



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년07월29일

(11) 등록번호 10-2284133

(24) 등록일자 2021년07월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) C08F 214/22 (2006.01)

C08F 214/24 (2006.01) C08G 8/34 (2006.01)

C08L 27/16 (2006.01) C08L 27/22 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/623 (2013.01)

C08F 214/22 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0153739

(22) 출원일자 2019년11월26일

심사청구일자 2019년11월26일

(65) 공개번호 10-2021-0064944

(43) 공개일자 2021년06월03일

(56) 선행기술조사문헌

JP11329062 A

KR1020080101180 A

KR1020020049059 A

KR1020160106522 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

박철민

서울특별시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제2공학관 217호

박찬호

경기도 용인시 기흥구 마북로 210, 104동 303호(마북동, 교동마을 마북 e편한세상)

(74) 대리인

김권석

전체 청구항 수 : 총 5 항

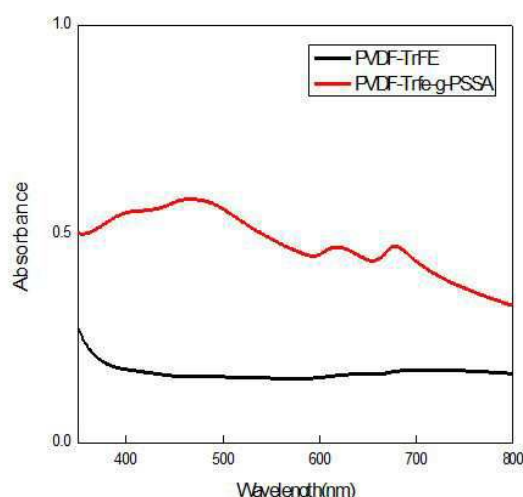
심사관 : 정승두

(54) 발명의 명칭 고분자 조성물 및 이를 포함하는 전극

(57) 요약

본 발명은 고분자 조성물과 이를 포함하는 전극에 관한 것이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 조성물은 P(VDF-co-TrFE)를 포함하는 공중합 주쇄와, 상기 주쇄에 그래프트된 스티렌 설폰산(styrene sulfonic acid, SSA)을 포함한다. 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 음극 활물질과 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더를 포함하는 전극이며, 상기 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더는 P(VDF-co-TrFE)를 포함하는 공중합 주쇄, 및 상기 주쇄에 그래프트된 스티렌 설폰산(styrene sulfonic acid, SSA)을 포함하는 고분자 조성물을 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 214/24 (2013.01)
C08G 8/34 (2013.01)
C08L 27/16 (2013.01)
C08L 27/22 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2019110101(2019026569)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	(후속)사용자 상호작용 교류기반 디스플레이/센싱 소재 및
소자(3/3)	(2017.3.1~2020.2.29)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018111981(G01201901010085)
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	산업기술혁신사업
연구과제명	[RCMS]울초화학/1.5 GHz급 산업용 전자파 차폐/흡수 및 방열기능을 동시 구현가능한
일체화된 융합소재와 이를 이용한 전자파차폐	60dB, 흡수 85 % 및
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.01 ~ 2019.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

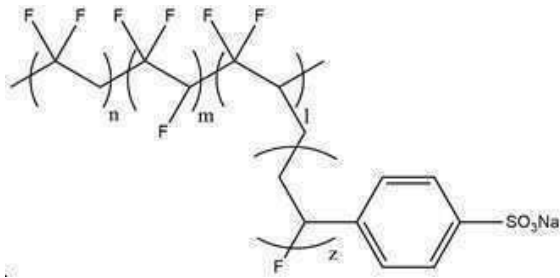
과제고유번호	2018111787(2019013610)
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	원천기술개발사업
연구과제명	[Ezbaro] (총괄/3세부)인공 공감각 일렉트로닉스 플랫폼 개발 (1단계)(2/3)
기 여 율	1/3
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.01.16 ~ 2020.01.15

명세서

청구범위

청구항 1

주쇄를 갖는 Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)(P(VDF-co-TrFE)); 및
상기 주쇄에 그래프트된 폴리스티렌 설푸닉산(Polystyrene sulfonic acid, PSSA)을 포함하며,
하기 화학식으로 표시되는 고분자 조성물.

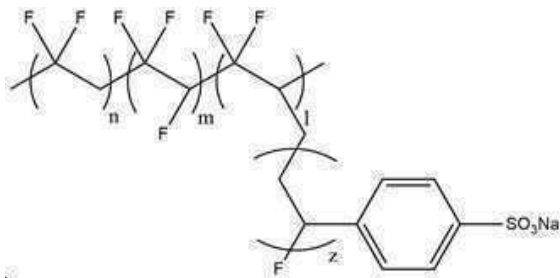


청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 P(VDF-co-TrFE)와 상기 PSSA의 비율이 몰 분율 기준으로 9:1 내지 4:6 인 고분자 조성물.

청구항 3

음극 활물질과 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더를 포함하는 전극으로서,
상기 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더는 주쇄를 갖는 Poly(vinylidene fluoride-co-trifluoroethylene)(P(VDF-co-TrFE))를 포함하는 공중합 주쇄; 및 상기 주쇄에 그래프트된 폴리스티렌 설푸닉산(Polystyrene sulfonic acid, PSSA)을 포함하며,
하기 화학식으로 표시되는 고분자 조성물을 포함하는 전극.



청구항 4

제3항에 있어서,
상기 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더 이외에 별도의 바인더 및 분산제를 함유하지 않는 전극.

청구항 5

제3항에 있어서,
상기 PSSA는 전극 상에서 서로 이온 채널을 형성하는 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 소재 기술에 관한 것으로서, 구체적으로는 고분자 조성물 및 이를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 정보 통신 산업의 발전에 따라 전자 기기가 소형화, 경량화, 및 박형화가 가속되면서, 고성능의 휴대용 전자 통신 기기들 관련 시장이 광범위하게 성장하고 있다. 이러한 전자 기기의 고성능화를 위하여 소자를 구성하는 재료에 대한 성능 향상을 위한 요구가 증대되고 있다. 예를 들면, 스마트폰의 통신 환경이 5G로 넘어가고, 고속 연산이 요구되면서, 전자 기기의 전원으로 사용되는 전지에 있어서도 고에너지 밀도화에 대한 요구가 높아지고 있다. 이러한 요구에 의해, 현재 기존의 소재 자체를 개량하거나 대체하기 위한 개발 및 연구가 활발히 진행 중이다.

[0003] 고에너지 밀도화를 위한 대표적인 전지의 예로서, 리튬이온전지는 리튬함유 금속산화물을 포함하는 캐소드(cathode) 전극과, 리튬을 삽입(intercalation)하거나 탈리(deintercalation)할 수 있는 탄소계 재료를 포함하는 애노드(anode) 전극, 리튬 이온의 이동경로를 제공하는 전해질 그리고 캐소드 전극과 애노드 전극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터로 구성되는 전지이며, 상기 상기 애노드 전극과 상기 캐소드 전극에서 리튬 이온이 삽입/탈리될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생성한다.

[0004] 상기 애노드 전극 및 상기 캐소드 전극은 활물질, 및 바인더를 포함하며 선택적으로 도전재를 포함한다. 상기 애노드 전극은 음극 활물질 및 고분자 바인더를 포함하며, 음극 집전체로는 음극의 작동 전위에서 산화환원반응에 참여하지 않고 안정하게 사용할 수 있는 구리가 주로 사용된다. 상기 활물질은 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 다양한 형태의 탄소계 재료와 같은 입자형 활물질이 적용된다. 상기 입자형 활물질의 경우, 슬러리 제조시 용액 내 분산이 잘 이루어지지 않을 경우, 집전체 상에 활물질층 코팅 후, 전극 전 부피에 걸쳐 균일한 조성을 갖는 전극이 형성되지 않아 테드볼륨으로 인한 수명 열화나 용량 감소와 같은 성능 상의 한계가 발생한다.

[0005] 또한, 상기 고분자 바인더는 실제 전극 내에서 활물질 입자 간의 결합력, 활물질 입자와 집전체 사이의 결합력, 및 활물질 입자와 도전재 사이의 결합력을 확보하기 위한 목적으로 사용된다. 이러한 고분자 바인더로서 대표적으로 폴리불화비닐리덴(PVDF)이 사용된다. 상기 폴리불화비닐라덴은, 충방전시 부피 팽창을 억제하기 위하여 과량으로 사용되면, 집전체로부터 활물질의 탈리를 방지할 수는 있겠으나 바인더의 전기 절연성으로 인해 전극의 내부 저항이 증가하는 문제가 발생된다. 또한, 상기 활물질 입자가 2차원의 나노 시트인 경우 재료의 분산성을 향상시키기 위해 바인더 이외에 분산제를 추가적으로 첨가하여야 하는데, 폴리불화비닐리덴의 경우에는 충분한 정도의 분산성이 확보되지 않거나 분산제의 추가로 인해 상대적으로 활물질의 양이 감소함으로 인해 내부 저항이 감소되고 또한 에너지 밀도의 감소로 용량 저하의 문제가 발생할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 접착력과 첨가된 입자 물질들에 대한 분산성이 향상된 고분자 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 전술한 고분자 조성물을 바인더로서 사용하여, 전극내 다른 물질들간 접착력을 확보하면서도 분산 정도를 향상시켜 수명과 에너지 밀도가 향상된 전극을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 조성물은 P(VDF-co-TrFE)를 포함하는 공중합 주쇄; 및 상기 주쇄에 그래프트된 스티렌 설포닉산(styrene sulfonic acid, SSA)을 포함한다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 조성물은 상기 P(VDF-co-TrFE)를 포함하는 공중합 주쇄와 이에 그래프트된 PSSA의 비율이 물 분율 기준으로 9:1 내지 4:6 이다.

[0010] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 활물질과 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더를 포함하고, 상기 PVDF계 코폴리머 고분자 바인더는 P(VDF-co-TrFE)를 포함하는 공중합 주쇄; 및 상기 주쇄에 그래프트된 스티렌 설포닉산(styrene sulfonic acid, SSA)을 포함하는 고분자 조성물이다.

[0011] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 상기 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA 고분자 바인더 이외에 별도의 바인더 및 분산제를 함유하지 않는다.

[0012] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극은 상기 PSSA는 전극 상에서 서로 이온 채널을 형성한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 실시예에 따르면, 바인더 기능과 분산제 기능을 동시에 발휘할 수 있는 신규의 고분자 조성물을 제공함으로써, 종래 바인더와 분산제의 별도 투입으로 인해 발생하는 부효과를 최소화할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전극 내 함유되는 첨가제로서 바인더 및 분산제의 함량을 최소화함으로써 전극을 포함하는 전지의 수명 연장 및 용량 개선 등의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 과장에 따른 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 2는 DMSO 용매 내 나노 시트의 분상 상태를 나타내는 사진이다.

도 3은 MEK 용매 내 고분자 중합체를 분산시켰을 때 과장에 따른 흡광도를 나타내는 그래프이다.

도 4(a) 내지 도 4(c)는 리튬 이온 전지의 특성 평가를 나타내는 그래프이다.

도 5는 리튬 이온 전지의 정전 용량 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.

[0017] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0018] 도면에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 또한, 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는"은 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0019] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것이 아니다. 또한, 본 명세서에서 단수로 기재되어 있다 하더라도, 문맥상 단수를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"이란 용어는 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0020] 이하에서, 본 발명의 실시예들은 본 발명의 이상적인 실시예들을 개략적으로 도시하는 단면도들을 참조하여 설명될 것이다. 이들 도면들에 있어서, 예를 들면, 부재들의 크기와 형상은 설명의 편의와 명확성을 위하여 과장될 수 있으며, 실제 구현 시, 도시된 형상의 변형들이 예상될 수 있다. 따라서, 본 발명의 실시예는 본 명세서에 도시된 영역의 특정 형상에 제한된 것으로 해석되어서는 아니 된다. 또한, 도면의 부재들의 참조 부호는 도면 전체에 걸쳐 동일한 부재를 지칭한다.

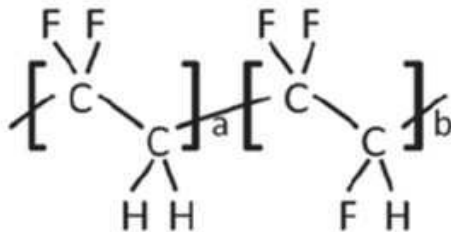
[0022] 고분자 조성물

[0023] 본 발명의 일 예에 따른 고분자 조성물은 비제한적인 예로서, 리튬 이온 전지의 음극에 적용될 수 있으며, 구체적으로, 상기 음극을 형성하기 위한 전극 합제(electrode mixture)에 적용될 수 있다. 상기 전극 합제는 음극 활물질과 바인더를 함유할 수 있으며, 그러한 바인더는 PVDF계 공중합체인 고분자 바인더일 수 있다.

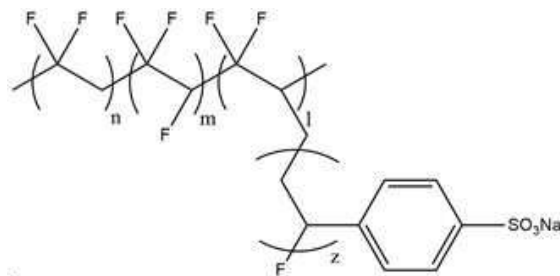
[0024] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 물질인 경우 비제한적으로 적용될 수 있는데, 예를 들어, 그래핀일 수 있으며, 이에 제한되지 않고, 다양한 층상 구조 화합물일 수 있다. 상기 층상 구조 화합물은 비제한적인 예로서, 금속 칼코젠과 같은 금속 함유 층상 구조 화합물일 수 있으며, 이러한 층상 구조 화합물의 나노 시트는 탄소로만 이루어진 그래핀과는 달리 보다 다양한 구조와 결합, 화학 기능적 다변성을 제공할 수 있도록 한다. 상기 층상 구조 화합물의 나노 시트는 2차원 구조의 전이금속 디

칼코게나이드로서, MoS_2 또는 MoSe_2 와 같은 전이금속 디칼코게나이드 나노 시트일 수 있다. 상기 음극 활물질과 함께 PVDF계 공중합체인 고분자 바인더를 포함한다. 상기 고분자 바인더는 기존의 배터리 바인더로서 사용되는 P(VDF-co-TrFE) 공중합체에 PSSA(Polystyrene sulfonic acid)를 그래프팅(grafting)시킨 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 고분자이다. 상기 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 고분자는 하기의 화학식 1 및 화학식 2를 참고하여 설명할 수 있다.

화학식 1



화학식 2



상기 화학식 1은 P(VDF-co-TrFE) 공중합체이고, 상기 화학식 2는 본 발명의 고분자 바인더인 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 로서, 상기 P(VDF-co-TrFE) 에 SSA단량체가 그래프트된 구조를 나타낸다.

상기 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 고분자를 형성하는 방법의 비제한적인 예로는, P(VDF-co-TrFE) (폴리비닐리덴 플라이드-클로로트리플루오로에틸렌) 공중합체를 유기 용매에 용해하고, 이 유기 용매와 스티렌 술포닉산(styrene sulfonic acid, SSA) 단량체, 촉매 및 리간드(ligand)를 첨가하여 제조된 혼합용액을 질소 분위기하에서 반응시키고, 상기 반응용액으로부터 침전물을 얻어 세척 및 건조하여 최종적인 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 공중합체가 형성될 수 있다. 이 경우, P(VDF-co-TrFE) 공중합체나 SSA 단량체를 용해하는 유기 용매는 비제한적인 예로서, 노말메틸 피롤리돈(n-Methyl pyrrolidone, NMP), 디메틸 포름아미드 (Dimethylformamide, DMF), 디메틸 설펍사이드 (Dimethyl sulfoxide, DMSO) 등일 수 있다. P(VDF-co-TrFE) 코폴리머와 SSA 단량체를 혼합시키는 단계를 보다 상세히 설명하면, P(VDF-co-TrFE) 코폴리머와 SSA 단량체를 함유하는 용액을 각각 준비한 후, 90℃ 내지 120℃ 범위 내에서 6시간에서 72시간 동안 200 내지 400rpm으로 교반하여 혼합하는 단계일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. P(VDF-co-TrFE) 코폴리머 주쇄에 SSA(Sytrene sulfonic acid) 단량체가 그래프팅되는 방식은 비제한적인 예로서 원자 전달 라디칼 중합 반응(Atomic Transfer Radical Polymerization, ATRP)일 수 있다.

보다 구체적으로 $\text{P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA}$ 고분자를 형성하는 제조 방법의 실시예 1을 설명하면, 80℃ 온도 조건에서 P(VDF-co-TrFE) 공중합체 1g을 NMP(N-Methyl-e-Pyrrolidone) 용매 10ml 에 용해시키고, 일정 시간 동안 상온에 두어 코폴리머 용액을 형성한다. 또한, 스티렌 술포닉산 나트륨염(styrene sulfonic acid, SSA) 6 g 을 15 ml 의 DMSO(디메틸 설펍사이드)에 용해시켜 SSA 용액을 형성한다. 그 후, 촉매로서 CuCl 0.01g 및 리간드로서 1,1,4,7,10,10-hexamethyltriethylene tetramine (HMTETA) 0.02ml을 추가하여 밀봉한 후, 질소 분위기 하에서 약 30분 동안 교반하여 혼합 용액을 형성한다. 이 혼합 용액을 약 120℃로 미리 히팅된 오일 욕조 내에 두고 약 질소 하에서 120℃ 온도로 48시간 동안 반응시킨다. 이렇게 얻어진 그래프팅된 고분자를 메탄올과 물을 포함하는 혼합물로 침전하고 그 침전물을 DMSO (디메틸 설펍사이드)에 다시 용해시키고 메탄올/물 내에서 다시 침전 및 정제한 후, 실온 및 진공 조건에서 건조시킨다. 이 경우, P(VDF-co-TrFE) 의 주쇄에 PSSA가 그래프팅

되는 공정은 자유 라디칼 중합반응 중 원자 전달 라디칼 중합을 통하여 P(VDF-co-TrFE) 코폴리머 말단의 염소 (Cl) 원자가 분해되고, 상기 분해된 염소 원자의 이동에 의해 보다 높은 산화가를 가지는 금속염소복합체가 되면서 유기 라디칼을 형성하고, 유기 라디칼이 PSSA(Polysytrene sulfonic acid)와 반응해서 사슬 성장 반응을 시작하며, 중합반응이 상기 금속염소복합체에 속해 있던 염소가 가역적으로 이동하여 다시 사슬 성장 말단과 결합하고 불활성화되어 PSSA가 그래프트된 고분자가 제조될 수 있다.

[0034]

한편, P(VDF-co-TrFE)-g-PSSA 고분자 내 P(VDF-co-TrFE)와 이에 그래프트된 PSSA의 비율($F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$)은 비 제한적인 예로서 몰 분율 기준 9:1 이상 4:6이하의 범위 내인 것이 바람직하며, 상기 비율과 대비하여, 설포닉 그래프팅이 4:6 을 초과하는 경우, PVDF-co-TrFE와 전이금속 디칼코게나이드 나노 시트간의 결합력이 약해져서, 나노 시트의 분산성이 확보되지 않을 수 있고, 설포닉 그래프팅이 9:1 미만으로 그래프팅되는 경우, 분산성 개선의 효과를 충분히 확보할 수 없는 우려가 있다.

표 1

[0035]

반응 시간	48 hr	96 hr	140 hr
$F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$	83.4 : 16.6	43.3 : 56.7	39.2 : 60.8

[0036]

상기 비율($F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$)은 혼합 용액에 대한 반응 시간을 조절하여 제어할 수 있는데, 상기 표 1에 도시된 바와 같이 혼합 용액의 반응 시간이 48 시간인 경우, $F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$ 는 83.4 : 16.6 인 반면, 혼합 용액의 반응 시간이 96 시간인 경우, $F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$ 는 43.3 : 56.7 이다. 이는 반응 시간을 길게 할수록 원자 전달 라디칼 중합 반응이 연속적으로 이루어져, 혼합 용액 내 PSSA가 P(VDF-co-TrFE)에 그래프팅되는 비율이 증가한 것을 의미한다. 참고적으로, 혼합 용액의 반응 시간을 140 시간으로 증가시키는 경우에는 $F_{\text{PVDF-TrFE}} : F_{\text{PSSA}}$ 는 39.2 : 60.8 이다. 이는, 반응 시간 대비 그래프팅된 PSSA의 비율이 상대적으로 높지 않은 것을 의미하며, P(VDF-TrFE)가 40% 미만으로 함유되기 때문에 나노 시트의 분산성을 충분히 확보하지 못할 것으로 예상된다.

[0038]

한편, 상기 고분자 바인더와 함께 전극 합제를 구성하는 전극 활물질은 전이 2차 층상 구조를 가지는 전이금속 디칼코게나이드 화합물일 수 있으며, 전이금속 디칼코게나이드는 층상 구조 내부에 알칼리 금속 이온 또는 이중 원자를 삽입하거나 탈리할 수 있기 때문에, 리튬 이온 전지에 대한 애노드 전극 물질로 활용하기 적합하다. 상기 전이금속 디칼코게나이드의 비제한적인 예로서 MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , 및 WSe_2 등을 포함할 수 있다. 통상적으로, 리튬 이온 배터리의 애노드 전극으로 MoS_2 를 사용하기 위해서는 벌크 상태의 MoS_2 로부터 다양한 박리 방법을 활용하여 나노 시트 형태의 MoS_2 를 도출하는 것이 필요하다. 상기 나노 시트 형태의 MoS_2 를 도출하는 박리 방법은 스카치 태입, 액상 박리 또는 초음파 방식 등 당업자가 공정 환경 내지 요구되는 물성을 고려하여 적절히 선택할 수 있다.

[0040]

상기 나노 시트 형태로 얻어진 전극 활물질은 용매 내에서 분산 상태를 유지하여야만 상기 전극 활물질을 집전체에 적용하여 전극을 형성할 때 균일한 조성 및 두께의 박막을 얻을 수 있다. 전극 활물질의 용매 내 분산성을 확인하기 위하여 하기의 표 2 및 표 3을 참고한다.

표 2

[0041]

용매	Acetone	MEK (2-butanone)	DMSO	DMA	MIBK	Toluene	Benzene	THF
분산성	x	X	Δ	0	X	X	X	X

표 3

[0042]

용매	Acetone	MEK (2-butanone)	DMSO	DMA	MIBK	Toluene	Benzene	THF
분산성	Δ	Δ	Δ	0	X	X	X	X

- [0043] 표 2는 본 발명의 고분자 바인더와 상이한 고분자 바인더인 P(VDF)-*g*-PSSA를 사용하여 나노 시트 형태의 MoS₂를 각각의 유기 용매에 용해시킨 결과이며, 표 3은 표 2와 대비하여 고분자 바인더를 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA로 변경한 것 이외에는 동일한 실험을 진행한 것이다. 표 2에 사용된 고분자 바인더인 P(VDF)-*g*-PSSA는 시작 물질을 P(VDF)로 변경한 것 이외에는 전술한 실시예 1의 제조 방법과 동일한 방식으로 고분자 바인더를 수득한 것이다. 표 2 및 표 3을 참고하면, 본 발명의 고분자 바인더인 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA를 유기 용매에 첨가할 경우, 별도의 분산제 없이는 MoS₂ 나노 시트를 좀처럼 분산시키지 못하는 유기 용매인 MEK(2-butanone)내에서도 분산력이 우수한 반면, PVDF-*g*-PSSA 고분자 바인더를 사용할 경우, MEK 용매 내에서 MoS₂ 나노 시트가 잘 분산되지 않는 것을 확인하였다. 이러한 결과로부터, 본 발명의 고분자 바인더인 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA는 별도의 분산제 없이도 얇은 대면적 전극 형성이 가능하여 전극 활물질로 적용되기 적합한 MoS₂ 나노 시트를 용매 내에 적용시킬 수 있기 때문에, 바인더의 역할 뿐만 아니라 분산제의 역할을 하고 있다는 점을 확인할 수 있다. 이처럼, 본 발명의 고분자 바인더인 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA를 전극 합제로 사용하는 경우, 추가적으로 분산제를 첨가할 필요가 없이, 리튬 이온 전지의 애노드 전극 형성에 적합한 전극 합제를 얻을 수 있다.
- [0045] 다음, 도 1을 참고하면, DMSO 용매 내에서 MoS₂ 나노 시트의 분산 결과를 알 수 있다. 도 1을 참고하면, 본 발명의 바인더인 P(VDF-*co*-TrFE)와 함께 MoS₂ 나노 시트를 DMSO 유기 용매 내에 분산시키는 경우(붉은 선)는 SSA 단량체가 그래프트되지 않은 P(VDF-*co*-TrFE) 고분자와 함께 MoS₂ 나노 시트를 DMSO(Dimethyl sulfoxide) 유기 용매 내에 분산시키는 경우(검은 선)와 대비하여 가시 광선 파장 범위(350nm ~ 800nm) 전체에서 흡광도(absorbance)가 우수하다. 이로부터, 본 발명의 고분자 바인더인 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA를 사용할 경우, 유기 용매 내 MoS₂ 나노 시트를 분산시키기 위한 별도의 분산제가 요구되지 않는다는 것이 명확하다.
- [0047] 한편, 도 2를 참고하면, 상술한 나노 시트인 MoS₂ 뿐만 아니라 다른 전이금속 디칼코게나이드 나노 시트인 MoS₂, WS₂, MoSe₂, WSe₂를 본 발명의 고분자 바인더와 함께 DMSO 용매에 분산시키더라도, 별도의 분산제의 첨가 없이 용매 내 우수한 분산성이 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0049] 다음, 도 3을 참고하면, MoS₂ 나노 시트가 좀처럼 잘 분산되지 않는 유기 용매인 MEK 내에서 별도의 분산제 없이도 본 발명의 고분자 바인더의 함유만으로 우수한 분산성이 확보되는 것을 확인할 수 있다.
- [0051] 다음으로, 상술한 바와 같이 바인더 역할 뿐만 아니라 나노 시트 전이금속 디칼코게나이드를 유기 용매 내 분산시키는 분산제의 역할을 동시에 수행할 수 있는 본 발명의 고분자 바인더 P(VDF-*co*-TrFE)-*g*-PSSA를 사용하여, 상기 고분자 바인더를 포함하는 전극 합제를 전극 형성 공정을 통해 애노드 전극에 적용한다.
- [0053] 전극
- [0054] 전극 형성 공정을 간략히 설명하면, 먼저, 실시예 1에서 설명한 고분자 바인더를 물/메탄올을 이용해 정제를 한 후, 하루 간 실온 및 진공 조건 하에서 데시케이터(Desiccator) 내에 보관한다. 이렇게 얻어진 고분자 바인더를 사용하여, 상기 고분자 바인더, 나노 시트 MoS₂ 및 DMSO(Dimethyle sulfoxide) 용매를 포함하는 혼합액을 형성한다. 비제한적인 예로서, 고분자 바인더 70mg, 나노 시트 MoS₂ 700mg, DMSO 용매 70ml의 함량으로 혼합액을 형성한다. 이러한 혼합액을 초음파 분산 장비를 활용하여 약 3시간 이상 충분히 분산시킨다. 그 후, 약 1500rpm의 속도로 약 30분 동안 원심기를 이용하여 혼합액 내 분산된 나노 시트를 분리하여 전극 합제를 제조한다. 나노 시트가 분산된 전극 합제를 애노드 전극의 집전체로 활용되는 Cu 전극 상에 드롭 캐스팅(drop-casting)하여 애노드 전극을 형성한다.
- [0056] 나아가, 전극 합제를 구리 집전체 상에 드롭 캐스팅하여 형성된 애노드 전극을 구성하고, 이러한 애노드 전극을 적용한 리튬 이온 배터리를 구성할 수 있다. 상기 애노드 전극은 기판 상에 배치되고, 그 애노드 전극 위로 리튬 이온 전해액이 분산된다. 상기 리튬 이온 전해액은 비제한적인 예로서, EC(Ethylene Carbonate), DMC(Dimethyle Carbonate), EMC(Ethylmethyl Carbonate) 및 이들의 혼합일 수 있고, 이와 같이, 리튬 이온 이차전지는 전해액으로서 주로 비수계 유기 전해액을 포함한다. 또한, 상기 애노드 전극과 마주하는 편에는 세퍼레이터를 사이에 두고 캐소드 전극이 배치될 수 있다. 상기 캐소드 전극 상에는 전해질 및 기판이 차례로 배치되어 리튬 이온 이차전지가 완성될 수 있다.
- [0058] 이와 관련하여, 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이온 전지의 특성 평가 결과를 나타내며, 구체적으로

도 4(a)는 PSSA가 그래프팅되지 않은 P(VDF-TrFE) 공중합체를 고분자 바인더로 하며, MoS₂ 나노 시트를 포함하는 전극 합제를 이용하여 애노드 전극을 형성한 경우의 충방전 곡선을 나타내며, 도 4(b)는 PSSA를 그래프팅하였으나, PVDF에 PSSA를 그래프팅한 고분자 바인더를 사용하여 애노드 전극을 형성한 경우의 충방전 곡선을 나타내며, 도 4(c)는 본 발명의 일 실시예인 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA 고분자 바인더를 사용하여 애노드 전극을 형성한 경우의 충방전 곡선을 나타낸다.

[0060] 먼저, 도 4(a) 및 도 4(b)를 참고하면, PVDF-TrFE 고분자를 고분자 바인더로 사용한 도 4(a)의 전지는 수명 특성은 비교적 안정적이지만 정전 용량이 충분하지 않은 문제가 있고, PVDF-*g*-PSSA 고분자를 고분자 바인더로 사용한 도 4(b)의 전지는 정전 용량은 4(a)의 전지에 비해 우수하지만, 충방전사이클에 따른 기능 저하의 문제가 있다. 반면, 본 발명의 고분자 바인더 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA를 포함하는 전극 합제를 사용한 전지는 정전 용량 및 충방전과 관련한 수명특성이 모두 우수한 것을 알 수 있다.

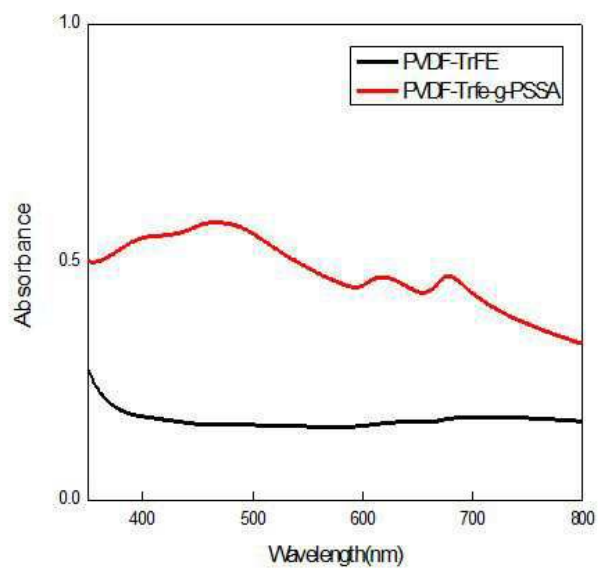
[0062] 도 5는 고분자 바인더에 따른 정전 용량 특성을 나타내는 그래프이다. 도 5를 참고하면, 실험된 고분자 바인더 중 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA 고분자 바인더로서 P(VDF-co-TrFE)에 그래프팅된 PSSA의 몰 비율이 56%인 경우 정전 용량 특성이 가장 우수하다. 구체적으로, 전류를 증가시키는 과정을 진행함에 따라(cycles), 정전 용량이 저감되는 경향을 보이는 경우라도, 본 발명과 같이 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA인 고분자의 경우, 그래프팅되지 않은 고분자 바인더를 활용하는 경우와 대비하여 저감되는 정도를 최소화할 수 있다. 또한, P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA 고분자 바인더로서 P(VDF-co-TrFE)에 그래프팅된 설폰의 비율이 36%인 경우는 설폰의 비율이 56%인 경우와 대비하여 더 큰 정전 용량의 저하가 관찰되지만, 본 발명의 고분자 바인더가 아닌 PVDF-TrFE 고분자 바인더를 포함하는 전극 합제를 사용하여 제조한 전극에 비하여 정전 용량 및 수명 특성이 모두 우수한 것을 알 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명의 고분자 바인더를 포함하는 전극 합제를 적용하여 전극을 형성하는 경우, PSSA가 P(VDF)-co-TrFE 코폴리머의 매트릭스 내에서 일정한 이온 채널을 형성하고, 이를 통한 Li 이온의 이동동향을 유발함으로써 우수한 전기적 특성을 발휘하는 것으로 예상된다.

[0064] 따라서, 본 발명에 따른 P(VDF-co-TrFE)-*g*-PSSA 고분자 바인더 및 나노 시트 활물질을 포함하는 전극 합제는 상기 고분자 바인더가 우수한 분산성을 확보하는 분산제의 역할도 동시에 하기 때문에 별도의 분산제를 첨가할 필요가 없고, 그 결과 나노 시트의 분산성 및 상대적인 나노 시트의 함량을 증가시킬 수 있게 되어 전지의 전기적 특성이 개선될 수 있다. 또한, 전극 내에서 상기 고분자 바인더가 전해액과 함께 이온 채널을 형성함으로써 전지의 정전 용량이 보다 개선될 수 있다.

[0066] 상기한 설명에서 많은 사항이 구체적으로 기재되어 있으나, 그들은 발명의 범위를 한정하는 것이라기보다, 구체적인 실시예의 예시로서 해석되어야 하며, 다양한 변형이 가능할 수 있다. 때문에 본 발명의 범위는 설명된 실시예에 의하여 정하여 질 것이 아니고 특허 청구범위에 기재된 기술적 사상에 의해 정하여져야 한다.

도면

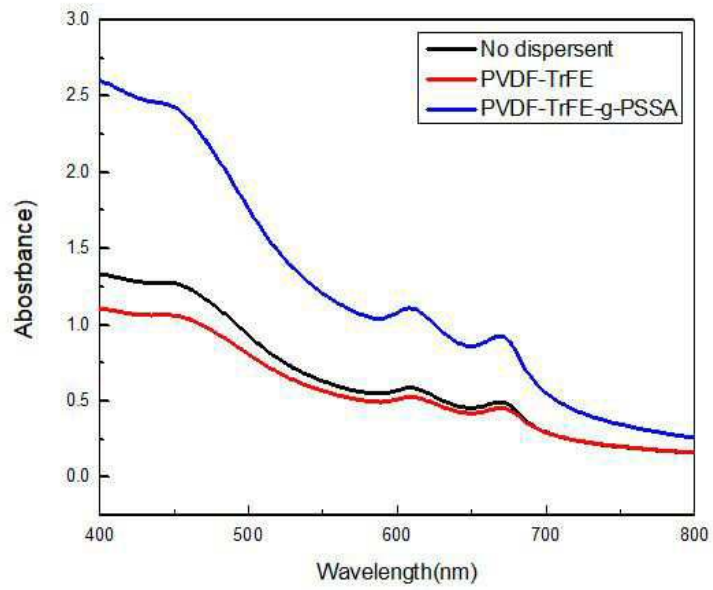
도면1



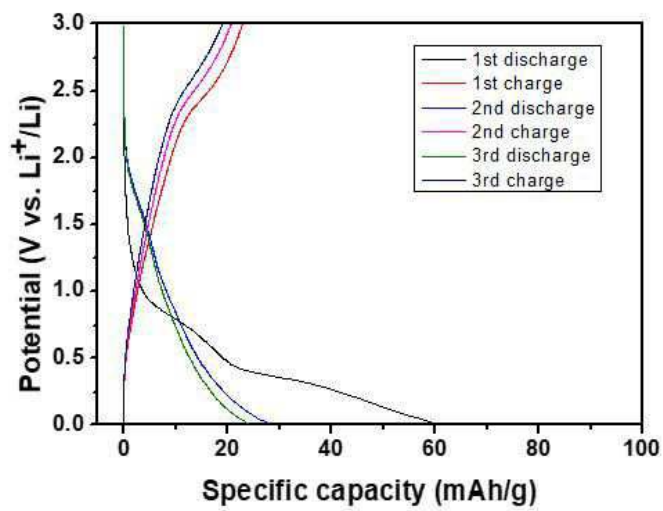
도면2



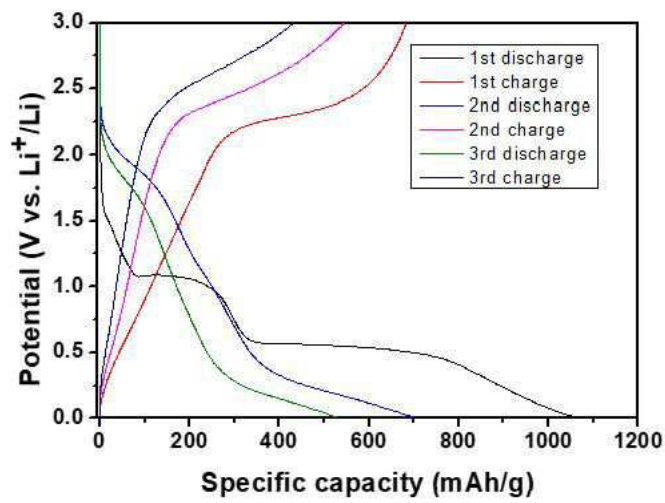
도면3



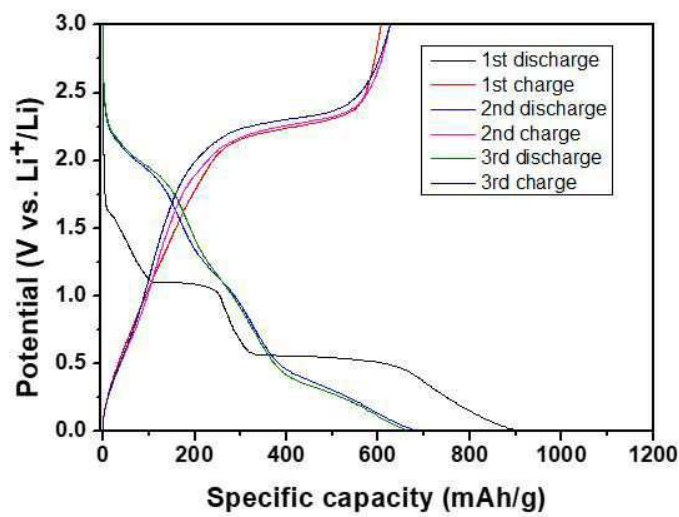
도면4a



도면4b



도면4c



도면5

