

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0050410
(43) 공개일자 2025년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/623 (2013.01)

C08G 61/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0133401

(22) 출원일자 2023년10월06일

심사청구일자 2023년10월06일

(71) 출원인

한국과학기술연구원

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

심지민

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

정다운

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

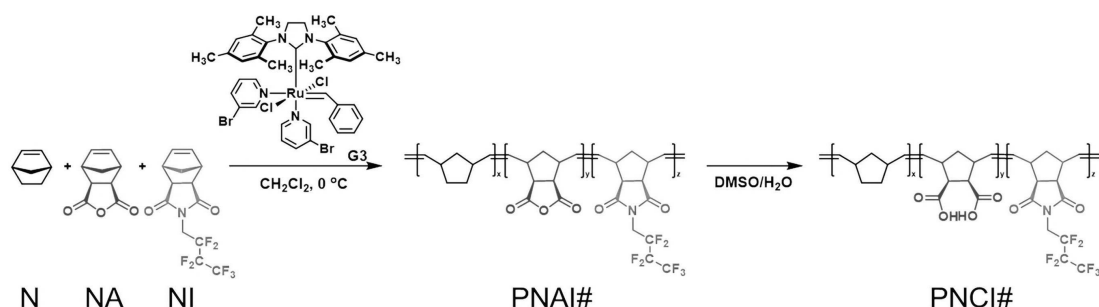
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 이차전지용 고분자 바인더 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 공중합한 고분자(PNCI; poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 포함하는, 이차전지용 바인더 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

C08G 2261/12 (2013.01)

C08G 2261/1426 (2013.01)

C08G 2261/1432 (2013.01)

C08G 2261/146 (2013.01)

C08G 2261/3324 (2013.01)

C08G 2261/418 (2013.01)

C08G 2261/724 (2013.01)

(72) 발명자

정경윤

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

김희중

서울특별시 동대문구 이문로 136, 101동 402호 (이문동, 이문동 웰츠타워)

권다솔

서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711192947
과제번호	2020M3H4A3081889
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	고전압/고용량 이차전지 양극용 바인더 및 전극 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 공중합한 고분자(PNCI; poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 포함하는, 이차전지용 바인더.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 노보르넨 무수물은, cis-5-norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride 인, 이차전지용 바인더.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 노보르넨 이미드는, 5-Norbornene-2,3-dicarboximide인, 이차전지용 바인더.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 5-Norbornene-2,3-dicarboximide는 N-methyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-ethyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-butyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-pentafluoropropyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-heptafluorobutyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 및 N-perfluorooctyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 바인더.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 5-Norbornene-2,3-dicarboximide는 불소를 포함하는 것인, 이차전지용 바인더.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공중합은 ring opening metathesis polymerization인 것인, 이차전지용 바인더.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자(PNCI)는 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 단량체가 3:2:4 초과 3:4:2 미만의 몰 비율로 공중합된 것인, 이차전지용 바인더.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자의 수평균 분자량(Mn)이 10 내지 2,000 kDa인, 이차전지용 바인더.

청구항 9

노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 용매에 녹인 후, 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)를 넣어 PNAI(Poly(norbornene-co-norbornene anhydride-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S1);

상기 PNAI를 DMSO에 녹인 후 물을 넣어 반응시켜 PNCI(poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S2); 및

상기 PNCI를 건조시키는 단계(S3);
를 포함하는, 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 S1 단계에서의 용매는 methylene chloride(MC), chloroform, tetrahydrofuran 및 dichloroethane으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것인, 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 노보르넨 무수물은, cis-5-norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride이고,

상기 노보르넨 이미드는, N-methyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-ethyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-butyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-pentafluoropropyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-heptafluorobutyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 및 N-perfluorooctyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 5-Norbornene-2,3-dicarboximide 인, 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 S1 단계에서, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 3:2:4 초과 3:4:2 미만의 몰 비율로 공급하여 PNAI를 제조하는 것인, 이차전지용 바인더의 제조방법.

청구항 13

전극 활물질, 도전제 및 제1항에 기재된 이차전지용 바인더를 포함하는, 전극.

청구항 14

제1항에 기재된 이차전지용 바인더를 포함하는, 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 고분자 바인더 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차 전지는 고에너지 밀도, 경량, 고출력이면서도 안정한 방전 특성, 광범위한 온도에서의 안정성 등의 장점이 있어, 오늘날 소형 가전, 정밀 기기 및 차량 등에 많이 사용되고 있다.

[0004] 한편, 이차 전지용 바인더는 전극을 구성하는 활물질과 도전제를 집전체 위에 결합하는 역할을 하는 것으로서, 높은 결합력이 요구된다. 현재 상용화된 이차 전지용 바인더로는 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(poly(vinylidene fluoride); PVDF), 폴리아크릴산(poly(acrylic acid)(PAA)) 등의 고분자가 사용되고 있으며, 이러한 이차 전지용 바인더는 낮은 결합력의 문제점을 가지고 있다.

[0005] 또한, 고전압 양극재의 경우 고전압으로 충전시 양극재의 불안정한 금속 이온이 용출되고, 액체 전해질이 분해되는 문제점이 있어, 고전압 양극재용 바인더는 높은 결합력과 함께 고전압 안정성이 요구되고 있으며, 최종 형성되는 이차 전지의 성능을 높이기 위해, 양극 물질의 분산도를 높여 균일한 전극을 형성하는 것 또한 요구되고 있다고 할 수 있다.

[0006] 따라서, 상용 바인더의 낮은 결합력 문제와, 고전압 계면 안정성 문제, 전극 물질의 분산도 문제를 해결할 수

있는 고분자 바인더의 개발이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 기존 상용 분리막이 가진 상기와 같은, 낮은 결착력 문제, 고전압 계면 안정성 문제 및 전극 물질의 분산도 문제를 해결할 수 있는 고분자 바인더, 이를 포함하는 전극 및 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 공중합한 고분자(PNCI; poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 포함하는, 이차전지용 바인더가 제공된다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 용매에 녹인 후, 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)를 넣어 PNAI(Poly(norbornene-co-norbornene anhydride-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S1);

[0015] 상기 PNAI를 DMSO에 녹인 후 물을 넣어 반응시켜 PNCI(poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S2); 및

[0016] 상기 PNCI를 건조시키는 단계(S3);

[0017] 를 포함하는, 이차전지용 바인더의 제조방법이 제공된다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 전극 활물질, 도전재 및 상기 이차전지용 바인더를 포함하는, 전극이 제공된다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지용 바인더를 포함하는, 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 바인더는, 기존 상용 바인더에 비해, 높은 결착력을 가지며, 고전압에 대한 안정성이 확보되고 안정한 계면을 형성할 수 있으며, 전극 구성 물질들과 적절한 상호작용을 통해 분산성이 개선된 균일한 전극을 형성할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1 PNCI의 합성 과정을 나타낸 도면이다.

도 2는 PNCI#의 NMR 및 GPC 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 3은 PVDF와 PNCI#을 바인더로 사용한 NCM 전극 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 4 는 PVDF와 PNCl# 의 결합력 및 분산성 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 5 는 PVDF 와 PNCl333 사이클 성능 및 장기 사이클 전/후 EIS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 6 은 PVDF 와 PNCl333 사이클 테스트 후 SEM 및 TEM 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 7 은 PVDF 와 PNCl333 사이클 테스트 후 XPS 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 8 은 고로딩 전극의 단면 SEM 및 사이클 성능 분석 결과를 나타낸 도면이다.

도 9 는 PNClI 의 합성 과정(a), PNClI333 을 바인더로 사용한 NCM 전극 분석 결과(b), 및 불소의 유무 (PNCl333 vs PNClI333)에 따른 사이클 성능 평가 실험 결과(c)를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0028] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0029] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 공중합한 고분자 (PNCl; poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 포함하는, 이차전지용 바인더를 제공한다.
- [0032] 이차전지용 바인더로서 노보르넨이 아닌, 아크릴레이트 등을 주쇄로 갖는 고분자 바인더 등을 사용하는 경우에는, 4.3V 이상의 충전 전압을 갖는 고전압 양극재와 병용시, 상기 고분자 바인더는 고전압에서 분해가 일어나는 데 반하여, 본원 발명에서는 노보르넨을 주쇄로 갖는 고분자를 제조함으로써, 고전압 계면 안정성을 달성할 수 있다는 효과가 있다.
- [0033] 상기 노보르넨 무수물은 구체적으로, cis-5-norbornene-exo-2,3-dicarboxylic anhydride일 수 있으며, 상기 노보르넨 이미드는, 5-Norbornene-2,3-dicarboximide 일 수 있다.
- [0034] 아울러, 상기 5-Norbornene-2,3-dicarboximide는, N-methyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-ethyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-butyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-pentafluoropropyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-heptafluorobutyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 및 N-perfluorooctyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 바람직하게는, 5-Norbornene-2,3-dicarboximide의 이미드기에 위치하는 N 으로부터 치환된 불소(F)를 포함하는 것일 수 있다. 따라서, 상기 나열된 5-Norbornene-2,3-dicarboximide 의 종류 중, N-pentafluoropropyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-heptafluorobutyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide, N-perfluorooctyl-5-norbornene-2,3-dicarboximide 의 경우가 보다 바람직할 수 있다.
- [0035] 5-Norbornene-2,3-dicarboximide가 불소(F)를 포함하는 경우에는, 불소(F)를 포함하지 않는 경우에 비해, 제조되는 고분자(PNCl)의 극성의 정도가 커, 도전제와의 분산성이 우수할 수 있고, 용량 및 용량 유지율 또한 높게

나타난다는 효과가 있다. 이는 뒤에서 기술할 시험예 8(도 9)를 통해 자세히 설명한다.

[0037] 한편, 상기 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드가 공중합하여, 고분자 PNCI를 형성하는 경우에, 상기 공중합 반응은 ring opening metathesis polymerization을 이용하여 형성되는 것일 수 있으며, 이 때, 반응 비율로서, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 단량체가 3:2:4 이상 3:4:2의 몰 비율로 반응되어 형성하는 것일 수 있고, 바람직하게는 3:2:4 초과 3:4:2 미만, 보다 바람직하게는, 3:3:3의 몰 비율로 반응되어 고분자 PNCI를 형성하는 것일 수 있다. 노보르넨, 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 단량체가 상기와 같은 비율로 공중합하여 형성하는 경우에는, 상용 이차전지용 바인더인 PVDF에 비해, 결합력 및 분산성을 모두 양호한 결과를 나타낼 수 있다.

[0038] 본원 명세서 전체에 있어서, PNCI#은 상기와 같이 공중합하여 형성된 최종 고분자를 의미하고, PNCI324, PNCI333, PNCI342는, 노보르넨, 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 단량체가 각각 기재된 숫자의 몰 비율대로 공중합하여 형성된 고분자를 의미한다(예를 들어, PNCI324는 노보르넨, 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 단량체가 3:2:4의 몰 비율로 공중합하여 형성된 PNCI를 의미함).

[0039] 아울러, 상기와 같이 공중합하여 형성된 최종 고분자 PNCI#은, 수평균 분자량(Mn)이 10 내지 2,000 kDa 일 수 있으며, 구체적으로는, 15 내지 1,500 kDa, 보다 구체적으로는, 20 내지 1,000 kDa 일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 한편, 본 발명의 또 다른 실시예에 따라, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드를 용매에 녹인 후, 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)를 넣어 PNAI(Poly(norbornene-co-norbornene anhydride-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S1);

[0042] 상기 PNAI를 DMSO에 녹인 후 물을 넣어 반응시켜 PNCI(poly(norbornene-co-norbornene dicarboxylic acid-co-norbornene imide))를 제조하는 단계(S2); 및

[0043] 상기 PNCI를 건조시키는 단계(S3);

[0044] 를 포함하는, 이차전지용 바인더의 제조방법을 제공한다.

[0046] PNAI를 제조하는 상기 S1 단계에서, PNAI의 원료로 사용되는 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드 각각의 구체적인 종류는 앞서 상세히 기술한 화합물들과 실질적으로 동일하다고 볼 수 있으며, 상기 S1 단계에 사용되는 용매의 구체적인 종류로는 methylene chloride(MC), chloroform, tetrahydrofuran, dichloroethane 등을 들 수 있고, 앞서 기술한 화합물들을 녹일 수 있는 용매이면, 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니다.

[0047] 또한, 상기 그럽스 촉매(Grubbs catalyst)의 구체적인 종류로는, 하기 화학식 1의 화합물을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0048] [화학식 1]



[0049]

[0050] 상기 S1 단계를 통해, 노보르넨(norbornene), 노보르넨 무수물 및 노보르넨 이미드가 중합된 PNAI의 고분자 형

태를 수득할 수 있으며, 상기 노보르넨 이미드 화합물의 종류를 보다 구체적으로 특정하여, 결합력 및 분산성이 보다 우수한 이차전지용 바인더를 제조할 수 있다.

[0051] 상기 S1 단계 이후, DMSO에 녹인 후 물을 넣어 반응시킴으로써, 무수물의 형태를 디카르복시산의 형태로 전환시켜 PNCI를 제조할 수 있으며, 나아가 이를 건조하여, 최종 고분자 PNCI 형태의 이차전지용 바인더를 제조할 수 있다.

[0053] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따라, 전극 활물질, 도전재 및 상기 이차전지용 바인더를 포함하는, 전극을 제공한다.

[0054] 상기 전극 활물질은 당해 기술분야에서 이용 가능한 전극 활물질이면 그 종류가 크게 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬철인산화물, 리튬망간산화물, 니켈코발트망간산화물 등을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는, 니켈코발트망간산화물(NCM계 활물질)일 수 있다.

[0055] 아울러, 상기 도전재는 흑연, 카본블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 도전재를 포함할 수 있으나, 상기 나열된 예시에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 흑연은, 천연 흑연 및/또는 인조 흑연을 포함할 수 있고, 상기 카본블랙은, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 슈퍼 P, 채널블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙 및/또는 서멀 블랙 등을 포함할 수 있다.

[0056] 나아가, 상기 이차전지용 바인더는 앞서 상세히 기술한 이차전지용 바인더(고분자 바인더)와 실질적으로 동일하다고 볼 수 있다.

[0058] 한편, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따라, 상기 이차전지용 바인더를 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0059] 상기 이차전지는 리튬(Li) 이차전지, 소듐(Na) 이차전지, 마그네슘(Mg) 이차전지, 또는 알루미늄(Al) 이차전지 등에 해당할 수 있으며, 여기서 사용되는 이차전지용 바인더 또한, 앞서 상세히 기술한 이차전지용 바인더(고분자 바인더)와 실질적으로 동일하며, 상기 이차전지의 구성에 따라, 양극 활물질을 포함하는 양극, 음극 활물질을 포함하는 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막 및 전해질 등을 포함한다.

[0060] 한편, 상기 이차전지는 통신 장치, 운송 장치, 에너지 저장 장치 또는 음향 장치 등의 전기 디바이스에 포함될 수 있다.

[0062] 이하, 실시예와 비교예를 통하여 본 발명의 구성 및 그에 따른 효과를 보다 상세히 설명하고자 한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0064] - 실시예

[0065] 1. 제조예

[0066] (1) 폴리(노보르넨-r-노보르넨 디카르복시산-r-노보르넨 이미드)(PNCI)의 합성 (도 1)

[0067] 노보르넨(Norbornene; N), 노보르넨 무수물(Norbornene anhydride; NA), 노보르넨 이미드(Norbornene imide; NI)를 메틸렌 클로라이드(MC)에 녹이고 Grubbs catalyst(G3)를 녹인 MC 용액을 넣은 후 0℃에서 1시간 반응시켰다. 이후, 에틸 비닐 에테르를 0.1ml 넣어 반응을 종결하고 메탄올에 침전을 잡아 필터링한 후 건조하여 PNAI를 얻었다. 이후, 침전잡힌 고분자를 60℃에서 24h 건조하여 PNCI를 얻었다. 이때, 최종 고분자를 PNCI# 이라 명하고, #은 N, NA, NI의 몰비를 나타낸다.

[0069] 2. 시험예 1 : PNCI# 의 NMR, GPC 분석(도 2)

[0070] 상기 제조예 1에서 제조된 PNCI# 이 잘 합성되었음을 ¹H NMR 분석을 통해 확인하였으며(도2(a)), 고분자의 분자

량을 GPC 분석을 통해 확인하였다(도2(b)). PNCl333의 수평균 분자량(Mn)은 470kDA임을 확인하였다.

3. 시험예 2 : PVDF 와 PNCl# 을 바인더로 사용한 NCM 전극 분석(도 3)

앞서 합성한 PNCl# 과 비교군 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 바인더로 사용하여 NCM 전극(활물질:도전재:바인더의 무게 비율 = 90:5:5)을 만들고 이의 단면을 SEM으로 관찰하였다. (a)PVDF, (b)PNCl324, (c)PNCl333, (d)PNCl342를 각각 바인더로 사용하여 제조한 NCM 전극의 단면 SEM 이미지와 EDS mapping 이미지를 도 3에 나타내었다.

그 결과, 이를 통해, PNCl333에서 가장 고르게 분산된 전극이 형성되었음을 확인하였다(빨간색(C K α 1,2)은 카본의 분산성을 나타내고, 보라색(Ni L α 1,2)은 니켈의 분산성을 나타냄).

4. 시험예 3 : PVDF와 PNCl# 의 결합력 및 분산성 분석(도 4)

PVDF와 PNCl#을 바인더로 사용한 NCM 전극의 surface and interfacial cutting analysis system(SAICAS) 분석 결과를 도 4에 나타내었다.

그 결과, PNCl324, PNCl333, PNCl342는 모두 상용 바인더인 PVDF에 비해 peel strength가 높게 나타났으며, 가장 고르게 분산된 전극이 형성된 PNCl333 이 가장 높은 peel strength를 보였다.

5. 시험예 4 : PVDF 와 PNCl333 사이클 성능 및 장기 사이클 전/후 EIS 분석(도 5)

PVDF 와 PNCl333을 각각 바인더로 하여 NCM 전극을 양극으로 사용한 Li/Celgard2320/양극 셀의 장기 사이클 테스트를 실시한 결과, PNCl333 바인더를 적용한 셀은 320 사이클 후에도 초기 용량의 75%를 유지한 반면 PVDF 바인더를 적용한 셀은 약 180 사이클 정도에서 수명이 다하는 것을 확인하였다(도 5(a)).

또한, 상기 (a)의 장기 사이클 테스트 전/후 electrochemical impedance spectroscopy(EIS) 분석 결과, 사이클 후 PNCl333 바인더를 사용한 셀의 저항이 PVDF를 바인더로 사용한 셀보다 훨씬 낮게 측정되었다(도 5(b)). 이를 통해, PNCl 바인더를 사용한 경우가 음극 및 양극 계면이 안정하고 얇게 형성되었음을 알 수 있었다.

6. 시험예 5 : PVDF 와 PNCl333 사이클 테스트 후 SEM 및 TEM 분석(도 6)

도 5(a)의 장기 사이클 테스트 후 셀을 분해하여 NCM 양극의 표면을 SEM으로 관찰하였다(도 6(a)). 그 결과, PVDF 전극 표면에서 매우 두꺼운 cathode-electrolyte interphase(CEI) layer 가 형성된 반면 PNCl333 전극 표면에는 매우 얇은 CEI layer가 형성된 것을 확인하였다. 이를 통해, PNCl333 바인더의 도입이 계면의 안정성을 나타낼 수 있다는 것을 알 수 있었다.

아울러, 위와 동일하게, 도 5(a)의 장기 사이클 테스트 후 셀을 분해하여 NCM 양극을 TEM으로 관찰하였다(도 6(b)). 한편, layered 결정 구조를 갖는 NCM 양극은 충/방전 중 계면에서 Ni 이온이 NCM 격자 구조 내 산소와 결합하여 rock-salt 구조를 형성하게 되고, 이러한 현상은 계면에서 부반응이 늘어날수록 더 많이 일어나게 되는데, PVDF를 사용한 전극은 사이클 테스트 후 계면에 두꺼운 rock-salt 층과 multi crystal 층이 형성되어 있는 반면, PNCl333은 계면에 얇고 균일한 rock-salt 층이 형성되어 있고, 내부는 layered 구조가 잘 유지되어 있는 것을 확인하였다(도 6(b)). 이를 통하여, PNCl333 바인더가 계면에서의 부반응을 억제하고 NCM 양극재의 결정 구조가 무너지지 않게 하는 역할을 하는 것을 알 수 있었다.

7. 시험예 6 : PVDF 와 PNCl333 사이클 테스트 후 XPS 분석(도 7)

PVDF 와 PNCl333을 바인더로 사용한 NCM 전극의 depth profile 분석 결과, PVDF 전극에서 더 많은 Ni 와 O 가 검출되었다(도 7(a)). 이는 앞서 TEM 분석에서 언급하였듯이, 많은 양의 rock-salt 구조 형성으로부터 기인한 것이며, 이와 동시에 Ni 이온이 용출되어 계면을 형성하였기 때문인 것으로 판단된다.

나아가, 사이클 테스트 후 PVDF 와 PNCl333 전극 표면 XPS 스펙트럼을 deconvolution 한 결과, PVDF 전극에서

C-0에 해당하는 peak의 세기가 더 강하며, 이는 많은 양의 액체 전해질이 분해되었음을 의미한다. 또한, PNCI333 전극에서 LiF peak 가 강하게 나타나는데 이는 비교적 안정한 물질로 계면의 안정성을 높이는 것으로 알려져 있으며, 마지막으로 PVDF 전극에서 Ni^{2+} peak 가 강하게 나타나는데 이는 산소와 결합하여 rock-salt 구조를 형성하는 Ni 이온으로 PVDF 전극 표면에서 더욱 많은 부반응이 일어나 많은 양의 rock-salt 구조가 형성되었음을 나타내는 결과이다(도 7(b)).

[0092] **8. 시험예 7 : 고로딩 전극의 단면 SEM 및 사이클 성능 분석(도 8)**

[0093] PNCI333, PVDF를 각각 바인더로 사용하여 고로딩 전극을 제조하였으며, 단위 면적당 전극의 로딩량을 13 ~ 22 $mg\ cm^{-2}$ 로 하였다. 그 결과, PNCI333의 우수한 결착력으로 인해 매우 높은 로딩량을 구현할 수 있었으며, 고로딩 전극의 분산도 역시 매우 균일함을 확인할 수 있었고, PVDF 전극의 경우, NCM 활물질과 도전재의 결착과 분산이 고르지 못한 전극 단면을 나타내는 것을 확인할 수 있었다(도 8(a)).

[0094] 또한, 앞에서 제조한 고로딩 전극을 양극으로 사용한 셀의 사이클 성능을 평가하였으며, 그 결과, PNCI333 를 바인더로 사용한 고로딩 전극은 우수한 용량 유지율을 나타낸 반면, PVDF 바인더로 제조한 고로딩 전극의 경우, 50사이클 이후 용량이 급감하는데, 이는 결착력과 분산도가 낮은 것으로부터 기인한 것임을 알 수 있었다(도 8(b)).

[0096] **9. 시험예 8 : 불소의 유무에 따른 전극 분산성 및 사이클 성능 평가 실험(도 9)**

[0097] 고분자 내 불소의 유무에 따라 실제로 전극 분산성 및 사이클 성능에 차이가 있음을 확인하기 위하여, 노보르넨 부틸 이미드(Norbornene butyl imide; NbI) 단량체를 함유하는 PNCbI333 을 합성하였으며, 이 때, PNCI333 과의 비교를 위해 동일한 비율 및 분자량으로 합성하였다(도 9(a)).

[0098] 제조된 PNCbI333 및 PNCI333 바인더로 각각 전극을 제조하여, 결착력 및 분산성을 확인하였으며, 그 결과, PNCbI333 전극이 PNCI333 전극보다 결착 및 분산성이 현저히 감소함을 확인할 수 있었다(도 9(b)). 이는 butyl imide의 경우 fluorobutyl imide보다 표면 에너지가 높아, 도전재와의 분산성이 떨어지는 것으로 판단된다.

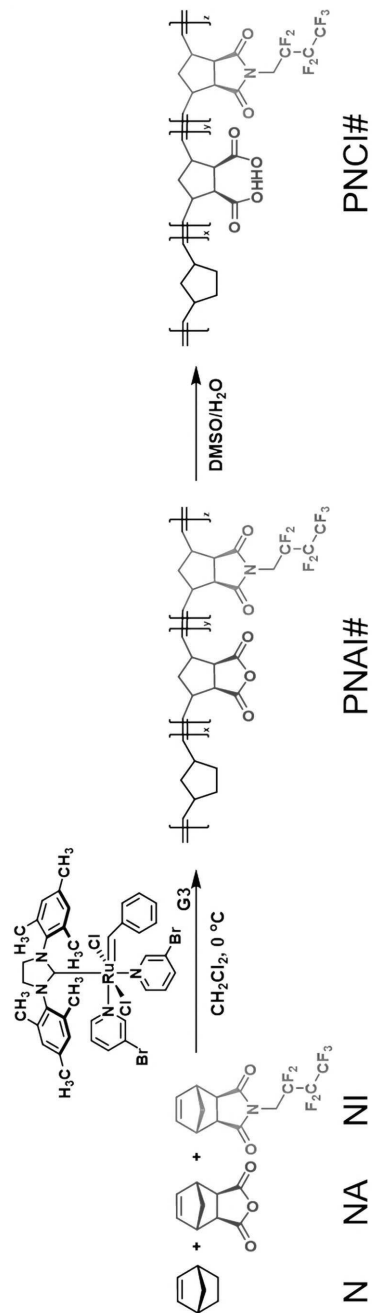
[0099] 또한, 불소가 없는 PNCbI333 바인더로 제조한 전극은 PNCI333의 경우에 비해, 용량 및 용량 유지율도 감소한 것을 확인할 수 있었다(도 9(c)).

[0101] 이상과 같이 실시예가 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

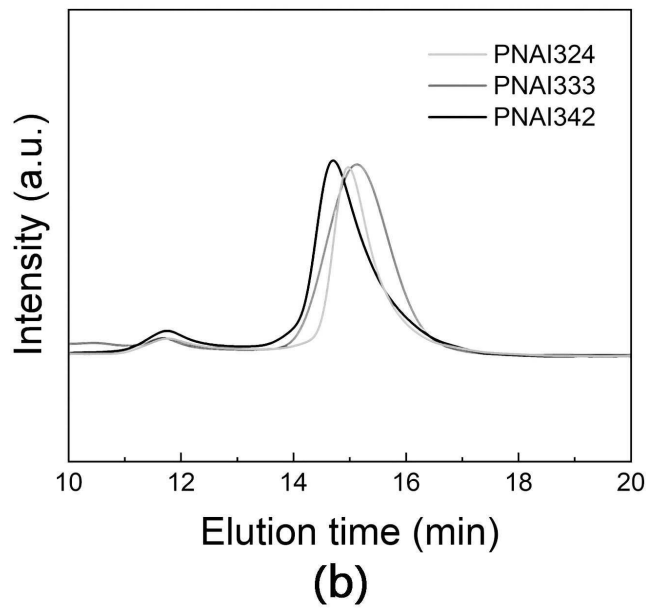
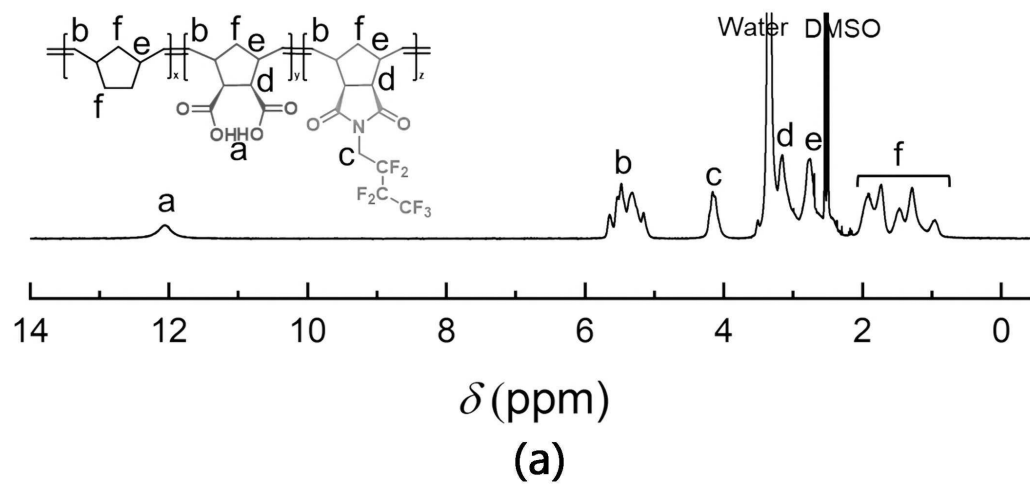
[0102] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

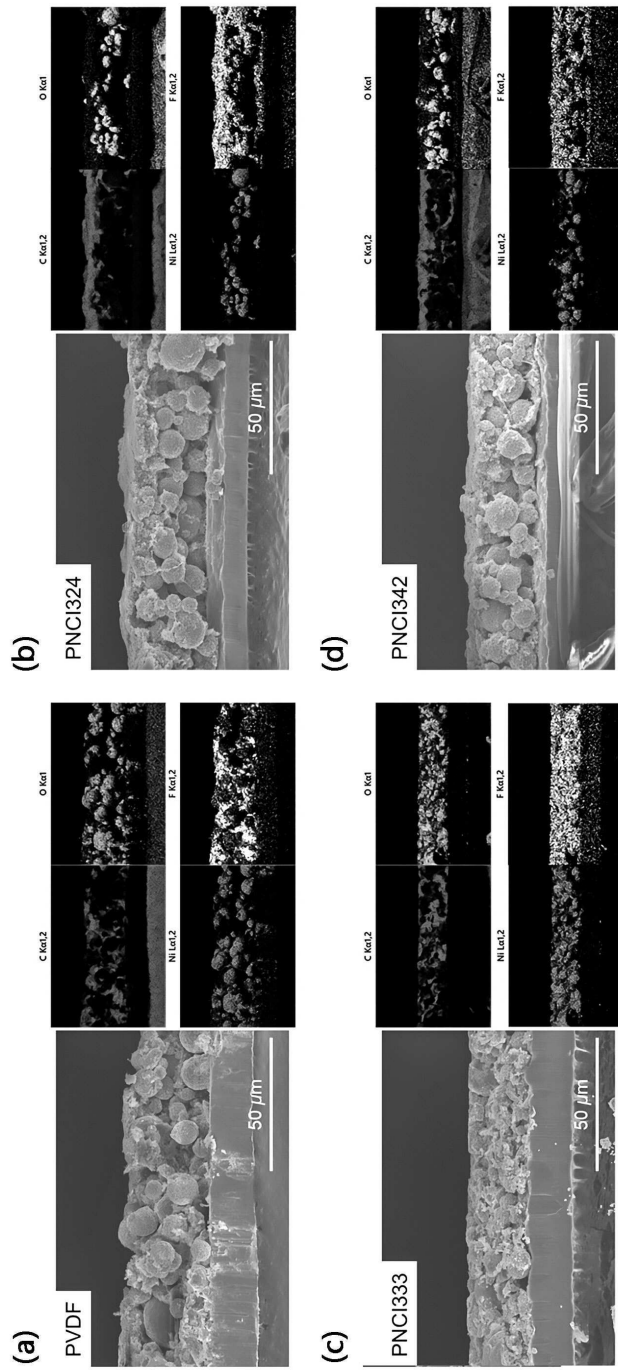
도면1



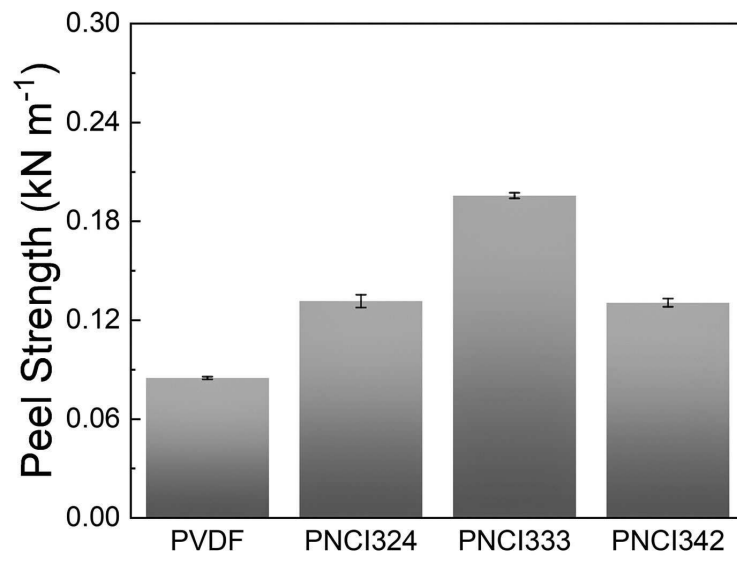
도면2



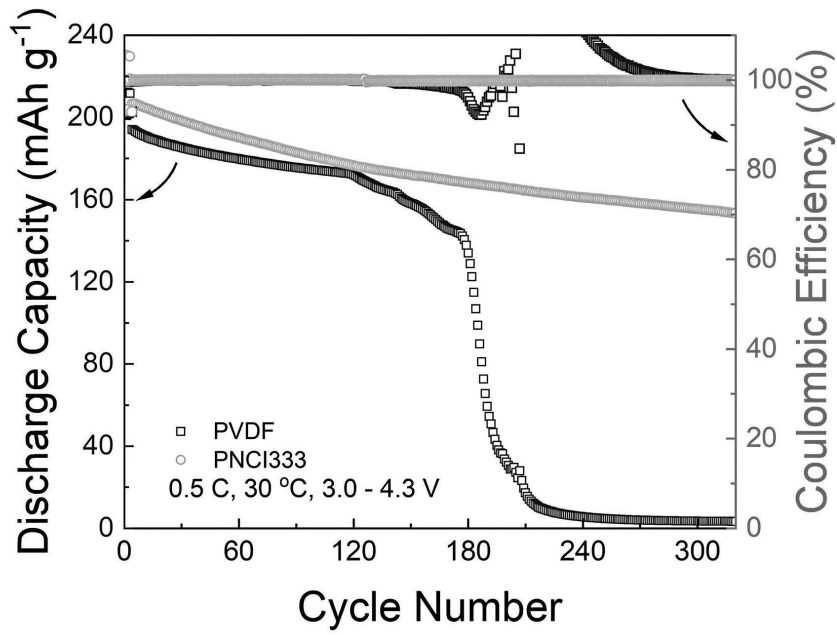
도면3



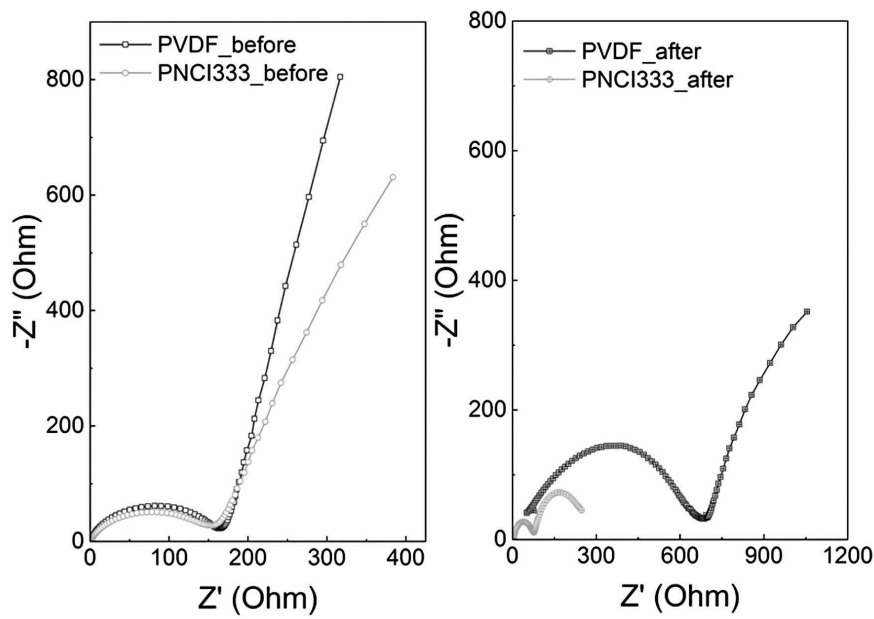
도면4



도면5

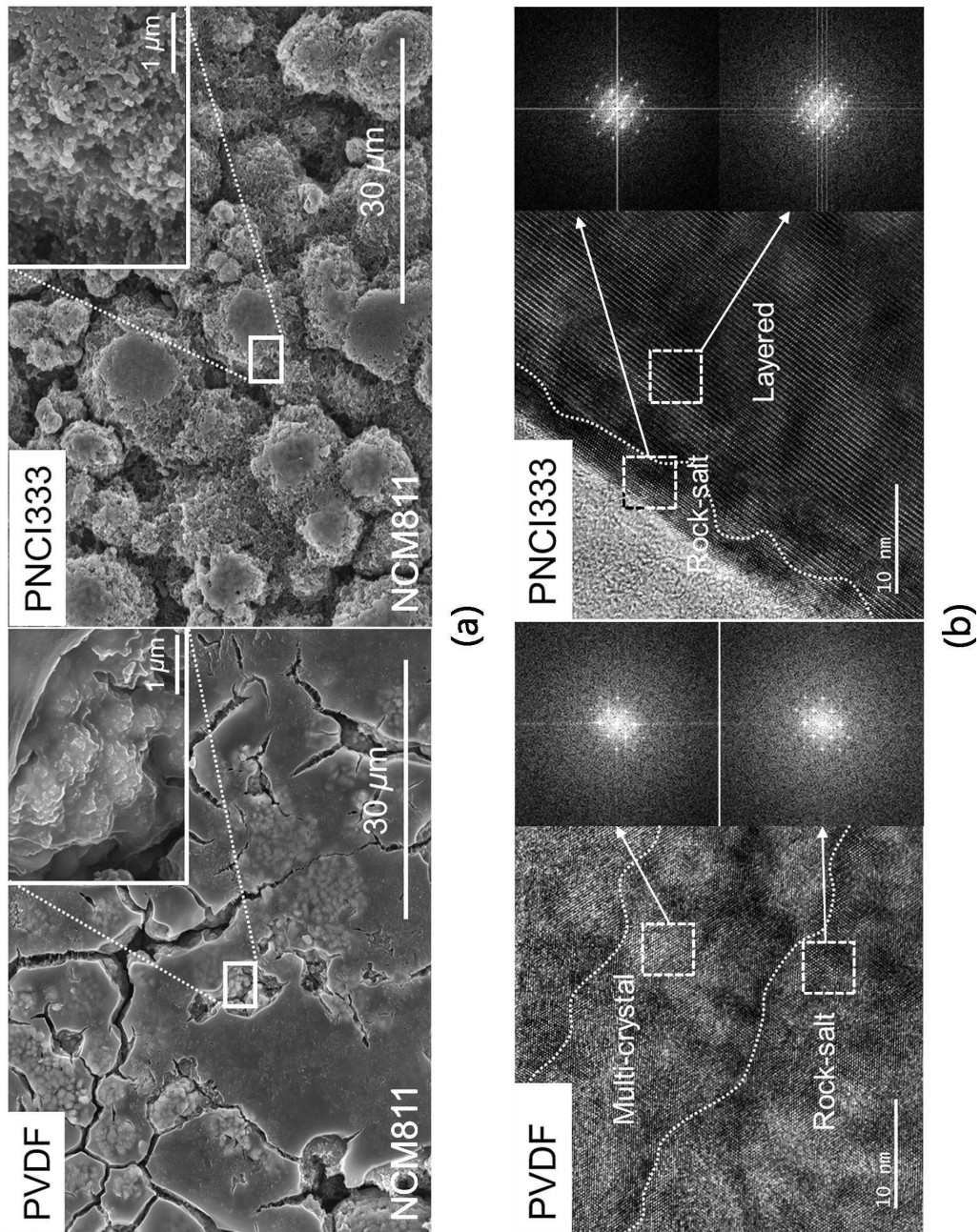


(a)

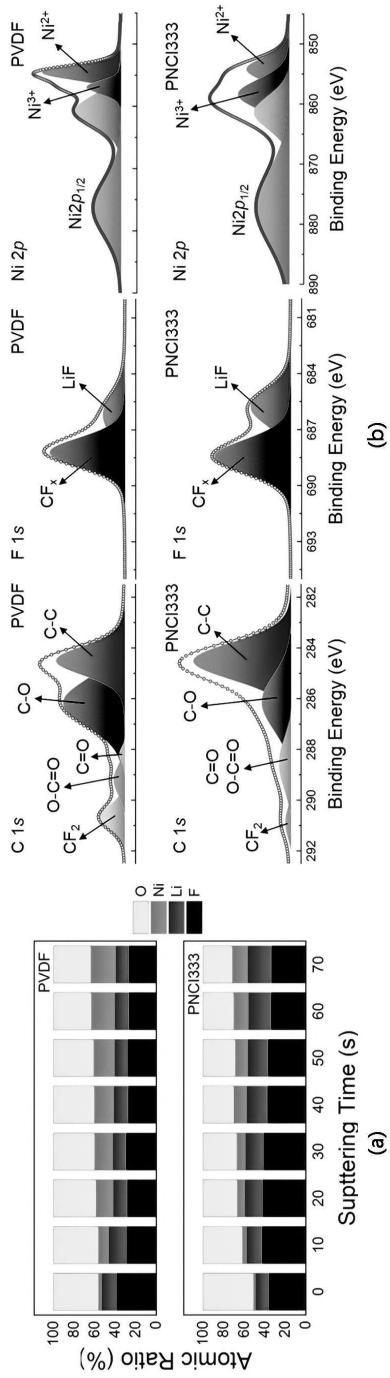


(b)

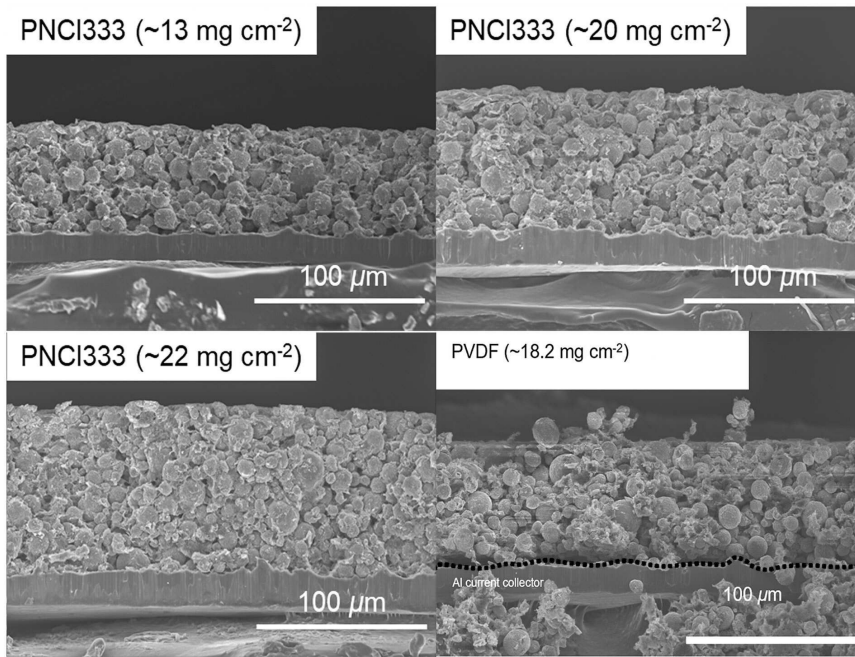
도면6



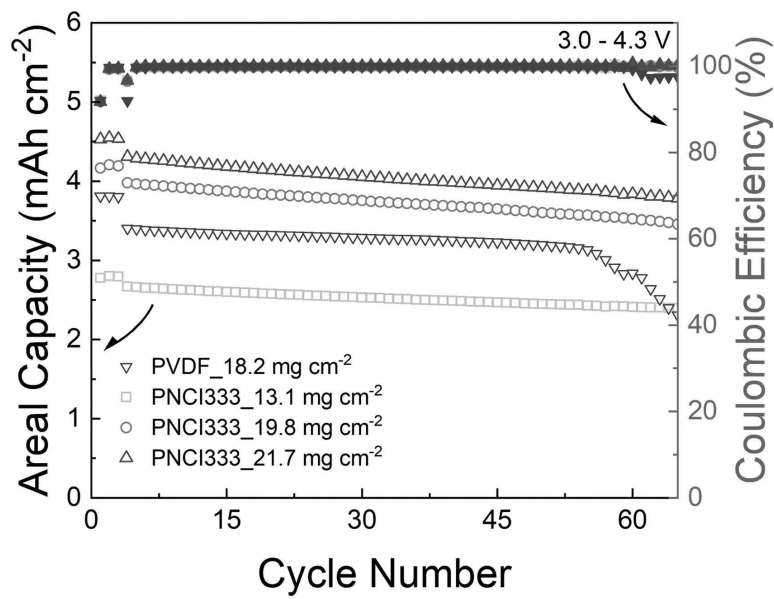
도면7



도면8



(a)



(b)

도면9

