 측정 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 8을 참조하면, 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10) 및 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)의 경우 상기 비교예 1(GCS) 보다 서로 유사한 프로파일을 나타내었다. 또한 각 실리콘 음극의 CV 프로파일을 살펴보면, 0.21V에서 cathodic 스캔의 넓은 피크가 두 번째 사이클의 방전 부분에서 나타났으며, 이는 비정질 Li_xSi의 변환에 해당하였다. 또한 anodic 스캔 동안 0.32 및 0.49V에서 두 개의 산화 피크는 비정질 Li_xSi 합금에서 α-Si로의 위상 변환을 나타내었다.
- [0136] 상기 실시예 3(GCS-*I*-OSA-10) 및 실시예 4(GCS-*I*-OSA-5)의 경우, 두 번째 사이클 이후 전위 피크는 거의 동일하였다. 또한 활성화 과정에서 각 바인더의 이민 가교 구조와 연결된 전도성 네트워크와 실리콘 나노입자간의 최적의 접촉력에 의해 실리콘 음극의 피크 강도가 강하고 급격한 증가를 나타내었다.
- [0137] **실험예 7: 전기 화학적 임피던스(EIS) 측정**
- [0138] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1에서 제조된 실리콘 음극에 대하여 전극 저항에 대한 바인더의 영향과 가교 밀도를 확인하기 위해 10 mV AC 진폭으로 100 kHz 내지 10 mHz 주파수 범위에서 potentiostat system(VSP, Bio-Logic)을 사용하여 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)을 수행하고 임피던스 스펙트럼을 1회, 50회, 100회 사이클링 후 Nyquist 플롯과 등가 회로를 확인하였다. 그 결과는 도 9 및 표 1에 나타내었다.
- [0139] 임피던스 스펙트럼은 각각 고체 계면 저항(R_{SEI})과 전하 전달 저항(R_{ct})을 나타내는 고주파 영역에서 중간 주파수 영역까지 늘린 반원으로 구성된다. 저주파 영역의 직선은 Warburg 임피던스(Z_w)로 알려진 고체 물질의 Li⁺ 확산에 속하며, 해당 등가 회로는 도 9에 나타내었다. 여기서, R_{SEI}와 R_{ct}는 각각 전해질 저항(electrolyte resistance)과 전하 전달 저항을 나타내었고, Z_w는 고체상 확산의 Warburg 임피던스이며, R_{SEI} 및 R_{ct} 값은 표 1에 나타내었다.

[0140] 도 9는 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 1회, 50회, 100회 사이클링 후 a) 비교예 1(GCS), b) 실시예 4(GCS-OSA-5), c) 실시예 3(GCS-OSA-10)의 나이퀴스트 플롯과 d) 등가 회로 모델을 나타낸 것이다.

표 1

구분	1 st Cycle		50 th cycle		100 th Cycle	
	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)	R _{SEI} (Ω)	R _{ct} (Ω)
비교예 1 (Si@GCS)	1.82	21.37	2.65	13.61	2.08	23.17
실시예 4 (Si@GCS- <i>I</i> -OSA-5)	1.82	14.98	2.04	8.58	2.05	9.06
실시예 3 (Si@GCS- <i>I</i> -OSA-10)	1.52	4.56	1.32	2.44	1.28	2.94

[0141]

[0142] 상기 도 9 및 표 1을 참조하면, 상기 실시예 3 및 4의 실리콘 음극에 대한 전하 전달 저항이 상기 비교예 1(GCS)의 실리콘 음극보다 현저히 낮은 것으로 보아 상기 실시예 3 및 4의 전자 전도도가 상기 비교예 1에 비해 우수한 것을 알 수 있었다.

[0143] 또한 상기 실시예 3의 경우 상기 실시예 4에 비해 산화된 알긴산나트륨의 함량이 증가함에 따라 저항이 감소하였고, 50회 및 100회 사이클 이후에도 저항의 유의미한 증가는 없는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 시프(Schiff) 염기 반응에 의해 달성된 3D 가교 구조가 글리콜 키톤산 보다 전극의 구조적 온전함과 전극의 전도성 네트워크를 더 효율적으로 유지하고, 반복된 사이클링 동안 전극 표면의 SEI층을 안정화할 수 있음을 의미하였다. 또한 상기 비교예 1(GCS)의 경우 낮은 기계적 강도로 실리콘 음극의 저항은 50회 및 100회 사이클 후에 계속 증가하여 사이클링 후 전자 접촉(electronic contact)이 손실되는 것을 확인하였다.

[0144] 이를 통해, 상기 실시예 3의 경우 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더가 3D 네트워크 구조의 형성과 동적 시프(Schiff) 염기 응답에 기반한 자가 치유 특성으로 인해 구조적 온전함을 유지하여 사이클 성능을 증가시키고, 반복된 충전 및 방전 프로세스 후에도 이러한 특징을 유지할 수 있는 효과적인 바인더임을 확인할 수 있었다.

[0145] 실험예 8: 실리콘/흑연 음극을 이용한 리튬이온전지의 충 방전 성능 분석

[0146] 상기 실시예 5, 6 및 비교예 3에서 제조된 실리콘/흑연 음극을 이용하여 상기 실험예 5와 동일한 방법으로 리튬이온전지를 제조하였다. 각 리튬이온전지는 0.2C의 전류 밀도에서 100회 사이클링한 후 방전 용량을 확인하였다. 그 결과는 도 10에 나타내었다.

[0147] 도 10은 상기 실시예 5, 6 및 비교예 3에서 제조된 실리콘/흑연 음극을 이용한 리튬이온전지의 0.2C의 전류 밀도에서 100회 사이클링한 후 방전 용량을 나타낸 그래프이다. 상기 도 10을 참조하면, 상기 실시예 5(Si/Gr-GCS-*I*-OSA-10)의 실리콘/흑연 음극에 대한 비용량은 2286 mAh/g이었고, 질량 부하는 0.7 내지 0.8 mg/cm²였다. 이를 통해 흑연이 있는 전극과 흑연이 없는 전극은 모두 100회 사이클링 후 0.2C 전류 밀도에서 유사한 성능을 나타내는 것을 알 수 있었다.

[0148] 또한 상기 실시예 5(Si/Gr-GCS-*I*-OSA-10) 및 실시예 6(Si/Gr-GCS-*I*-OSA-5)의 실리콘/흑연 음극은 상기 비교예 2(PVdF)의 실리콘 음극 보다 더 높은 초기 용량을 나타내었으며, 0.2C 전류 밀도에서 100회 사이클링 후에도 상기 비교예 2(PVdF)(352 mAh/g) 보다 더 높은 1366 mAh/g 및 1175 mAh/g의 방전 용량을 나타내는 것을 확인하였다. 이를 통해 수-분산성(water-dispersible)의 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더가 실리콘/흑연(Si/Gr) 전극에 우수하게 적용될 수 있음을 알 수 있었다.

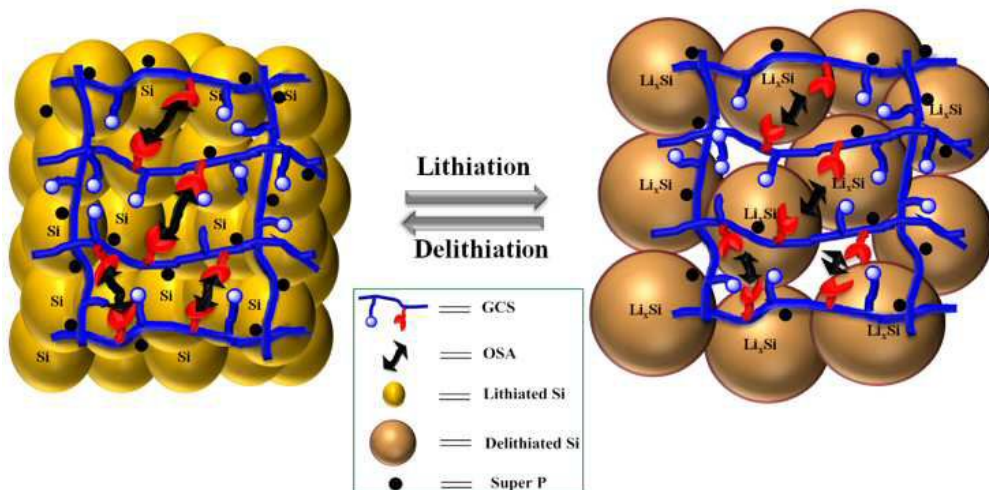
[0149] 실험예 9: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 FE-SEM 분석

[0150] 상기 실시예 3, 4 및 비교예 1, 2에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 0.2C 전류밀도에서 100회 사이클링 전후의 전극 표면을 확인하기 위해 FE-SEM 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 11에 나타내었다.

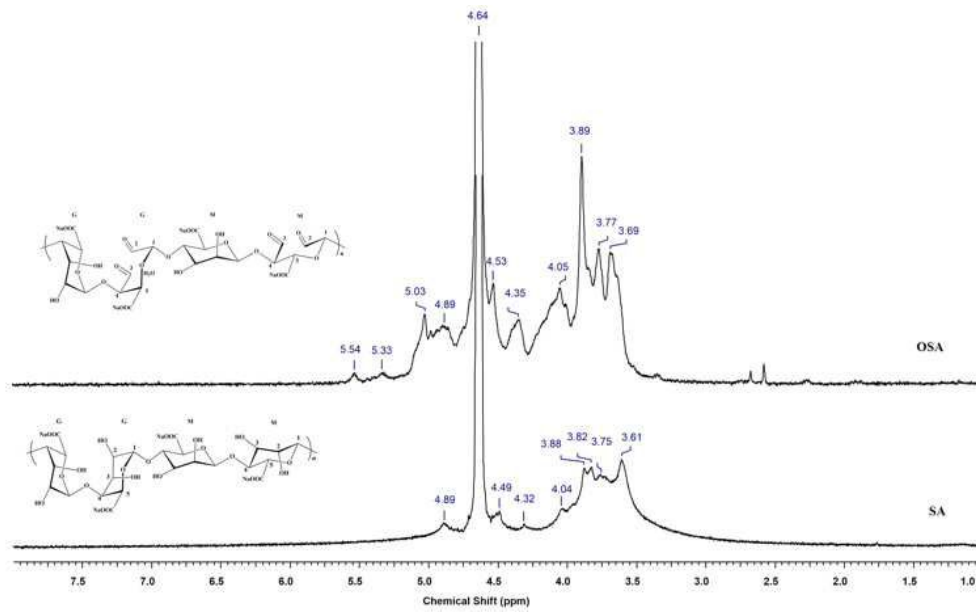
- [0151] 도 11은 상기 실시예 3(c), 4(b) 및 비교예 1(a), 2(d)에서 제조된 실리콘 음극을 이용하여 리튬이온전지에 대하여 0.2C 전류밀도에서 사이클 전과 100 사이클링 후(')의 실리콘 음극 표면 형태를 나타낸 것이다.
- [0152] 상기 도 11을 참조하면, 모든 실리콘 음극에서 사이클링 전 초기 상태에는 부드럽고 균일한 입자 분포를 보였다. 그러나 100회 사이클링 후 상기 비교예 2(d, PVdF)의 경우 많은 수의 균열이 발생하였고, 구리 집전체에서 전극이 박리된 것을 확인하였다(d'). 이는 활물질 및 구리 집전체와 PVdF 바인더간의 결합 친화력과 기계적 강도가 약해 사이클링 중 실리콘 나노입자의 심한 부피 변화에 의한 구조적 응력을 견딜 수 없음을 의미한다. 또한 상기 비교예 1(GCS)의 경우 상기 비교예 2에 비해 상대적으로 최소한의 균열을 나타내었고(a')다.
- [0153] 반면에, 상기 실시예 3(c, c') 및 실시예 4(b, b')의 실리콘 음극에서는 상기 비교예 1 및 비교예 2와 비교하여 유의미한 형태 변화가 전혀 발견되지 않는 것으로 보아 활물질, 구리 집전체 및 바인더간의 결합력이 우수하여 100회 사이클링 후에도 실리콘 음극이 부피 변화에 따른 균열 또는 변형이 발생하지 않는 것을 알 수 있었다. 이러한 차이는 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더가 가진 우수한 자가치유 능력과 3D 네트워크 구조와 관련이 있으며, 이를 통해, 실리콘 나노입자의 부피 변화로 인한 활물질의 파손을 지속적으로 복구하여 이온전도도의 통로를 온전하게 유지할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0154] **실험예 10: 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지의 EDS 맵핑(mapping) 분석**
- [0155] 상기 실시예 3에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대하여 원소 Si, C, N 및 O의 균일한 분포를 확인하기 위해 EDS 맵핑(mapping) 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 12에 나타내었다.
- [0156] 도 12는 상기 실시예 3에서 제조된 실리콘 음극을 이용한 리튬이온전지에 대한 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다. 상기 도 12를 참조하면, 상기 GCS-*I*-OSA-10 하이드로겔 바인더 내 원소 Si, C, N 및 O가 전극 상에 균일하게 분포되어 있는 것을 확인하였다.

도면

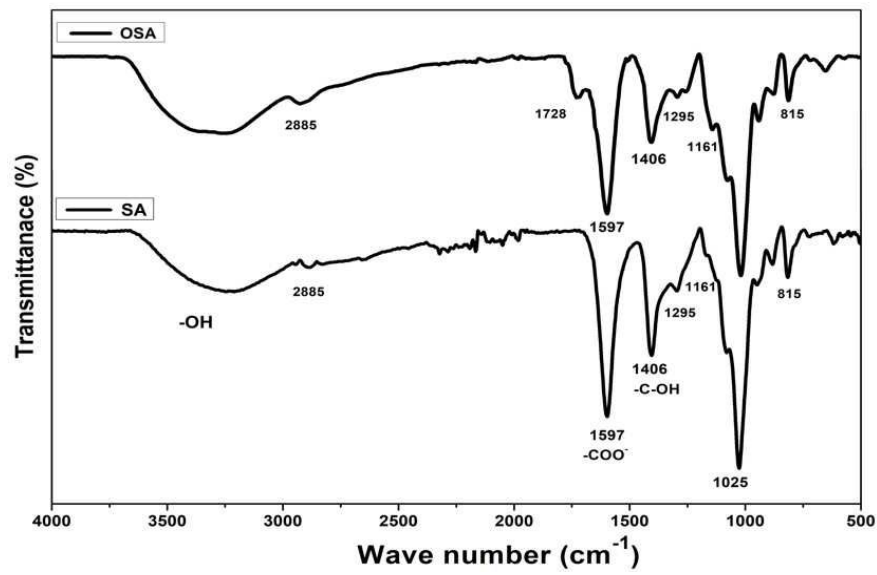
도면1



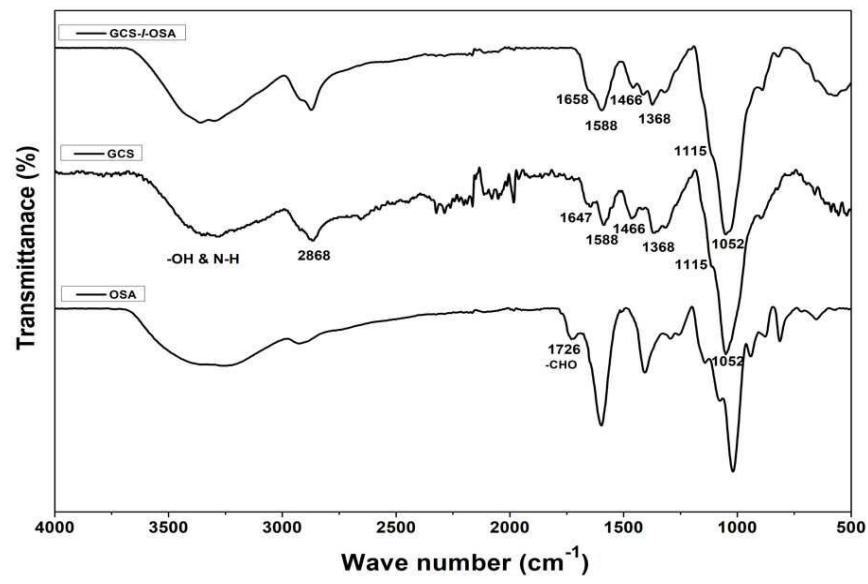
도면2



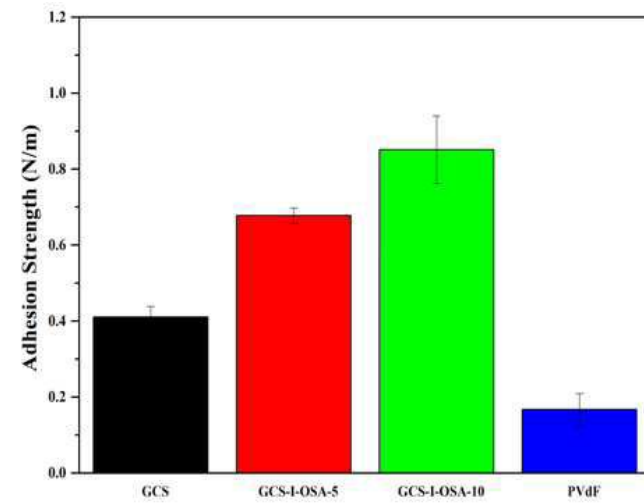
도면3



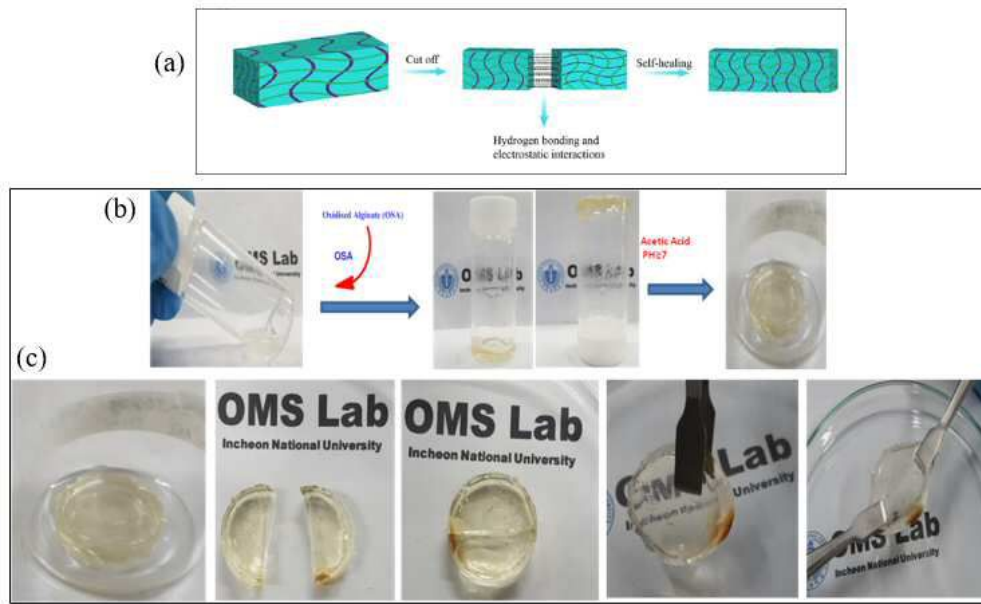
도면4



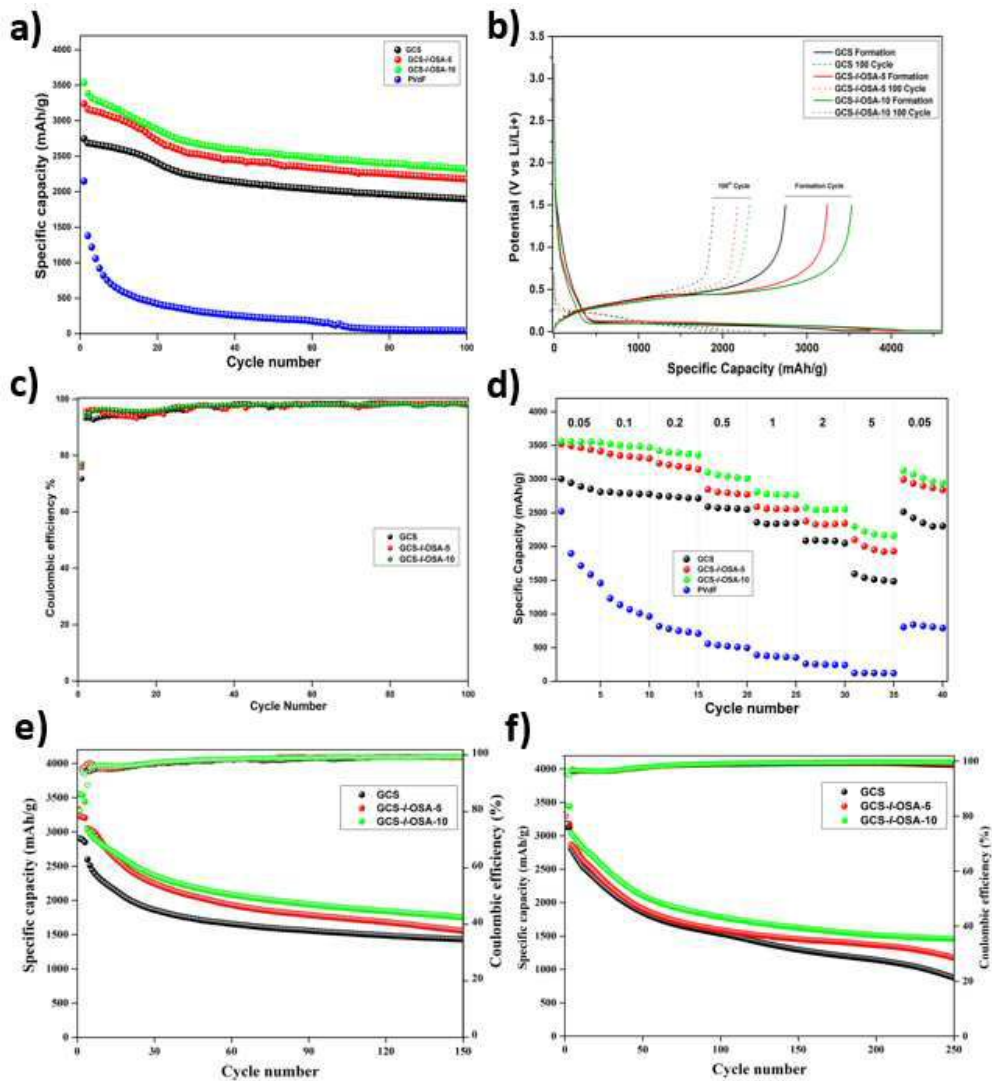
도면5



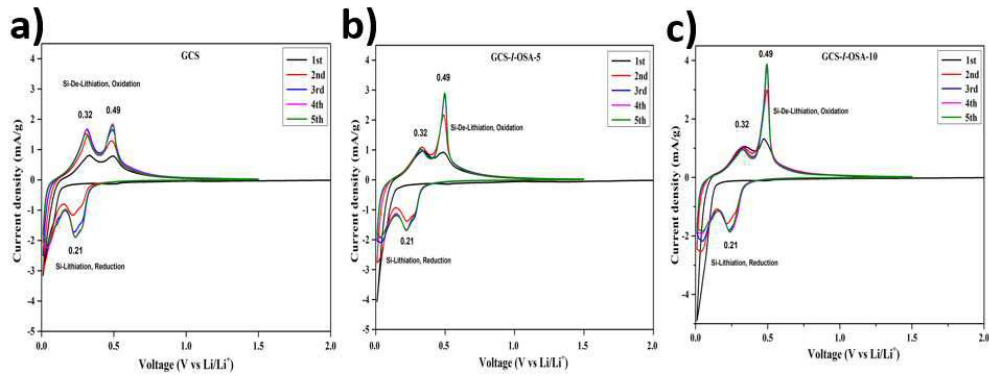
도면6



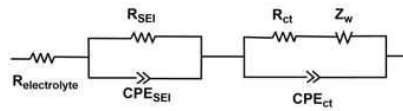
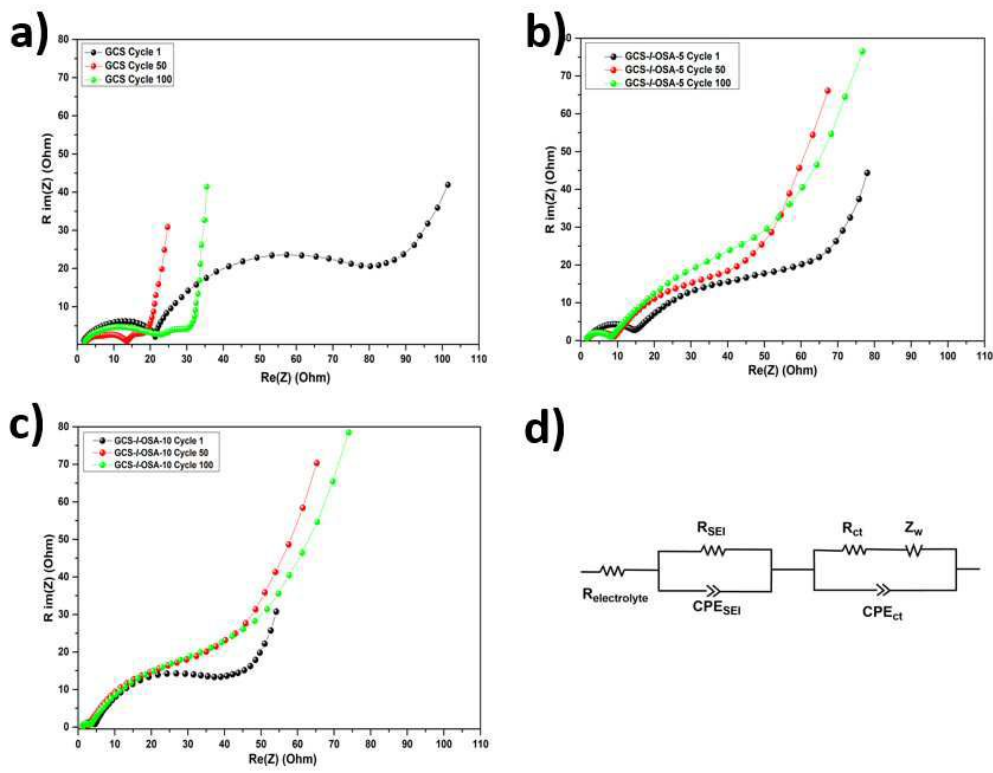
도면7



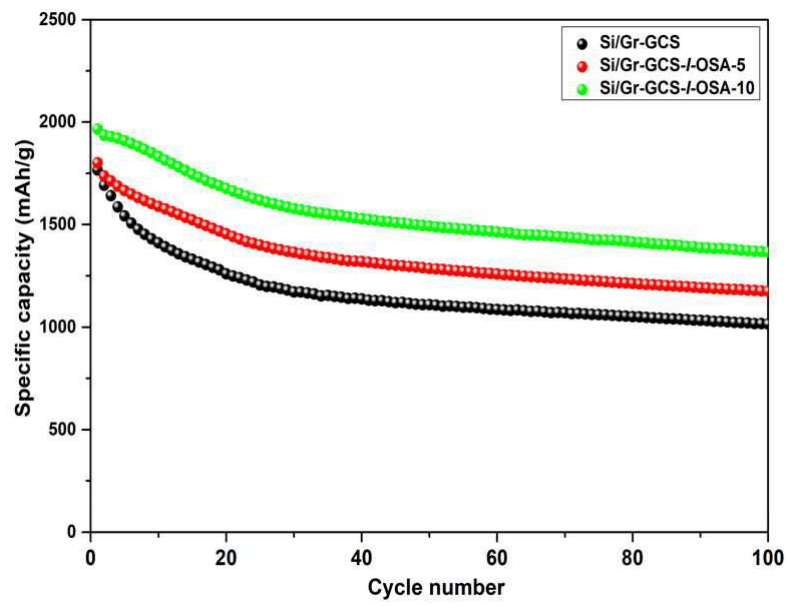
도면8



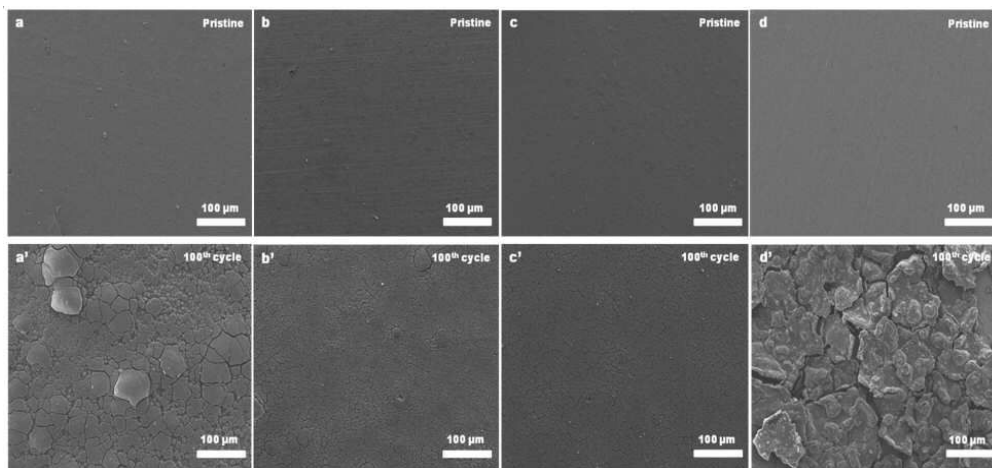
도면9



도면10



도면11



도면12

