



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0012384
(43) 공개일자 2018년02월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0095035
(22) 출원일자 2016년07월26일
심사청구일자 2016년07월26일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로 130-32
이국주
인천광역시 계양구 주부토로 507, 2-112
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
차준용

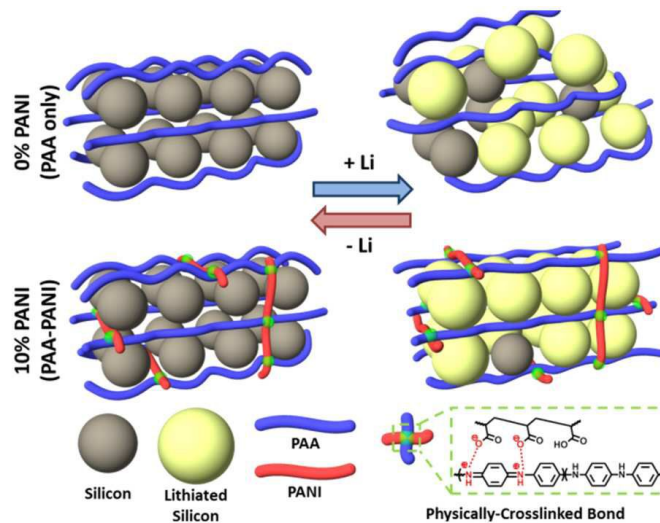
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 폴리아크릴산과 폴리아닐린의 상호작용을 이용한 음극용 고분자 바인더

(57) 요약

본 발명은 폴리아크릴산과 폴리아닐린의 상호작용을 이용한 음극용 고분자 바인더에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리아크릴산(PAA)에 전도성 고분자인 폴리아닐린(PANI)을 소정량 배합하여 이들이 산-염기 상호작용에 의해 서로 가교결합되도록 함으로써, 고용량의 차세대 전극 소재인 실리콘(Si) 기반 음극 소재의 결합력을 강화하여 그 기계적 특성 및 사이클 성능을 개선하고, 충분한 전기전도성을 부여하여 소자의 전기적 성능을 제고시킬 수 있는 음극용 고분자 바인더, 이를 포함하는 음극재 및 리튬이차전지용 음극에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

임상현

인천광역시 서구 봉수대로1440번길 9 104동 206호
(왕길동, 주공아파트)

임태은

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

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

명세서

청구범위

청구항 1

폴리아크릴산(PAA)계 화합물 및 전도성 고분자인 폴리아닐린(PANI)이 배합된 것으로,

상기 폴리아크릴산(PAA)계 화합물과 폴리아닐린(PANI)은 산-염기 상호작용에 의해 서로 가교결합되어 있는 것을 특징으로 하는,

음극용 고분자 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산(PAA)계 화합물은 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 이들의 공중합체(Copolymer) 및 이들의 변성 수지(Modified resin) 중에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는,

음극용 고분자 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량평균분자량(Mw)은 1,000~5,000,000인 것을 특징으로 하는,

음극용 고분자 바인더.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 폴리아닐린(PANI)은 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량 대비 1~50 wt%의 함량으로 포함된 것임을 특징으로 하는,

음극용 고분자 바인더.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리아닐린(PANI)은 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량 대비 5~15 wt%의 함량으로 포함된 것임을 특징으로 하는,

음극용 고분자 바인더.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 폴리아닐린(PANI)은 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량 대비 10 wt%의 함량으로 포함된 것임을 특징으로

하는,
음극용 고분자 바인더.

청구항 7

제1항에 따른 바인더 및 활물질을 포함하는,
음극재.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 활물질은 실리콘(Si) 기반의 음극활물질인 것을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 음극활물질은 실리콘 나노입자(SiNP)인 것을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 10

제9항에 있어서,
바인더는 음극재 전체 중량 대비 1~50 wt%의 함량으로 포함된 것임을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 11

제10항에 있어서,
실리콘 나노입자(SiNP) : 바인더의 중량비는 3 : 1인 것을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 12

제7항에 있어서,
상기 음극재는 바인더 및 활물질 외에, 별도의 도전재를 포함하지 않는 것을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 13

제7항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 음극재는 리튬이차전지에 사용되는 것을 특징으로 하는,
음극재.

청구항 14

제13항에 따른 음극재 및 집전체로 구성된,
리튬이차전지용 음극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리아크릴산과 폴리아닐린의 상호작용을 이용한 음극용 고분자 바인더에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 폴리아크릴산(PAA)에 전도성 고분자인 폴리아닐린(PANI)을 소정량 배합하여 이들이 산-염기 상호작용에 의해 서로 가교결합되도록 함으로써, 고용량의 차세대 전극 소재인 실리콘(Si) 기반 음극 소재의 결합력을 강화하여 그 기계적 특성 및 사이클 성능을 개선하고, 충분한 전기전도성을 부여하여 소자의 전기적 성능을 제고시킬 수 있는 음극용 고분자 바인더, 이를 포함하는 음극재 및 리튬이차전지용 음극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지(LIBs)는 전기자동차(EVs) 및 에너지-저장 시스템(ESSs)을 비롯한 다양한 분야에서 전도유망한 에너지 변환/저장 소자로 주목 받고 있다.

[0003] 그러나, 현재까지 LIBs는 활물질의 이론 용량이 낮아 그 에너지 밀도가 대규모 적용에 요구되는 수준을 충족시키지는 못하고 있다. 따라서, LIBs에 있어 높은 에너지 밀도를 얻기 위해서는 더욱 높은 비용량(Specific capacity)을 지닌 진보된 소재를 이용하는 것이 필요하다.

[0004] 높은 에너지 밀도를 달성하기 위한 효과적인 접근법은 종래의 그래파이트 음극 소재를 실리콘(Si) 소재로 대체하는 것이다. 그래파이트(372 mA h g^{-1})와 비교할 때, Si는 약 10배 더 높은 비용량(약 $4,200 \text{ mA h g}^{-1}$)을 나타낸다. 따라서, LIBs의 음극 소재로 Si를 채택하는 것은 셀의 에너지 밀도를 개선하고, 고성능의 전지를 구현할 수 있는 매력적인 방법이 될 수 있다.

[0005] 그러나, Si를 LIBs에 직접 이용할 경우 사이클 성능이 열악해지는 결정적인 단점이 존재한다. 초기 방전 과정에서 Si가 리튬화된 Si로 변환된 후, 전극의 부피가 400%까지 크게 증가하고, 그 결과 심한 기계적 스트레스에 의해 전극 소재가 심각하게 분쇄(Pulverization)되는 문제가 발생하는 것이다. 이러한 기계적 스트레스는 전극을 지속적으로 변형(Deformation)시켜 Si-기반 음극 소재를 이용한 셀의 성능을 급격하게 저하시킨다. 따라서, 일정 수준으로 전극의 일률성(Uniformity)을 보장하는 것은 Si-기반 음극 소재를 이용한 LIBs의 고성능을 구현하기 위해 반드시 해결되어야 할 당면과제이다.

[0006] Si-기반 전극에 있어 일정 수준의 일률성을 얻기 위해 효과적인 바인더 소재를 전극에 적용하는 방법이 고려될 수 있다. 이를 위한 다수의 후보군 중, 폴리아크릴산(PAA)은 가장 유력한 바인더 소재 중 하나가 되는데, 폴리아크릴산(PAA)은 탁월한 기계적 특성을 지녀 전극의 변형을 효율적으로 지연시킬 수 있다.

[0007] 그러나, PAA는 Si 전극의 급격한 부피 팽창/수축에 의해 유발되는 내부적 스트레스를 충분히 잘 관리할 수 없어 전자적 네트워크의 손실을 초래하는데, 이러한 점이 PAA를 Si 음극에 광범위하게 적용하는데 있어 걸림돌로 작용하고 있다. 또한, 통상적인 PAA는 전기전도성이 없어 전기화학적 과정 도중 Si 활물질을 최대한 활용하는데 제한요소가 된다.

- [0008] 즉, Si는 그래파이트 대비 10배 더 높은 이론 용량을 나타내는 우수한 음극 소재이지만, 사이클 도중 큰 부피 변화에 따라 분쇄되는 문제점이 있어 Si를 LIBs의 음극 소재로 실제 적용함에는 한계가 존재하는 현실이다.
- [0009] 이에, 자가치유(Self-healing) 바인더를 개발하려는 등 여러 노력들이 있어 왔지만, 아직까지도 전술한 Si 음극 소재의 단점을 효과적으로 보완할 수 있는 바인더는 개발되어 있지 않은 상황이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Sethuraman, V.A.; Chon, M. J.; Shimshak, M.; Van Winkle N.; Guduru, P. R. In situ measurement of biaxial modulus of Si anode for Li-ion batteries. Electrochem. Commun. 2010, 12, 1614-1617.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 고용량의 차세대 전극 소재인 Si 음극 소재의 결합력을 강화함과 더불어 이를 채용한 셀의 기계적, 전기화학적 성능을 크게 개선할 수 있는 새로운 Si 음극 소재용 고분자 바인더를 제공함을 것을 기술적 과제로 한다.
- [0012] 구체적으로, 본 발명자들은 산-염기 상호작용에 의해 물리적으로 가교결합된 시스템에 이온전도도라는 추가적인 기능을 도입된 새로운 형태의 고분자 바인더를 합성하고, 이의 특성을 실험을 통해 분석하였다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 폴리아크릴산(PAA)계 화합물(특히, 폴리아크릴산(PAA)) 및 전도성 고분자인 폴리아닐린(PANI)이 소정 함량으로 배합된 것으로, 상기 폴리아크릴산(PAA)과 폴리아닐린(PANI)은 산-염기 상호작용에 의해 물리적으로 가교결합되어 있는 것을 특징으로 하는, 음극(특히, Si 음극)용 고분자 바인더를 제공한다.
- [0014] 본 발명이 제시하는 신규의 바인더 시스템, 즉 PAA-PANI 바인더(도 1 참조)는 전도도(이온전도성) 및 향상된 기계적 특성이라는 두 가지 요소를 모두 충족시킬 수 있다.
- [0015] 구체적으로, 본 발명에 따른 바인더는 PANI 성분을 블렌딩함으로써 PAA 특성이 미세하게 조절되도록 설계된 것으로, 1) 산-염기 반응에 의해 PANI의 아민기(NH)가 PAA의 카르복실기(COOH)와 가역적으로 상호작용하여 소재의 기계적 특성을 현저하게 개선함과 동시에, 2) 전자전도성인 PANI 성분이 이러한 시스템에 전기전도도를 부여하고 음극의 전기화학적 변환 반응에 참여 및 이를 촉진하며, 3) 300 사이클 후에도 Si의 활성이 유지되도록 하여 Si 음극 소재의 활용을 극대화시킬 수 있다. 또한, 본 발명의 PAA-PANI 바인더는 이를 채용한 소자(예컨대, 리튬이차전지)의 사이클 안정성을 향상시킴과 더불어 높은 비용량을 제공하도록 하며, Si 음극의 일률성이 효과적으로 제어될 수 있도록 한다.
- [0016] 본 발명에 있어서, 상기 폴리아크릴산(PAA)계 화합물로는 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸메타크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 이들의 공중합체(Copolymer) 및 이들의 변성 수지(Modified resin) 중에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량평균분자량(M_w)은 1,000~5,000,000 수준일 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 폴리아닐린(PANI)은 폴리아크릴산(PAA)계 화합물의 중량 대비 1~50 wt%(더욱 상세하게는 5~15 wt%, 가장 상세하게는 10 wt%)의 함량으로 포함된 것일 수 있다.

- [0018] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기와 같은 본 발명의 바인더 및 활물질을 포함하는 음극재가 제공된다.
- [0019] 특히, 상기 활물질은 실리콘(Si) 기반의 음극활물질, 예컨대 실리콘 나노입자(SiNP)일 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 바인더는 음극재 전체 중량 대비 1~50 wt%의 함량으로 포함된 것, 더욱 상세하게는 실리콘 나노입자(SiNP) : 바인더의 중량비가 3 : 1인 것일 수 있다.
- [0021] 이러한 본 발명의 바인더는 리튬이차전지의 음극용 바인더로 특히 적합하게 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명은 그래파이트 대비 약 10배 이상의 용량을 가진 차세대 전극 소재인 Si 음극 소재용 고분자 바인더에 관한 것으로, 기존 폴리아크릴산(PAA)을 단독 사용한 바인더 대비 월등하게 향상된 결합력(전착력)과 셀 성능을 나타낸다.
- [0023] 구체적으로, 본 발명에 따른 PAA-PANI 바인더를 Si 음극에 적용하면 우수한 기계적 특성, 일률성, 사이클 특성, 비용량 및 전기적 특성을 동시에 구현할 수 있고, 활성 Si 음극 소재의 활용도를 극대화할 수 있다.
- [0024] 이를 통해, 본 발명은 Si 음극 소재를 이용한 고성능 소자(리튬이차전지, 커패시터 등)의 개발에 크게 기여할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 본 발명에 따른 PAA-PANI 바인더의 결합구조 및 작용을 개략적으로 보여주는 도면이다.
- 도 2의 (a)는 본 발명에 사용되는 PANI의 합성과정을 보여주는 개략도; (b)는 합성된 PANI의 화학적 구조를 FT-IR 분광법에 의한 분석한 결과;이다.
- 도 3은 다양한 PANI 함량을 지닌 PAA-PANI들의 FT-IR 분석 결과이다.
- 도 4의 (a)는 PANI 성분(흑색: 0%, 적색: 10%, 녹색: 20%, 청색: 50% PANI)에 따른 바인더 소재의 박리 시험 결과; (b)는 이와 관련된 초기 및 평균 힘을 도시한 그래프;이다.
- 도 5의 (a)는 다양한 조성의 PAA-PANI를 사용한 LIBs의 사이클 수명; (b)는 다양한 조성의 PAA-PANI를 사용한 LIBs의 속도 성능;을 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 고속(1C)에서 Si-기반 셀의 사이클 성능(흑색: 0%, 적색: 10% PANI)을 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 다양한 횟수의 사이클을 거친 Si 전극에 대한 SEM 분석 결과이다.
- 도 8은 방전깊이(DOD) 및 충전상태(SOC)에 따른 Si-기반 셀의 GITT 결과(흑색: 0%, 적색: 10% PANI)이다.
- 도 9는 충전상태(SOC)에 따른 Si-기반 셀의 EIS 결과(흑색: 0%, 적색: 10% PANI)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0027] 실시예

[0028] (1) 폴리아닐린(PANI)의 합성

- [0029] 도 2에 도시된 바에 따라 PANI를 제조하였다.
- [0030] 증류 아닐린(0.9 mL, 10 mmol, Sigma-Aldrich)을 둥근바닥 플라스크 내의 0.8 M HCl 용액(50 mL)에 가하고, 주변온도(상온)에서 1시간 동안 교반하였다.
- [0031] 이어서, 과황산암모늄(Ammonium persulfate) 용액(2.85 g, 12.5 mmol, 5 mL 증류수 내)을 적하하고 밤새 교반

하였다.

[0032] 반응이 완료된 후, 침전된 고체를 여과 및 수집하고, 0.2 M HCl 용액(100 mL) 및 아세톤으로 각각 세척하였다.

[0033] 잔류 고분자(짙은 녹색 고체)를 그대로 실온에서 건조시킨 후, 진공 오븐에서 60℃로 12시간 동안 건조시켰다.

[0034] 얻어진 PANI를 pH가 6.8~6.9가 될 때까지 0.01 M 암모니아 용액 및 증류수 내에서 각각 24시간 동안 셀룰로오스 멤브레인(MWCO = 12kDA, Sigma-Aldrich)을 이용해 투석하여 추가 정제하였다.

[0035] 마지막으로, 고분자를 진공 오븐에서 6시간 동안 건조시켜 짙은 보라색 분말의 PANI를 수득하였다.

[0036] PANI의 화학적 구조를 푸리에변환 적외선분광기(FT-IR, Varian 640-IR)를 통해 확인하였다.

[0037] (2) Si 나노입자(SiNP)-PAA-PANI 전극의 제작

[0038] PAA 및 PANI 2개 성분을 서로 다른 비율(0%, 10%, 20% 및 50% PANI)로 블렌딩하여 PAA-PANI 바인더를 제조하였다.

[0039] 구체적으로, 증류수 내에서 PAA(Sigma-Aldrich, MW: 100,000) 및 다양한 양의 PANI(PAA에 대해 0~50 wt%)를 이용해 PAA-PANI 바인더 용액을 제조하였다. 이때 각 PAA-PANI 바인더의 전체 질량은 100 mg로 고정하고 증류수 3 mL에 용해시켰다.

[0040] 이어서, 소니케이터를 이용해 PAA-PANI 용액을 균질한 용액이 얻어질 때까지 격렬하게 교반하였다.

[0041] SiNP-PAA-PANI 전극 제조를 위해, 활물질(SiNP, 100 nm, Alfa Aesar)을 제조된 바인더 용액에 분산시켰다. 이때 SiNP의 바인더에 대한 질량 비율은 3:1로 고정하였다.

[0042] 이어서, 얻어진 슬러리를 구리 호일 위에 코팅하였다.

[0043] 형성된 전극을 진공 하에서 80℃로 3시간 동안 건조시켰다.

[0044] 전극의 질량 로딩은 약 0.45 mg cm^{-2} 였다.

[0045] 실험 조건

[0046] (1) 특성화 및 측정 방법

[0047] FT-IR 스펙트럼은 Varian 640-IR 분광기를 이용해 기록하였다.

[0048] 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM) 측정은 JEOL JSM-7000F 기기를 이용해 수행하였다.

[0049] 표면 모폴로지를 관찰하기 위해, 사이클후-Si 전극을 이미지화하기 전에 디클로로메탄으로 세척하였다.

[0050] 단면을 관찰하기 위해, JEOL/sn-09010 단면 연마기로 시편을 제조하였다.

[0051] (2) 박리 시험(Peel test) 방법

[0052] 바인더 소재에 따른 전극의 기계적 성능을 평가하기 위해, 제조된 전극을 넓은 직사각형 모양(1.2 cm X 3.0 cm)으로 커팅하고, 12 mm 너비의 3M 테이프에 부착시켰다.

[0053] 전극 시편의 박리 강도는 만능 시험기(UTM, Shimadzu EZ-L)로 기록하였다.

[0054] 30 mm min^{-1} 의 일정한 변위 속도로 테이프를 잡아당겨, 인가된 힘을 연속적으로 측정하고 힘-스트로크 곡선을 도출하였다.

[0055] (3) 전기화학적 성능 및 고장 모드(Failure mode) 분석 방법

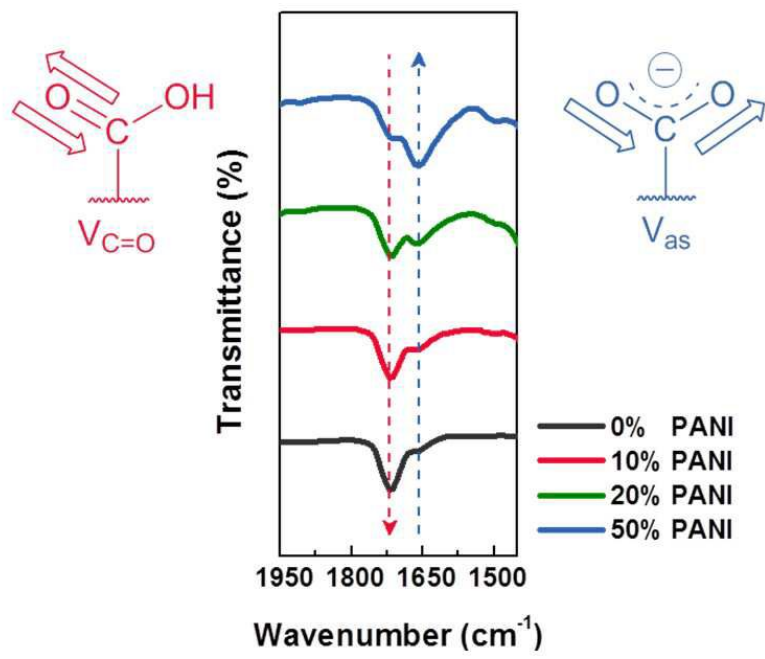
- [0056] 전기화학적 성능을 평가하기 위해, Ar이 충전된 글로브 박스 내에서 다공성 폴리에틸렌(Celgard 2730)을 분리막으로, 리튬 디스크(Lithium disc)를 상대 전극으로, 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC:EMC=1:2 v/v) 및 10 wt% 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)(PanaxEtec)에 녹인 1 M LiPF_6 를 전해질로 사용하여 2032-타입 코인 셀을 조립하였다.
- [0057] 이어서, CPS-Lab battery cycler(Basytec)를 이용해 온도가 제어된 챔버에서 25℃로 정전류 방전-충전 사이클링(Galvanostatic discharge-charge cycling)을 수행하였다.
- [0058] 모든 셀을 프리-사이클링을 위한 초기 3회 사이클의 경우 C/10의 일정한 C-rate로, 후속 사이클의 경우 C/2의 C-rate로, 반복적으로 방전(0.01 V vs Li/Li^+ 까지) 및 충전(1.5 V vs Li/Li^+ 까지)하였다.
- [0059] 반복적으로 방전(0.01 V vs Li/Li^+ 까지) 및 충전(1.5 V vs Li/Li^+ 까지)하여 속도 성능(Rate capability)을 평가하였다.
- [0060] 리튬화(방전) 전류는 C/10로 고정하고, 탈리튬화(충전) 전류는 1/10~30 C(C/10, C/2, 1 C, 5 C, 10 C, 15 C, 20 C, 30 C)의 범위로 하였다.
- [0061] 전기화학적 시험이 완료된 후, Ar이 충전된 글로브 박스 내에서 사이클후-셀을 분해하고, 회수된 전극을 디메틸 카보네이트(PanaxEtec)로 세척하였다.
- [0062] 이어서, 사이클후-전극의 표면 모폴로지를 주사전자현미경(SEM, JEOL JSM-7800F)으로 측정하였다.
- [0063] WBCS-3000 cycler(Wonatech)를 이용해 GITT 측정을 수행하였다.
- [0064] 200 mA g^{-1} 의 전류 밀도로 1시간 동안 방전한 후, 1시간 동안 셀 포텐셜을 OCP(Open circuit potential)까지 안정화시켰다.
- [0065] 이어서, 포텐셜이 0.01 V vs Li/Li^+ 로 떨어질 때까지 같은 시퀀스를 수행하였다.
- [0066] 정-전위 단계를 추가하여 방전 용량을 2,800 mA h g^{-1} 로 유지하였다.
- [0067] 이어서, 동일한 전류 밀도를 이용해 포텐셜이 1.5 V vs Li/Li^+ 에 도달할 때까지 충전 시퀀스를 수행하였다.
- [0068] 전기화학적 임피던스 분석(EIS)은 10 mHz~100 kHz의 주파수 범위에서 10 mV의 AC 진폭으로 다양한 방전깊이(DOD)에서 측정하였다(ZIVE, Wonatech).
- [0069] **실험 결과**
- [0070] (1) PAA-PANI의 화학적 구조
- [0071] 푸리에변환 적외분광 분석(FT-IR)을 수행하여 PAA-PANI의 화학적 구조를 분석하였다(도 3).
- [0072] PAA 백본의 COOH에 기인한 C=O 스트레칭에 상응하는 피크가 1,720 cm^{-1} 에서 관찰되었고, $[\text{O}-\text{C}-\text{O}]^-$ 에 대한 추가적인 진동 피크가 1,658 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 이러한 피크는 PAA 및 PANI 사이에서 산-염기 상호작용이 일어났음을 증명해 주는 것이다.
- [0073] 또한, 1,658 cm^{-1} 에서의 투과율 신호 강도는 PAA 및 PANI 간의 화학적 상호작용과 연관된 것으로, PANI의 함량이 증가함에 따라 점진적으로 증가하였다.
- [0074] 이러한 경향은 PANI 성분의 특정 기능을 증명해 주는 것으로, 더욱 많은 PANI를 블렌딩할수록 사슬 간 화학적 연결의 형성이 증가하여 $[\text{O}-\text{C}-\text{O}]^-$ 와 관련된 투과율 강도가 더욱 강하게 나타남을 의미한다.
- [0075] (2) 기계적 특성

- [0076] 박리 시험 결과는 이러한 기능을 잘 뒷받침 해주었다(도 4).
- [0077] 10% PANI로 구성된 Si 전극은 0% PANI(즉, PAA 단독)를 함유한 경우보다 더욱 더 높은 결합 친화도를 나타내었다(1.05 vs. 0.73 N, 평균 결합 친화도).
- [0078] 즉, PANI를 포함함에 따라 화학적 결합의 추가적인 네트워크가 형성되어 전극의 전반적인 기계적 특성이 향상되고, 그 결과 기계적 스트레스 존재시 전극이 고도의 내구성을 지닐 수 있게 된다.
- [0079] 그러나, 너무 많은 PANI를 포함하는 경우, Si 전극의 기계적 특성이 저하되었다. PANI의 함량이 10%를 넘어 증가함에 따라 결합 친화도가 감소하였다(0.43 N: 20% PANI, 0.28 N: 50% PANI). 이러한 저하는 PAA 백본으로부터 COOH기가 손실되었기 때문이다. PAA의 COOH기는 수소결합-기반 화학적 네트워크의 형성을 통해 Si 전극과의 결합을 일정 수준 촉진시키는데, 너무 많은 PANI를 포함하는 경우 산-염기 반응에 의해 PAA에서 자유 COOH기의 상대적인 수가 감소하게 된다. 너무 많은 PANI가 포함되면 산-염기 반응에 참여하는 COOH기에 의해 오히려 열악한 결합 성능이 나타나며, 이러한 결과를 종합 고려할 때 PAA 및 PANI의 상대적인 비율이 Si 전극의 전반적인 기계적 특성을 결정짓는 중요한 요소 중 하나임을 알 수 있다.
- [0080] (3) 전기화학적 성능
- [0081] 상기 바인더에 따른 기계적 거동과 더불어, 전기화학적 성능을 또한 평가하였다(도 5).
- [0082] 저속(0.5 C)에서의 사이클 성능 평가시, PAA-PANI 바인더를 이용한 대부분의 셀이 PAA만으로 구성된 셀보다 더 높은 초기 비용량을 나타내었다(도 5a).
- [0083] 모든 전극이 임의의 어떠한 도전재도 포함하지 않는 것이었으나, 방전 비용량은 대부분 바인더 소재에 의해 영향을 받게 된다.
- [0084] 따라서, PAA-PANI를 이용한 셀에서 상대적으로 높은 방전 비용량이 나타난 것은 전기화학적 과정 도중 바람직한 전도 경로를 제공해주는 PANI 성분에 의한 것으로 설명될 수 있다.
- [0085] 이러한 설명과 일치되게, 속도 성능 시험 결과(도 5b) 10% PANI 바인더를 이용한 셀에서 현저한 속도 성능(특히, 고속 전류(> 1.0 C)에서)이 나타난 반면, 0% PANI(즉, PAA 단독)를 이용한 경우 열악한 성능을 나타내었다.
- [0086] 서로 다른 PANI 조성을 갖는 바인더들은 매우 다른 사이클 성능을 나타내었다.
- [0087] 10% PANI를 이용한 전극이 경우 최상의 기계적 특성을 나타내었고, 또한 300 사이클 후 최대의 사이클 보유율(Cycle retention)(55.8%)을 유지하였다.
- [0088] 그러나, PANI의 함량이 10%를 넘어 증가함에 따라 Si 전극의 안정성이 교란되어 상대적으로 낮은 보유율 수치를 나타내었다(20% PANI: 43.5%, 50% PANI: 23.9%).
- [0089] PANI 함량 증가에 따라 추가적인 산-염기 가교 반응이 일어나고, 이로 인해 결합 성능에 영향을 미치는 자유 COOH기가 손실되어 셀 성능이 급격하게 저하되었다. 구체적으로, 최대 함량의 PANI(즉, 50% PANI)로 구성된 바인더를 이용한 셀은 300 사이클 후 0% PANI-기반 셀(29.8%)보다도 오히려 더 낮은 사이클 보유율을 나타내었다.
- [0090] 이러한 결과는 바인더에서 PANI의 최적 함량은 10%이고, 이러한 함량일 때 Si 전극에 대한 최상의 기계적 및 전기적 특성 모두가 구현됨을 의미한다.
- [0091] 또한, 이러한 결과는 고속에서의 장기간 사이클 성능 분석 결과(1.0 C, 도 6)와도 일치한다.
- [0092] 10% PANI를 이용한 셀의 경우, 0% PANI-기반 셀(초기 방전 비용량: $1,913 \text{ mA h g}^{-1}$, 300 사이클 후 보유율: 11.3%)보다 더 높은 초기 방전 비용량($1,979 \text{ mA h g}^{-1}$)과 사이클 보유율(56.5%)을 나타내었다.
- [0093] 사이클 성능을 평가한 후, 바인더 소재가 표면 모폴로지에 미치는 영향을 시각적으로 확인하기 위해 각 사이클

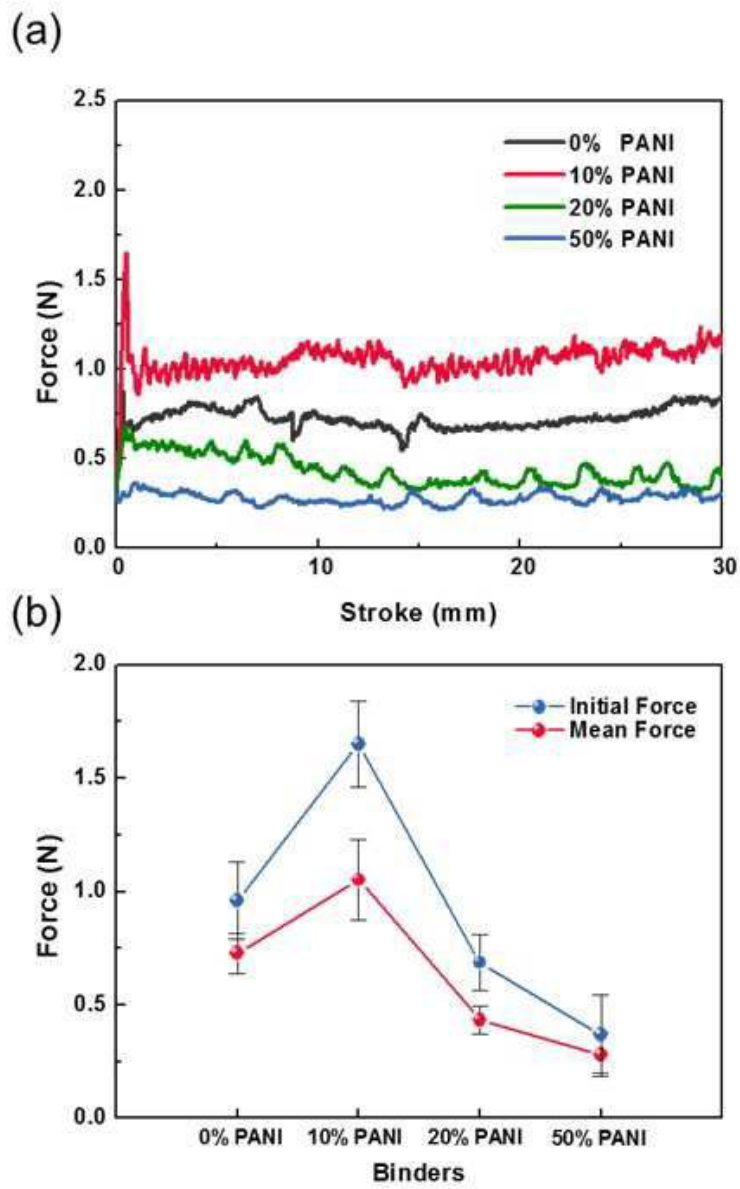
후-전극을 주사전자현미경(SEM)으로 분석하였다(도 7).

- [0094] 10% PANI를 함유하는 전극의 표면은 상대적으로 깨끗하였는바, 이는 이러한 바인더가 지속적인 전극 피로에 의해 유발되는 분쇄 및 박리를 크게 억제함을 의미한다.
- [0095] 반면, 0% PANI(즉, PAA 단독) 전극은 단 1회 사이클 후에도 거대한 균열과 더불어 활물질이 매우 다량 박리되었다.
- [0096] 또한, 정전류 간헐 적정 기법(Galvanostatic intermittent titration technique; GITT)을 적용하여 산-염기 상호작용이 전극의 일률성에 미치는 영향을 평가하였다(도 8).
- [0097] 초기 방전 단계에서 모든 셀에 대한 포텐셜 프로파일은 바인더 소재에 관계없이 거의 동일하였으나, 초기 충전 단계에서 10% PANI를 함유하는 셀은 0% PANI 셀보다 더 적은 분극(Polarizable) 포텐셜 곡선을 나타내었다.
- [0098] 이러한 결과는 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 이용해 얻어진 결과(도 9)와도 잘 일치하는 것인바, EIS 결과 서로 다른 바인더 소재를 사용한 경우 방전시 거의 동일한 저항 거동을 나타내었고, 충전 과정 도중에는 명확한 차이를 보였다.
- [0099] 10% PANI의 경우 각 충전상태(SOC)에 있어서 0% PANI의 경우보다 훨씬 작은 저항을 나타내었다.
- [0100] 이러한 결과는 방전 단계에서 급격한 부피 팽창에 의해 유발되는 기계적 스트레스가 PAA 성분이 제공하는 탁월한 기계적 특성에 의해 효율적으로 관리될 수 있고, PANI 성분에 의한 현저한 결합 친화도 및 산-염기 상호작용에 의해 전극의 갑작스런 수축이 원활하게 제어될 수 있음을 의미한다.
- [0101] 즉, 10% PANI 바인더는 그 최적화된 특성으로 인해 Si 소재의 활용도를 높일 뿐만 아니라 기계적 스트레스를 견디게 하는 데에도 효과적인바 상당한 장기간 사이클 성능을 보장할 수 있었다.
- [0102] **결과 검토**
- [0103] 본 발명자들은 PANI가 블렌딩된 PAA 바인더를 제조하고, PANI의 상대적인 양이 전기화학적 성능에 미치는 영향을 조사하였다.
- [0104] 전기전도성 및 염기성인 PANI 성분을 산성인 PAA 고분자와 임베딩한 결과, 산-염기 상호작용이 발생하여 전반적인 기계적 특성이 개선되고, Si 전극에 전기적 경로가 형성되어 현저한 전기화학적 성능을 구현할 수 있었다.
- [0105] 본 발명에 따른 바인더 소재는 Si 전극뿐만 아니라, 급격한 부피 팽창 및 수축을 겪는 다른 변환화학(Conversion chemistry)-기반 전기화학 소재, 예컨대 일산화규소(SiO) 및 산화주석(SnO) 전극 소재에도 적합하게 적용이 가능할 것으로 여겨진다.

도면3

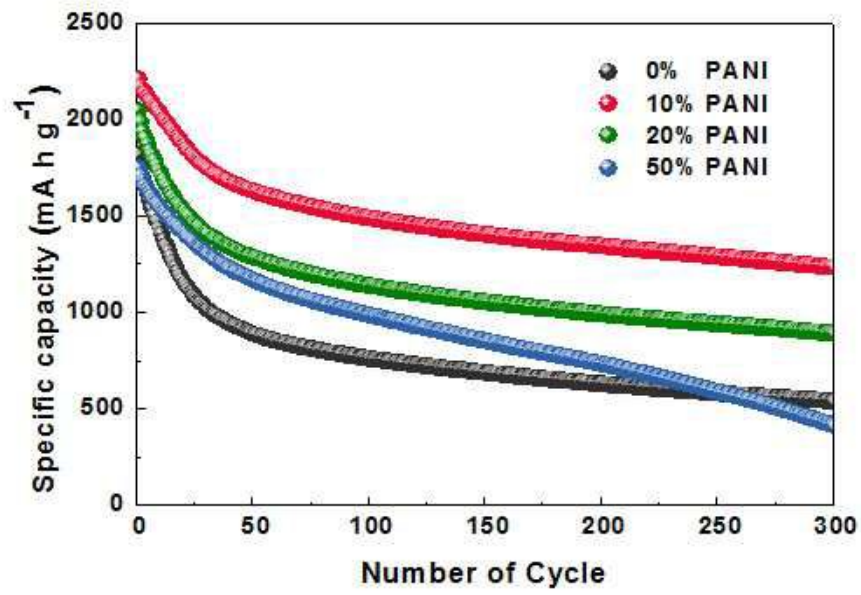


도면4

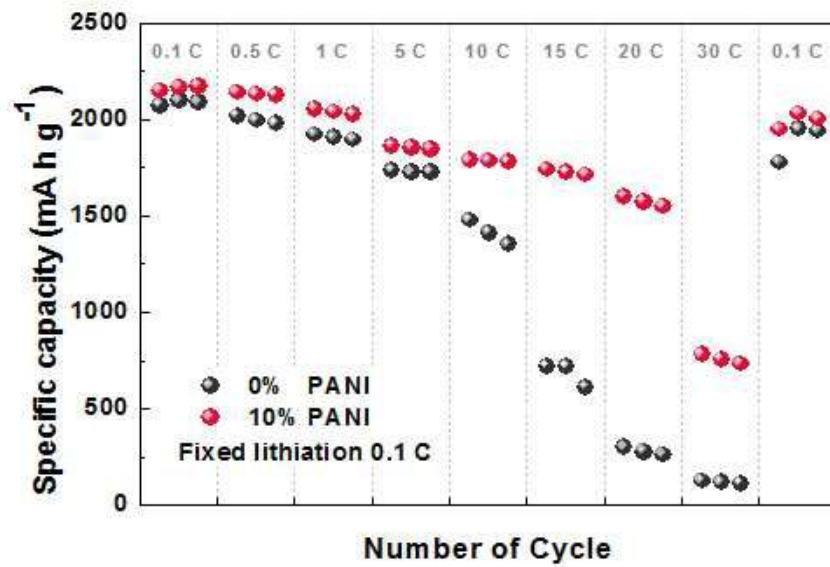


도면5

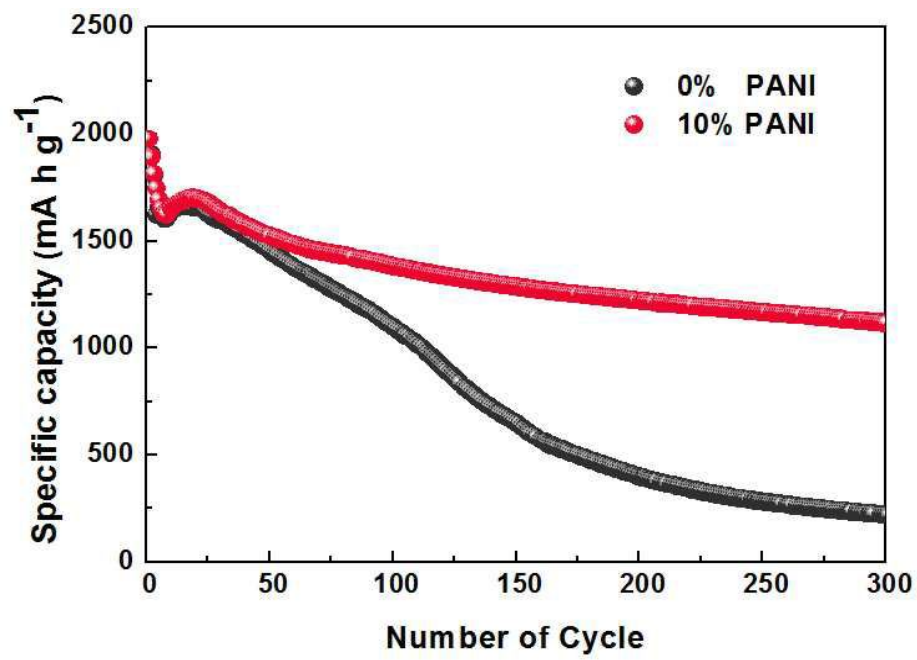
(a)



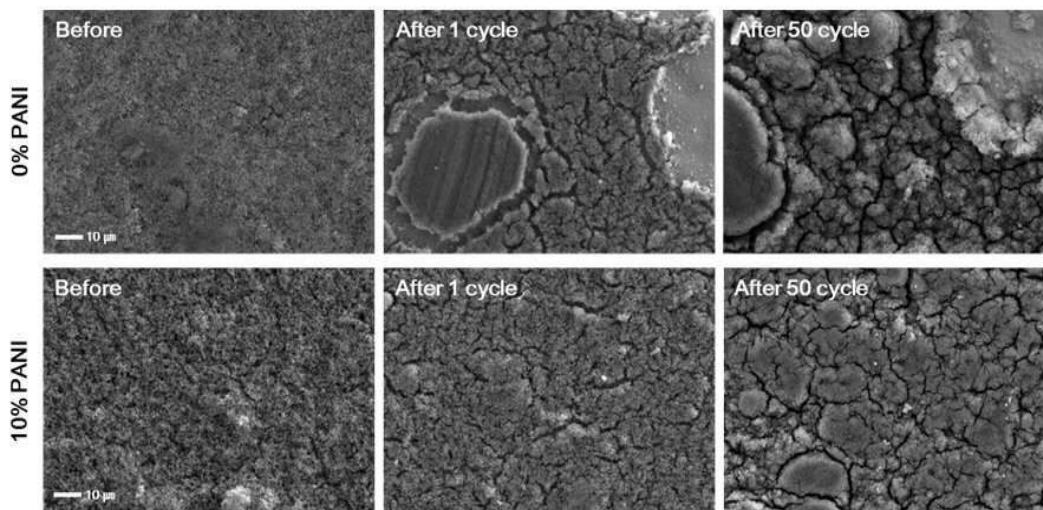
(b)



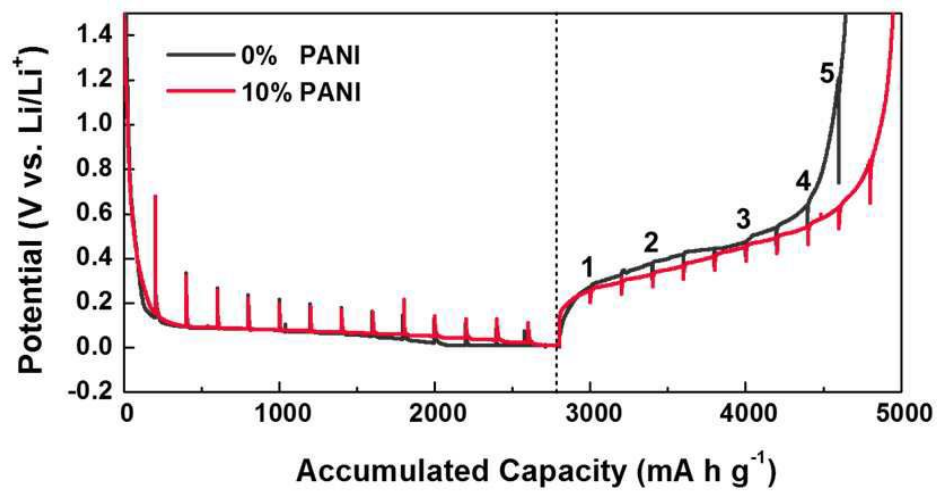
도면6



도면7



도면8



도면9

