

# 실리콘 음극재를 위한 고분자 바인더 연구 동향

조윤식<sup>†</sup>, 최성훈<sup>†</sup>, 김재민, 차국현\*, 최장욱\*

서울대학교 화학생물공학부  
khchar@snu.ac.kr, jangwookchoi@snu.ac.kr

<sup>†</sup> 해당 저자는 본 논문에 공동으로 기여함.

## 1. 머리말

우리의 일상 속에 깊숙이 자리 잡은 리튬 이온 전지(Lithium Ion Battery; LIB)는, 리튬 이온의 산화-환원 반응을 기반으로 하는 이차전지의 한 종류이다. 리튬은 모든 금속 종류들 중에서 가장 가볍고, 표준환원전위가 낮기 때문에 리튬 기반의 전지는 높은 비전하용량뿐만 아니라, 3 V 이상의 높은 기전력을 구현할 수 있다는 특징을 갖는다. 이러한 장점들 덕분에 리튬 이온 전지는 휴대폰과 같은 소형기기의 구동을 위한 필수적인 요소가 되었으며, 더 나아가 앞으로의 시장 확대가 기대되는 전기 자동차 등에도 활용될 수 있는 가장 유력한 후보로 평가받고 있다.

오늘날 이러한 리튬 이온 전지에 들어가는 음극재로서 일반적으로 사용되고 있는 물질은 흑연(Graphite)이다. 흑연은 값이 싸고, 매우 안정적인 수명을 나타낸다는 장점을 갖는다. 하지만, 최대 370 mAh/g 정도에 그치는 흑연의 이론적 비전하용량은 향후 리튬 이온 전지를 보다 다양한 분야에 활용하는 데에 큰 걸림돌이 되는 것이 사실이며, 이러한 이유로 최근 학계와 산업체에서는 기존의 흑연 음극재를 대체하기 위한 다양한 연구들이 진행되고 있다.

그 중, 리튬이차 전지의 차세대 음극재로 각광받고 있는 물질이 바로 실리콘(Si)이다. 실리콘은 자연계에 풍부하게 존재하여 그 값이 쌀 뿐만 아니라, 이론상의 비전하용량이 4,200 mAh/g 정도로 흑연의 10배가 넘는다. 하지만 이러한 실리콘은 리튬이온의 충방전 시에 발생하는 300% 정도의 막대한 부피 변화로 인해 전극의 미분화(Pulverization), 박리

(Delamination), 그리고 불안정한 고체 전해질 계면(Solid Electrolyte Interphases) 형성과 같은 문제를 야기하며, 이는 결과적으로 전지의 심각한 열화 현상을 초래한다[1].

고분자 바인더는 이와 같은 실리콘 음극재의 문제를 해결하기 위한 핵심적인 요소로 주목받고 있다. 바인더는 본래 전극의 제작 과정에서 활물질의 접착을 안정적으로 유지해주기 위해 보조적으로 사용하는 물질인데, 실리콘 음극재의 경우 고분자 바인더가 단순한 보조재의 역할을 넘어 전지 수명에 중대한 영향을 끼친다는 것이 최근 다양한 문헌에 보고되어 왔다. 본 논문에서는 지금까지 학계에 보고된 다양한 바인더들을 그 작용 원리에 따라 고분자의 상호작용 / 구조 / 물성으로 나누어 소개하고자 한다.

## 2. 고분자 내 작용기의 상호작용에 의한 효과

실리콘은 대기 중에서 표면이 산화된 상태( $\text{SiO}_2$ )로 존재하며, 표면에 하이드록시기(Hydroxyl Group;  $-\text{OH}$ )가 노출되어 있다. 이로 인해 실리콘의 표면은 친수성(Hydrophilic)을 띠며, 바인더 역시 다량의 친수성 작용기를 함유하는 경우 전지 성능을 보다 향상시킨다는 것이 일반적으로 잘 알려져 있다. 이는 친수성의 작용기를 함유한 고분자가 실리콘 입자와 더 강하게 상호작용할 뿐만 아니라, 기판에 대한 결합도 증대되어 전체적인 전극의 접착력이 향상되어 전극이 안정적으로 유지되기 때문이다. 이렇듯 고분

자 바인더에서 발생하는 다양한 상호작용은 전지의 성능을 결정짓는 중요한 요소이며, 이는 바인더가 갖고 있는 화학적 작용기의 종류에 따라 달라질 수 있다.

## 2.1. 자연 유래 다당류(Polysaccharide) 계열의 바인더

다당류 고분자는 하이드록시기 또는 카르복시기(Carboxyl Group;  $-\text{COOH}$ )와 같은 수소 결합 작용기를 다량으로 함유하고 있는 고분자로, 이 중 대표적으로 카르복시메틸 셀룰로오스(Carboxymethyl Cellulose; CMC) 또는 알긴산 나트륨(Sodium Alginate) 등이 실리콘 음극재용 바인더로 사용될 수 있다(그림 1a, b). 이는 다당류 고분자에 존재하는 작용기들이 실리콘 표면과 수소 결합(Hydrogen Bond)을 형성할 뿐만 아니라, 바인더 상의 카르복시기가 실리콘 표면의 하이드록시기와 축합 반응(Condensation Reaction)을 통해 에스터(Ester) 공유 결합을 형성할 수 있기 때문이다[2, 3]. 이러한 효과에 기반하여, 알긴산 나트륨 바인더의 경우 100 사이클 이후에도 전지 용량의 85%가 유지되는 우수한 수명 특성을 갖는 것으로 나타났다(그림 1c). 더 나아가, 알긴산 나트륨에 홍합에서 볼 수 있는 카테콜(Catechol) 작용기를 도입한 바인더도 개발되었다(그림 1d). 카테콜은 홍합이 바위에 강력하게 접착할 수 있게 하는 기반이 되는 물질로, 카테콜의 도입을 통해 바인더의 접착력을 극대화하여 400 사이클 이후에서도 2,000 mAh/g이 넘는 높은 비전하 용량을 유지할 수 있다는 것이 보고되었다[4].

## 2.2. 아크릴 계열의 바인더

아크릴 계열의 고분자는 제어된 고분자 중합법(Controlled Polymerization)을 통해 합성되는 대표적인 고분자이다. 이러한 아크릴 계열의 고분자는 단량체에 존재하는 작용기의 종류에 따라 다양한 물리적, 화학적 특성을 나타내는데, 카르복시기를 함유한 아크릴산 단량체를 중합한 폴리아크릴산

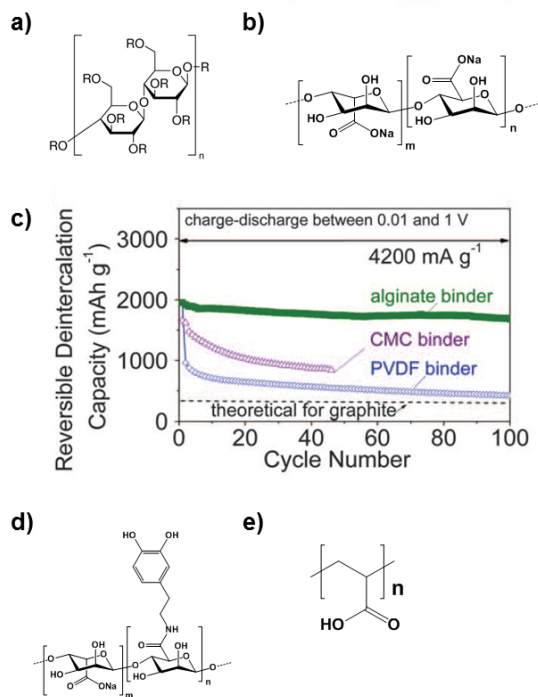


그림 1. 친수성 작용기를 포함한 고분자 바인더의 화학 구조. a) 카르복시메틸 셀룰로오스, b) 알긴산 나트륨, c) 알긴산 나트륨 바인더 활용 시의 실리콘 음극 수명 특성([3]번 인 용에서 발췌), d) 카테콜 개질된 알긴산 나트륨, e) 폴리아크릴산.

(Polyacrylic Acid; PAA)은 실리콘 음극재의 바인더로서 좋은 성능을 구현할 수 있다는 것이 보고된 바 있다. 폴리아크릴산은 각 단위체에 하나의 카르복시기가 달려있기 때문에, 고분자 사슬에 존재하는 카르복시기의 밀도가 매우 높다(그림 1e). 이로 인해 실리콘과의 강한 상호작용이 이루어질 뿐 아니라, 바인더 자체의 물성이 강해 실리콘이 충방전 될 때 나타나는 부피 변화에도 전극이 안정적으로 유지될 수 있다[5].

## 3. 고분자 구조에 의한 효과

고분자의 구조는 바인더의 효과를 결정짓는 또 다른 요소이다. 앞서 언급한 바인더들은 모두 선형 고분자(Linear Polymer)의 형태로, 고분자 사슬 간의 상호작용은 작용기 간의 비공유 결합(Non-Covalent Bond) 정도에 국한된다. 이와 달리 고분자 사슬이 공

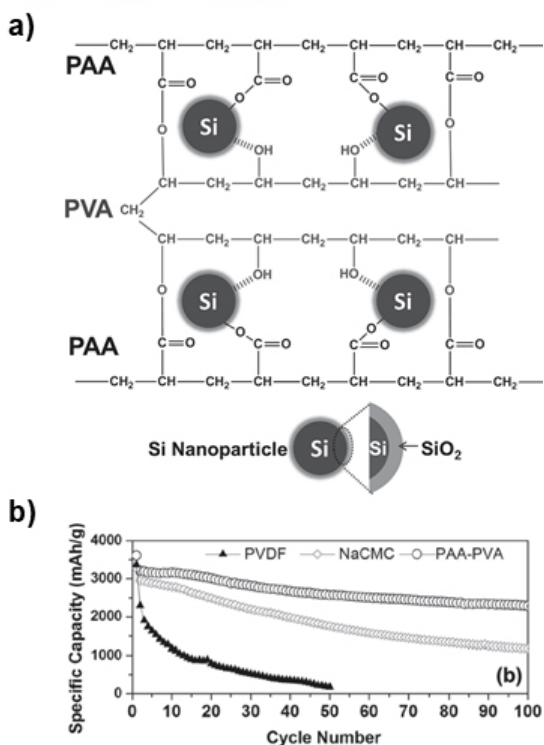


그림 2. a) PAA-PVA 바인더의 화학적 구조 및 실리콘 입자와의 상호작용, b) PAA-PVA 바인더 활용 시의 실리콘 음극 수명 특성([6]번 인용에서 발췌).

유 결합을 통해 서로 연결된 경우, 혹은 사슬 간 강력한 동적(Dynamic) 비공유 결합을 통한 자가치유(Self-Healing) 성질이 존재하는 경우, 이는 실리콘 음극재의 성능을 한층 더 향상시킬 수 있다.

## 3.1. 공유 결합을 통해 가교(Cross-Link)된 형태의 고분자 바인더

적당한 고분자 사슬이 화학적 결합을 통해 서로 연결된 바인더의 경우, 실리콘 전극의 수명이 더욱 향상된다는 것이 알려져 있다. 하지만 가교 밀도가 높은 고분자는 용매에 녹지 않는 특성을 갖기 때문에, 일반적인 바인더 가교는 전극 슬러리(Slurry)가 캐스팅된 이후 *in-Situ* 열 반응을 통해 이루어지게 된다. 이러한 사례로 대표적인 것이 폴리아크릴산과 폴리비닐알코올(Polyvinyl Alcohol: PVA)이 가교된 형태의 바인더이다(그림 2a). 각각의 고분자에 존재

하는 카르복시기와 하이드록시기는 고온의 진공 조건에서 서로 반응하여 에스터 결합을 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 젤(Gel) 바인더는 각각의 작용기 모두를 통해 실리콘에 효과적으로 접착할 수 있을 뿐만 아니라, 상호 연결(Interpenetrated)된 고분자 구조를 통해 충방전 시 부피가 변화하는 실리콘의 구조를 효과적으로 유지해 줄 수 있다는 장점이 있다. 이러한 특징에 덕분에, PAA-PVA 젤 바인더를 사용한 전지의 경우 83.9%의 높은 초기 쿨롱 효율(Initial Coulombic Efficiency)을 보여주며, 100 사이클 이후 약 70%의 용량 유지가 되는 것으로 나타났다(그림 2b). 특히, 가교된 바인더는 충방전 후 전극의 두께 변화에서 확인한 차이가 나타났다. 알긴산 나트륨과 같은 선형 고분자 바인더는 5 사이클 이후 16.5% 정도의 비가역적 두께 변화가 생겼으나, 가교된 PAA-PVA 바인더는 고분자의 상호 연결된 3차원적 구조에 의해 4.5% 정도의 작은 두께 변화만을 보여주며, 향상된 전극 수명에 기여하였다[6].

## 3.2. 동적 가교를 통한 자가치유 바인더

자가치유 고분자란 물리적으로 분리되어 있는 고분자가 '동적 가교 형성'을 통해 인접한 고분자 사슬의 다른 반응 부위에서 새로운 결합을 형성하여, 하나로 합쳐질 수 있는 고분자를 의미한다. 동적 가교와 공유 결합을 통한 가교의 가장 큰 차이점은, 동적 가교의 경우 가교의 '분해가 일어난 이후에도' 다른 작용 부위를 통해 다시 가교를 형성할 수 있다는 점이다. 따라서 자가치유 현상이 나타나는 고분자를 실리콘 음극재의 바인더로 응용하면, 실리콘의 부피 증가 시 가교의 분리를 통해 바인더에 가해지는 힘을 효과적으로 분산하고, 부피 감소 시에는 다시 원래의 위치로 돌아와 가교를 형성하여 바인더 상에 발생한 균열을 치유할 수 있다. 이러한 자가 치유 바인더의 연구 사례로, 사이클로덱스트린(Cyclodextrin)과 애더맨탄(Adamantane) 작용기의 동적 가교를 이용한 연구가 보고되었다[7]. 고리 형태의 분자인 사이클로덱스트린은 특정한 크기에서 애더맨탄 작용기와 효과적인

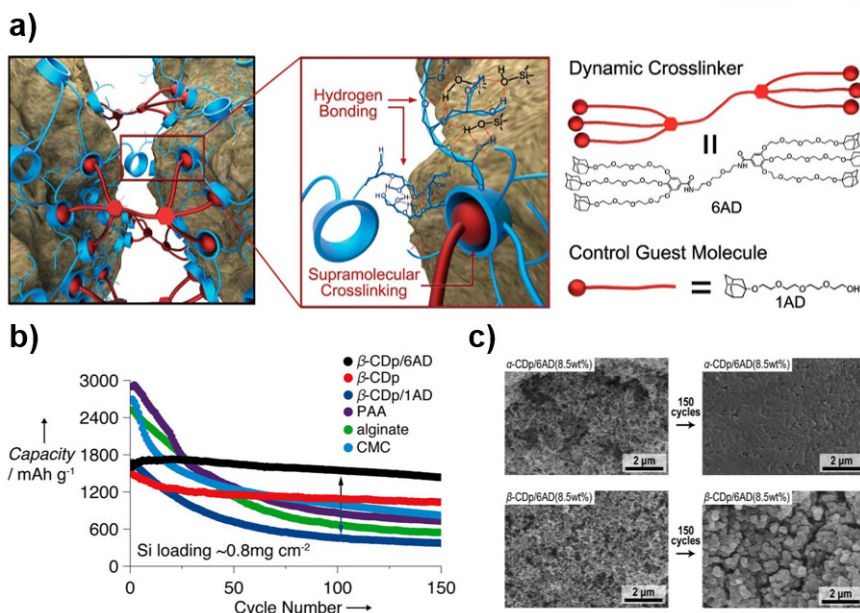


그림 3. a) 자가치유 효과를 갖는 고분자 바인더의 작용 모식도, b) 자가치유 바인더를 활용한 실리콘 전극의 수명 특성과 c) 충방전 후 실리콘 입자의 형태([7]번 인용에서 발췌).

으로 초분자(Supramolecular) 결합을 형성할 수 있다(그림 3a). 이를 이용하여 6개의 애디맨탄 작용기를 지닌 분자를 가교제로 사용하면, 사이클로텍스트린이 분포된 바인더 사이에서 애디맨탄 작용기가 효과적으로 가교되어 150 사이클 이후에도 약 90%의 높은 용량 유지가 가능하였다(그림 3b). 이러한 효과는 충방전 이후의 활물질 형태 변화에 영향을 주었다. 크기가 맞지 않는 사이클로텍스트린을 사용한 경우 동적 가교가 효과적으로 일어나지 못해 전극이 뭉개지는 형태가 관찰되었으나, 최적의 가교 조건에서는 실리콘 입자의 형태가 비교적 안정적으로 유지되는 것을 확인할 수 있었다(그림 3c).

#### 4. 고분자의 기계적 물성에 의한 효과

기존의 실리콘 전극 바인더 연구는 주로 고분자에 존재하는 작용기와 구조적인 특징에 자체에 초점을 맞추는 경우가 많았으며, 이러한 요소들이 종합적으로 고려된 고분자의 '물성'이 바인더의 효과에 어떤 영향을 주는지에 대한 체계적인 연구는 거의 이루어지지 않았다. 그러나 최근의 연구에서, 바

인더의 탄성이 실리콘 전극의 수명에 중요한 인자가 될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 해당 연구에서는 다수의 사이클로텍스트린 고리에 폴리에틸렌글리콜(Polyethylene Glycol; PEG)이 관통된 형태의 고분자인 폴리로텍세인(Polyrotaxane)을 폴리아크릴산에 가교하여 분자도르래 바인더를 개발하였다[8]. 이 분자도르래 바인더는 가교된 사이클로텍스트린 고리를 도르래삼아, 고리를 관통하는 폴리에틸렌글리콜 고분자가 실리콘 팽창 시에 발생하는 힘을 분산시킬 수 있다(그림 4a). 또한, 사이클로텍스트린 분자 간 발생하는 척력을 원동력으로 하여 실리콘 수축 시에는 다시 원래의 상태로 돌아오는 탄성을 지닌다. 이러한 분자도르래 바인더의 뛰어난 탄성 특성은 부피 변화가 극단적으로 심하여 기존 연구에서는 거의 사용되지 못한 실리콘 마이크로 입자에서도 전극을 안정적으로 유지시켜줄 수 있었다. 10%의 낮은 바인더 함량만으로도 90%가 넘는 매우 높은 초기 쿨롱 효율이 나타났을 뿐만 아니라, 370 사이클 이후 85%의 용량 유지가 가능하였다(그림 4b, c). 이는 부피 변화가 심하게 일어나는 실리콘 마이크로 입자에서는 단순



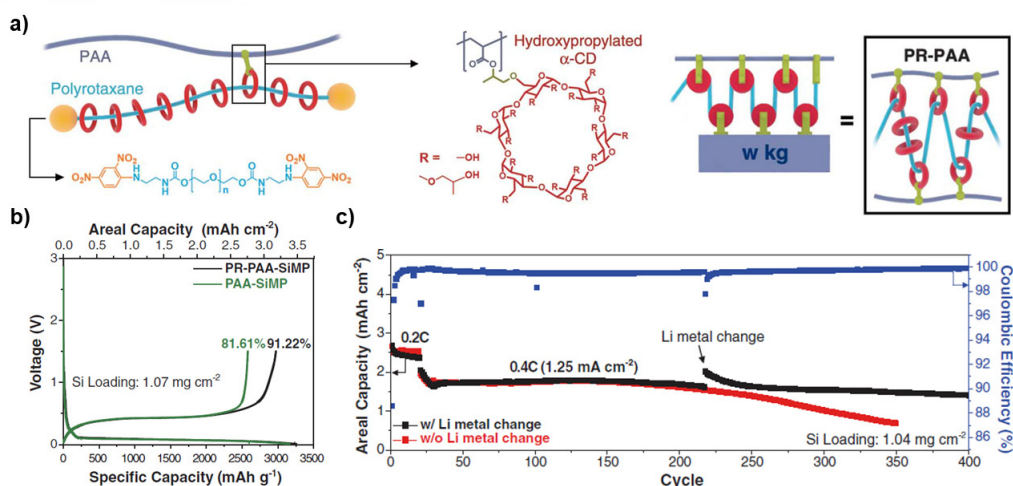


그림 4. a) 분자도르래 바인더의 화학 구조 및 모식도, 분자 도르래 바인더를 활용한 실리콘 전극의 b) 초기 충방전 그래프와 c) 수명 특성([8]본 인용에서 발췌).

한 고분자의 접착성이나 구조 외에도, 탄성과 같은 여러 가지 물리적 성질들이 전극의 안정성에 중요한 역할을 할 수 있다는 바를 시사한다.

## 5. 맺음말

차세대 리튬 이차전지의 음극재로 주목 받고 있는 실리콘은 비전하 용량이 매우 높지만, 충방전 시의 급격한 부피 변화로 인해 전지의 심한 열화 현상을 초래한다. 고분자 바인더는 이러한 실리콘 음극재의 문제를 개선할 수 있는 가장 핵심적인 요소 중 하나로, 본문에서는 지금까지 실리콘 음극재에 사용되는 바인더를 그 작동 원리에 따라 고분자의 상호작용 / 구조 / 물성에 의한 효과로 나누어 살펴보았다. 그 중, 상호작용과 구조의 영향을 요약하자면 첫째, 친수성 작용기를 통해 활물질 및 극판과의 강한 접착을 형성하는 것이 좋으며, 둘째, 공유 결합 혹은 강한 비공유 결합을 통해 고분자 사슬 간에 어느 정도의 결합력이 존재하는 것이 좋다는 것이다. 고분자의 여러 물리적 성질들이 배터리의 성능에 어떤 영향을 끼치는지에 대해서는 보다 추가적인 연구가 필요하다. 하지만 최근 탄성을 부여한 고분자 바인더를 통해 전지의 수명을 향상시킨 연구가 보고되었으며, 이는 다른 고분자의 여러 물성들을 개선하

여 실리콘 전극의 안정성을 보다 향상시킬 수 있을을 시사한다.

## 6. 사사

본 논문은 한국연구재단의 중견연구자지원사업(NRF-2018R1A2A1A19023146)의 지원으로 작성되었음.

## 7. 참고문헌

1. T. W. Kwon, J. W. Choi and A. Coskun, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 2145 (2018).
2. N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wohrle, C. Wurm and M. Winter, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **11**, A76 (2008).
3. I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov and G. Yushin, *Science*, **334**, 75 (2011).
4. M. H. Ryou, J. Kim, I. Lee, S. Kim, Y. K. Jeong, S. Hong, J. H. Ryu, T. S. Kim, J. K. Park, H. Lee and J. W. Choi, *Adv. Mater.*, **25**, 1571 (2013).
5. A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov and G. Yushin, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3004 (2010).
6. J. X. Song, M. J. Zhou, R. Yi, T. Xu, M. L. Gordin, D. H. Tang, Z. X. Yu, M. Regula and D. H. Wang, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 5904 (2014).
7. T. W. Kwon, Y. K. Jeong, E. Deniz, S. Y. AlQaradawi, J. W. Choi and A. Coskun, *ACS Nano*, **9**, 11317 (2015).
8. S. Choi, T. W. Kwon, A. Coskun and J. W. Choi, *Science*, **357**, 279 (2017).