

## 리튬이온전지 실리콘 음극용 전도성 고분자 바인더의 연구 동향

김수현<sup>1</sup> · 박찬호<sup>1†</sup> · 이한솔<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>가천대학교 화공생명공학과  
(2023년 02월 22일 접수, 2023년 02월 28일 채택)

### Recent Research Trend in Conductive Polymer Binders for Silicon-Based Anodes of Lithium-Ion Batteries

Soo Hyun Kim<sup>1</sup>, Chan Ho Park<sup>1†</sup>, Hansol Lee<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Chemical and Biological Engineering, Gachon University, Seongnam 13120, Korea  
(Received February 22, 2023; Accepted February 28, 2023)

**요약:** 실리콘은 높은 이론적 전기화학 용량을 가짐으로 인해 차세대 리튬이온전지의 음극 소재로서 오랜 기간 연구되어 왔다. 그러나 실리콘의 리튬화/탈리튬화에 동반되는 극심한 부피 변화와 실리콘 본연의 낮은 전자전도성은 실리콘 음극의 실제 적용을 어렵게 하였다. 전도성 고분자 기반의 바인더는 이러한 문제를 동시에 해결할 수 있는 효과적인 수단으로, 바인더 분자 구조 디자인 및 기능성 부여를 통해 실리콘 음극의 성능을 크게 개선할 수 있음이 보고되었다. 본고에서는 실리콘 음극용 전도성 고분자 바인더의 대표적인 연구 성과들을 소개하고, 이를 통해 실리콘 음극의 한계를 극복하기 위한 바인더 디자인 전략에 대해 알아보하고자 한다.

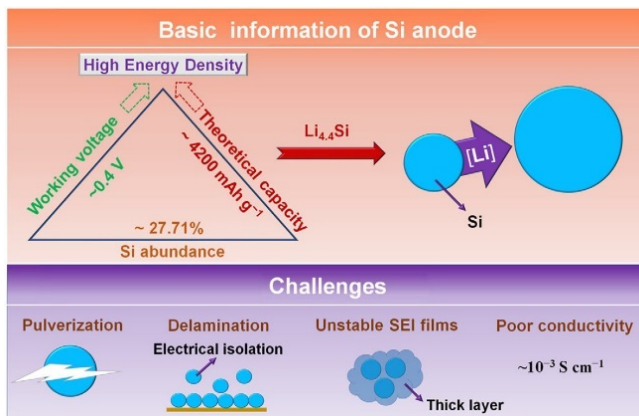
**Abstract:** Silicon has been studied as an anode material for next-generation lithium ion batteries due to its high theoretical electrochemical capacity. However, the extreme volume change during the lithiation/delithiation and the inherently low electronic conductivity of silicon hamper the practical application of silicon anodes. Conductive polymer binders are effective means to solve these problems, and it has been reported that the performance of the silicon anode can be greatly improved through the proper molecular design of the conductive polymer binders. In this paper, representative recent studies on conductive polymer binders for silicon anodes will be introduced, and through this, binder design strategies to overcome the limitations of silicon anodes will be explored.

**Keywords:** Energy storage, Lithium-ion battery, Binder, Conductive polymer, Silicon anode, Negative electrode

† Corresponding author: Hansol Lee (hlee22@gachon.ac.kr),  
Chan Ho Park (chhopark@gachon.ac.kr)

## 1. 서론

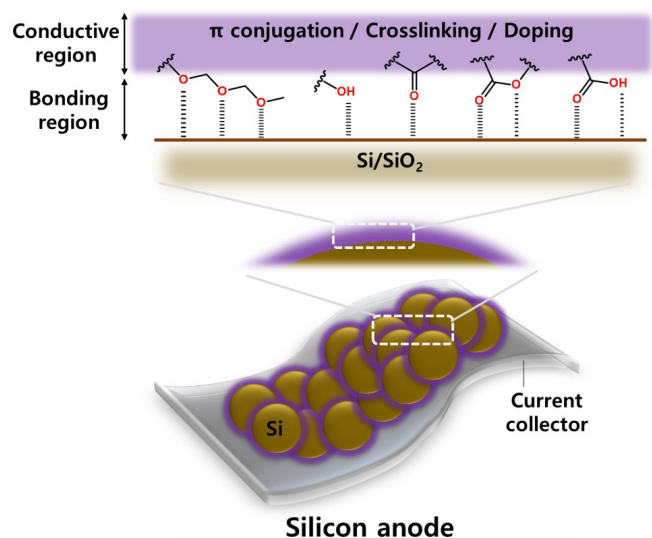
리튬이온전지는 최근 각종 휴대기기 뿐만 아니라 전 기자동차와 에너지저장시스템 등에서도 수요가 크게 증가하고 있으며, 이에 따라 차세대 리튬이온 배터리의 더 높은 에너지 밀도와 출력 밀도, 긴 사이클 수명과 높은 안전성이 요구되고 있다[1-3]. 이러한 필요를 충족하기 위해 다양한 전극재료가 개발되고 있는 가운데, 실리콘은 유망한 차세대 음극재로 여겨지며 활발히 연구되고 있다. 기존에 널리 이용되던 흑연 기반의 음극에 비해 실리콘은 약 열 배 이상의 큰 이론 용량( $\sim 4200 \text{ mAh g}^{-1}$ )을 가질 뿐만 아니라, 원소의 지각 매장량이 풍부하여 저렴하며 친환경적이고 독성이 없다는 장점을 가지고 있다[1-4]. 이러한 장점에도 불구하고 실리콘 음극은 심각한 문제점으로 인해 상용화에 어려움을 겪고 있는데(Fig. 1), 대표적으로는 실리콘이 리튬화/탈리튬화 시 극심한 부피 팽창( $>300\%$ ) 및 수축을 수반한다는 것이다[5,6]. 이는 반복될 시 전극의 분쇄를 일으키고 집전체와 실리콘 간 전기적 접촉을 감소시키는 등 전극의 성능과 수명에 악영향을 끼쳐 반드시 해결되어야 하는 문제이며[7-9], 많은 연구들이 이를 해결하기 위한 다양한 시도를 해오고 있다[1,2,10-17]. 실리콘 음극의 또 하나의 중요한 문제점은 실리콘의 본질적인 낮은 전자전도도인데[1,2,13], 낮은 전자전도도는 전극을 통한 전자의 흐름을 비효율적이게 하므로 이를 개선하기 위해 전극에 더 많은 도전재의 첨가를 필요로 하게 된다[13,15,16,18,19]. 이는 곧 전극 용량과 전지 성능의 감소로 이어지므로, 실리콘 음극의 성능 향상을 위해서는 낮은 전자전도도가 개선될 필요가 있다.



**Figure 1.** Merits and challenges of silicon-based anode for lithium-ion batteries. Reproduced with permission from ref [19]. Copyright 2021 Wiley.

고분자 바인더는 전극의 전체 조성에서 아주 작은 비율을 차지하고 있음에도 불구하고, 전극의 전기화학적 안정성 확보에 결정적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다[14-16,20,21]. 바인더는 기본적으로 활물질-활물질, 활물질-도전재, 그리고 활물질-집전체 간 안정한 접착을 제공하여 전극의 기계적인 통합을 이루게 하며, 또한 전극의 제조 과정에서 전극 구성 물질들이 균일하게 섞일 수 있도록 하는 기능을 한다. 이러한 바인더의 역할은 실리콘과 같이 부피 변화가 큰 전극재료에서 더욱 중요하며, 적절한 구조와 물성의 바인더 디자인을 통해 부피 변화를 억제하고 실리콘 음극의 통합성과 안정성을 향상할 수 있음이 보고되었다[13,15,16,18]. 한편, 최근에는 바인더에 소재 간 물리적인 접착과 기계적인 안정성 뿐만 아니라 추가적인 기능을 부여함으로써 전극 성능을 더욱 향상하려는 연구들이 활발히 이루어지고 있으며, 대표적인 예로 바인더에 전도성을 부여하여 이온 및 전자의 흐름을 개선하는 연구 등이 있다[22-27]. 이러한 맥락에서, 바인더로서 전도성 고분자의 사용은 실리콘 음극의 부피 팽창에 의한 구조적 불안정성과 낮은 전자전도도를 동시에 극복하기 위한 효과적인 전략 중 하나라고 볼 수 있다(Fig. 2).

따라서 본 총설에서는 리튬이온전지 실리콘 음극용 전도성 고분자 바인더의 최근 연구동향을 살펴본다. 바인더의 전도성 기능을 전자전도성과 이온전도성으로 구분할 수 있는데, 이 중에서 전자전도성 고분자 바인더에 주목하여 최근의 대표적 연구성과들에 대해 다루고자 한다.



**Figure 2.** Overview of the functionalities of conductive polymer-based binder for silicon anodes.

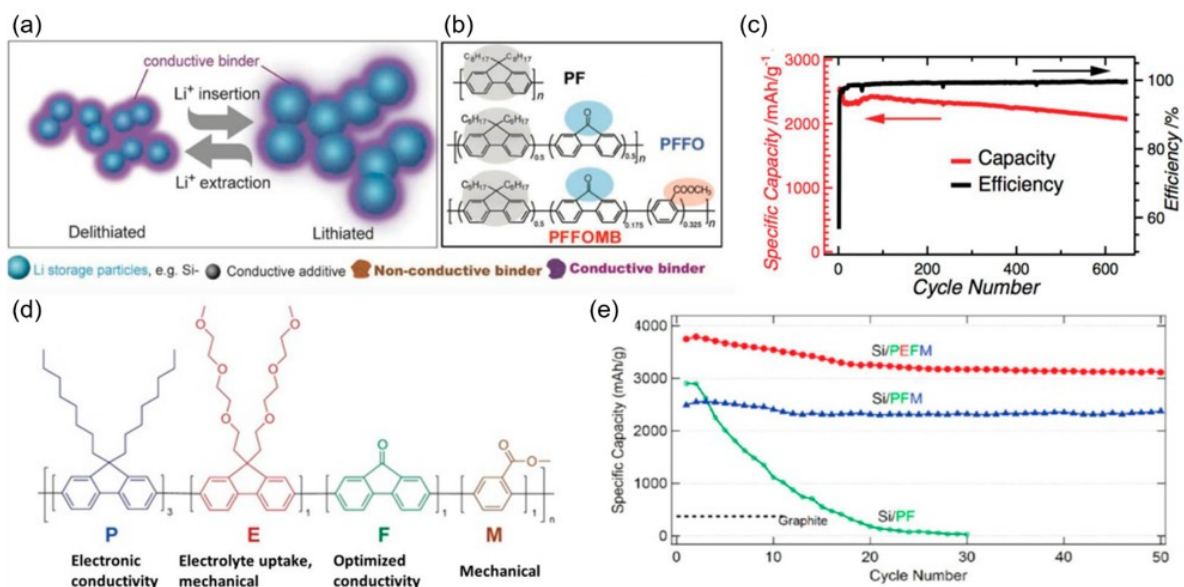
## 2. 실리콘 음극용 전도성 고분자 바인더의 기계적 안정성 향상 전략

고분자 바인더는 바인더와 전극물질 간 상호작용 및 바인더 사슬 간의 상호작용을 통해 전극을 안정한 형태로 유지해주는 기능을 하며, 이러한 상호작용의 종류는 바인더의 구조 및 작용기에 따라 반데르발스 힘과 같은 약한 분자 간 상호작용에서 이온결합 또는 공유결합에 의한 강한 상호작용에 이르기까지 다양하게 조절될 수 있다. 실리콘과 같이 리튬화/탈리튬화 동안 극심한 부피팽창을 가지는 전극재료의 경우, 약한 반데르발스 힘만으로는 바인더의 결합력이 전극의 충분한 기계적 안정성을 제공할 수 없다. 따라서 보다 강한 결합력을 얻기 위한 작용기의 도입이 요구된다. 이는 비전도성 고분자 바인더 뿐만 아니라 전도성 고분자 바인더에서도 마찬가지이며, 따라서 전도성 고분자 기반 바인더의 결합력을 향상하기 위한 작용기의 도입 및 분자구조 설계에 관한 많은 연구들이 수행되었다. 작용기에 의한 결합력 향상 외에도 전도성 고분자 바인더의 3차원 네트워크 형성이 전극의 기계적 안정성을 크게 향상할 수 있음이 알려졌으며, 이와 같은 3차원 네트워크 형성을 위한 다양한 전략들이 시도되었다. 이 장에서는 이들 선행 연구들의 내용과 성과에 대해 소개하고자 한다.

### 2.1. 작용기 도입을 통한 결합력 및 기계적 안정성 향상

W. Yang 그룹은 polyfluorene (PF) 기반의 전도성 고분자인 poly(fluorene-co-fluorenone) (PFFO)의 주사슬에 methylbenzoic ester (-PhCOOCH<sub>3</sub>, MB)를 도입한 PFFOMB를 개발하였으며(Fig. 3a-c), peel test를 통해 MB 유닛의 도입이 실리콘과 고분자 간 결합력을 약 20배 이상 증가함을 보고하였다[22]. 이후 W. Yang와 G. Liu 그룹은 PFFOMB와 거의 유사한 주사슬 구조를 가지나 결사슬의 일부가 극성의 triethyleneoxide monomethylether로 치환된 고분자인 poly(2,7-9,9-dioctylfluorene-co-2,7-9,9-(di(oxy-2,5,8-trioxadecane))fluorene-co-2,7-fluorenone-co-2,5-1-methylbenzoic ester) (PEFM)을 개발하였다(Fig. 3d, e)[28]. PEFM은 극성 결사슬 도입으로 인해 고분자의 Si 및 집전체와의 결합력이 증가하였을 뿐만 아니라, 극성 결사슬의 무질서한 형태가 고분자의 연성을 증가시켜 실리콘의 부피팽창 시 발생하는 응력을 완화함으로써 전극의 구조적 안정성이 향상되었다.

한편, G. Liu 그룹은 전도성 고분자 바인더의 유연성과 실리콘과의 결합력을 극대화하기 위해 주사슬은 단일결합으로 이루어져 있되 결사슬에 전도성의 pyrene기와 극성의 triethylene oxide기를 가지는 고분자인 poly(1-pyrenemethyl methacrylate-co-triethylene oxide methyl ether methacrylate) (PPyE)를 개발하였다[29]. PPyE는 주사슬에 공액결합이 없음에도 불구하고 결사슬의 pyrene



**Figure 3.** (a) Dual functionality of conductive polymer, as a binder and conductor. The binder could keep both electrical and mechanical integrity of the silicon anode during the lithiation/delithiation. (b) Molecular structure of PF-based conductive polymer binders, PF, PFFO, and PFFOMB. (c) Cycling performance of silicon electrode with PFFOMB binder. (d) Molecular structure of PF-based conductive polymer binder PEFM. (e) Cycling performance of silicon electrode with PEFM binder. Reproduced with permission from ref [14]. Copyright 2017 American Chemical Society.

기가  $\pi$ - $\pi$  겹침에 의해 전도성 네트워크를 형성하였으며, 극성의 triethylene oxide기는 실리콘과 효과적으로 결합하여 실리콘의 부피 변화에도 안정적인 결합력을 제공하였다. PPyE와 유사한 구조를 가지나 결사슬에 triethylene oxide기가 없이 pyrene기만으로 구성된 고분자인 PPy의 경우, 극성 결사슬기와 그에 의한 결합력의 부재로 인해 PPyE보다 낮은 사이클 안정성을 보였다.

같은 그룹에서 PPyE와 거의 유사한 구조를 가지나 triethylene oxide기 대신 카복실기를 가지는 고분자인 poly(1-pyrenemethyl methacrylate-co-methacrylic acid) (PPyMAA)를 개발하였으며, 카복실기의 도입을 통해 실리콘 표면의 실라놀기와 카복실기 간의 수소결합을 통해 강한 결합력을 확보하고자 하였다[30]. 유리 기판에 대한 결합력 측정 시 PPyMAA는 카복실기가 없는 PPy 대비 30% 증가된 결합력을 보였으며, 이를 바탕으로 향상된 사이클 특성을 가지는 실리콘 음극을 제작하였다. Polyaniline 기반의 전도성 고분자 바인더에 대해서도 카복실기의 도입을 통해 실리콘 표면과의 결합력을 향상하려는 연구가 수행되었다. T.-H. Kim 그룹은 aniline과 anthranilic acid의 공중합을 통해 poly(aniline-co-anthranilic acid) (PAAA)를 합성하여 실리콘 음극 바인더로 이용하였다[31]. Anthranilic acid의 카복실기가 실리콘 표면의 실라놀기와 수소결합을 통해 강한 결합을 형성하였으며, 따라서 PAAA 내 anthranilic acid 함량이 증가할수록 더 강한 결합력을 보임이 확인되었다. 그러나 전자전도성은 anthranilic acid 함량이 증가할수록 감소하였으며, 따라서 최적의 전극 성능은 aniline과 anthranilic acid의 50%:50% 함량에서 얻어졌다.

바인더의 카복실기는 실리콘 표면에 수소결합을 이루는 것 외에도 -COO-Si-의 공유결합을 형성할 수 있음이 보고되었다. F. Pan 그룹은 PF의 결사슬로 dipropionic acid를 도입한 고분자인 PF-COONa를 개발하였으며[32], PF-COONa는 실리콘 나노입자와 혼합 시 결사슬 일부가 카복실기를 형성 및 실리콘 표면의 하이드록실기와 반응하여 에스터 결합을 형성하였다. 결과적으로 PF-COONa는 PF에 비해 박리시험에서 약 2.4배 강한 결합력을 보였으며, 실리콘 음극에 적용 시 향상된 사이클 안정성을 보였다. 이후 같은 그룹에서 PF-COONa의 주사슬에 phenanthraquinone (PQ) 유닛을 도입한 고분자 PFPQ-COONa를 개발하였으며, 이 고분자 또한 -COONa기에 의한 결합력 향상을 보였다 [24]. Y. Zhao, F. Pan과 L. Yang 그룹은 PFPQ-COONa의 주사슬에 10 mol%의 도파민 결사슬 치환된 fluorene (DA) 유닛을 도입하여 전도성 고분자 PFPQDA를 개발하였다 [33]. PFPQDA는 기존 PFPQ-COONa의 높은 전자전도성을 유지함과 동시에 DA 유닛의 카테콜기 및 아마이드기의 추가로 실리콘과의 결합력이 더욱 증가하여 박리시험

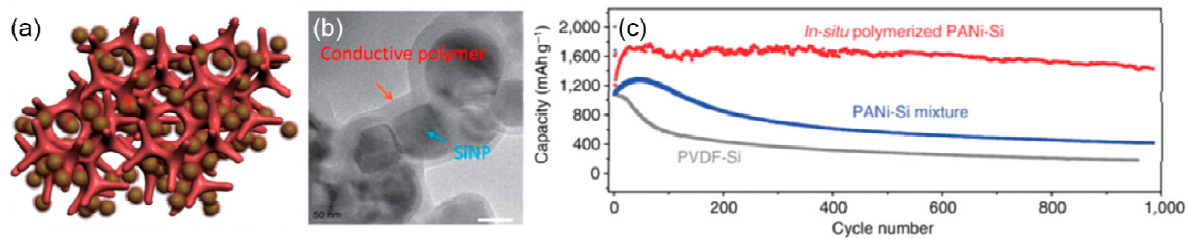
에서 PFPQ-COONa 대비 약 4배의 강한 결합력을 보였다. 뿐만 아니라 DA 유닛의 카테콜기와 아마이드기는 실리콘 음극 합재 내에서 다중의 수소결합을 형성함으로써 음극의 기계적 강도를 크게 향상하였다. 결과적으로 PFPQDA 바인더를 포함한 실리콘 전극은 PFPQ-COONa의 경우보다 크게 향상된 사이클 특성과 율속 특성을 보여주었다.

유연성 높은 분자 구조를 전도성 고분자에 도입함으로써 실리콘 음극의 부피팽창을 효과적으로 견딜 수 있도록 하려는 연구도 수행되었다. G. Liu 그룹은 PPy와 PPyMAA의 결사슬 일부를 pyrenemethyl기에서 pyrene-butyl기로 치환한 고분자인 PBuPy와 PBuPyMAA를 개발하였다[34]. Butyl 세그먼트의 도입으로 인해 고분자의 유연성과 자유부피가 증가하였으며 pyrene기의 전도성은 잘 유지되었다. PBuPyMAA의 경우 기존 PPyMAA와 마찬가지로 카복실기에 의해 실리콘 표면과 강한 결합을 형성하여 PBuPy보다 높은 결합력을 보였다. PBuPy와 PBuPyMAA의 향상된 유연성으로 인해 포함한 전극 모두 오랜 사이클링 후에도 크랙 발생이 거의 관찰되지 않았다. Y. Deng과 C. Wang 그룹은 PPy와 polybutadiene (PB)가 결합된 형태의 공중합체인 PPy-b-PB를 개발하였다[35]. PB의 도입으로 인해 PPy-b-PB는 PPy보다 낮은 탄성계수를 보이며 고분자의 유연성이 증가하였다. 이로 인해 PPy-b-PB는 실리콘의 부피 팽창을 더 잘 수용할 수 있었으며, 또한 전도성 pyrene기의 유동성을 증가시켜 자기조립을 용이하게 함으로써 합재 내에서 전도성 경로의 확보에 유리하였다. 한편 PB 세그먼트가 극성 작용기를 가지지 않아 PB의 도입이 고분자와 실리콘과의 결합력을 감소시킬 것으로 예상되었으나, 예상과는 달리 박리시험에서 PPy-b-PB가 PPy보다 오히려 더 강한 결합력을 보였으며, 이는 PB의 도입으로 인해 PPy-b-PB의 변형성이 향상되어 실리콘 및 집전체와 더 가까운 접촉을 이루기 때문으로 해석되었다. 결과적으로 PPy-b-PB는 PPy보다 향상된 용량, 사이클 안정성 및 율속 특성을 보여주었다.

## 2.2. 3차원 가교 네트워크 형성을 통한 기계적 안정성 향상

실리콘 음극의 기계적 안정성을 확보하는 또다른 효과적인 방법은 바인더의 3차원 가교 네트워크를 형성하는 것이다. 전도성 고분자 바인더를 이용한 이러한 가교 네트워크의 형성은 잘 연결된 전도성 경로를 확보하게 할 뿐만 아니라 실리콘의 부피 변화를 수용할 수 있는 다공성 공간을 가짐으로써 실리콘 전극의 기계적 안정성을 향상시킬 수 있음이 보고되었다.

H. Wu와 G. Yu 그룹은 polyaniline (PANi)을 포함하는 전도성 하이드로젤을 이용하여 3차원 다공성 구조를 가지는 전도성 고분자 바인더를 개발하였다(Fig. 4)[36].



**Figure 4.** Schematic illustration (a) and transmission electron microscope (TEM) image of silicon nanoparticle (SiNP)-PANi hydrogel composite. (c) Cycling performance of the silicon anode with PANi hydrogel (red), conventional PANi (blue), and polyvinylidene fluoride (PVDF, grey) binders. Reproduced with permission from ref [14]. Copyright 2017 American Chemical Society.

이 연구에서는 모노머인 aniline과 가교제인 phytic acid를 실리콘 입자와 용액 중에서 혼합하고 난 뒤 개시제로 ammonium persulphate를 첨가함으로써 전극 제조 시 PANi의 in situ 중합이 일어나도록 하였다. 이러한 방식은 고분자를 중합한 뒤 실리콘 입자와 혼합하는 기존 방식과 달리 바인더가 실리콘 입자에 보다 균일하게 코팅될 수 있게 하였으며 전도성 경로의 연속성을 향상하였다. 또한 aniline의 가교가 일어나고, phytic acid의 인산기가 실리콘 표면에 수소결합을 형성할 수 있으며, phytic acid에 의해 도핑되어 양전하를 띠는 PANi가 실리콘 표면의 음전하와 정전기적으로 상호작용할 수 있음으로써 3차원의 계층적이고 연속적인 네트워크를 형성하였다. 이러한 PANi 하이드로젤 바인더를 이용한 실리콘 음극은 기존의 일반적인 PANi를 바인더로 사용한 경우에 비해 크게 향상된 용량과 사이클 안정성을 보였다(Fig. 4c). 이는 다공성의 하이드로젤이 실리콘의 부피 팽창을 허용할 수 있는 많은 빈 공간을 가지고 있으며 만약 실리콘 입자가 분쇄되어 조각이 발생하더라도 좁은 기공에 붙잡혀 여전히 좋은 전기적 접촉을 유지할 수 있기 때문으로 해석되었다. 이와 거의 유사한 연구가 Q. Xie, H. Yang과 D.-L. Peng 그룹에서도 수행되었으며, 이 연구에서도 마찬가지로 PANi와 phytic acid를 이용하여 3차원 가교 구조의 바인더를 제작하였다 [37]. 다만 이 연구에서는 실리콘 표면과 바인더 간의 수소결합 형성을 촉진하기 위해 열처리를 통해 표면이 산화된 실리콘 나노입자를 이용하였다.

Poly(acrylic acid) (PAA)와 PANi가 상호 침투하는 형태로 3차원 가교된 전도성 바인더도 개발되었다. X. Xu 그룹은 먼저 가교된 PAA 하이드로젤 네트워크를 형성한 뒤, 여기에 aniline 용액을 흡수시킨 뒤 PANi의 in situ 중합을 통해 전도성의 3차원 젤 네트워크를 제작하였다[38]. 가교된 PAA 네트워크는 다공성 구조를 가지고 있고 음전하를 띤 -COO-기를 가지고 있으므로, aniline 모노머 투입 시 중합 개시와 함께 생성된 -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>기가 효과적으로 PAA 네트워크의 기공 안으로 침투하였으며, 따라서 PANi 중합 시 PAA와 PANi가 상호 침투하는 형

태의 3차원 네트워크 구조를 형성하였다. 결과적으로 PAA/PANi 젤 바인더는 PAA 바인더에 비해 크게 향상된 사이클 안정성과 율속 특성을 보였다.

R. Han과 W. Liu 그룹은 전도성 고분자 바인더로 선형(l-PANi), 별모양(s-PANi), 가교된(c-PANi) PANi를 이용하면서 실리콘 음극의 특성을 비교하였다[39]. 흥미롭게도 이 경우 c-PANi를 바인더로 포함하는 전극에서 사이클 이후 가장 심한 크랙의 발생이 관찰되었으며, 이는 c-PANi의 가교 정도가 지나치게 큼으로 인해 오히려 부서지기 쉽고 응력에 취약해져 실리콘의 부피팽창을 완화하기 어렵기 때문으로 해석되었다. 가장 우수한 전극 성능과 기계적 안정성은 s-PANi를 바인더로 포함한 전극에서 얻어졌는데, 이는 s-PANi가 적당한 수준의 3차원 네트워크와 유연성을 가지고 있기 때문으로 해석되었다. 한편, Y. Zhao, L. Yang과 F. Pan 그룹은 PF기반의 가교된 전도성 고분자 바인더를 개발하였는데, 선형 고분자인 PF-COONa를 triphenyl benzene과 공유결합으로 연결함으로써 3차원적으로 가교된 전도성 고분자 네트워크를 제작하였다. 이 바인더는 실리콘 산화물 음극에 적용되었을 때 선형 PF-COONa의 경우에 비해 향상된 사이클 수명과 율속 특성을 보여주었다[40].

Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)과 poly(styrenesulfonate) (PSS)의 혼합물 (PEDOT:PSS)을 기반으로 한 3차원 네트워크 구조의 바인더도 여러 차례 보고되었다. S. Zhang, F. Pan과 L. Yang 그룹은 D-sorbitol, vinyl acetate-acrylic copolymer (VAA), PEDOT:PSS를 수용액 상에서 혼합하고 160°C에서 PSS의 술폰산기와 D-sorbitol의 하이드록실기의 축합반응을 일으켜 3차원 가교된 전도성 고분자 네트워크를 형성하였다[41]. VAA는 낮은 영률을 가지며 변형이 쉬운 탄성체 역할을 함으로써 바인더에 유연성과 신축성을 부여하는 기능을 하였다. 결과적으로 얻어진 바인더는 길이에서 250%, 부피에서 400%까지 늘리더라도 기계적인 분열이 생기거나 전도도의 감소를 일으키지 않았다. 이러한 특성은 실리콘 음극의 큰 부피변화에도 전극이 기계적 안정성

과 높은 전자전도성을 유지할 수 있게 하였으며, 결과적으로 질량비 10% 이하의 소량의 바인더 첨가만으로도 사이클 수명과 율속 특성이 크게 향상된 실리콘 음극을 구현하였다. R. Qi와 X. Qian 그룹도 PEDOT:PSS 기반의 3차원 가교된 전도성 바인더를 개발하였는데, 공유결합에 의한 가교가 아닌 이온결합에 의한 가교를 이용하고자 하였다[42]. 이들은 다양한 금속 양이온을 PEDOT:PSS에 첨가하여 이온결합에 의한 3차원 가교 구조를 형성하였으며, 바인더의 형태와 전극의 전기화학적 특성이 양이온 종류에 따라 변화함을 관찰하였다. 가장 우수한 성능을 보인 양이온은  $\text{Sn}^{4+}$ 로, PEDOT:PSS에  $\text{Sn}^{4+}$  첨가 시 PSS의  $-\text{SO}_3^-$ 기와 이온결합하여 PSS의 3차원 네트워크를 형성하였으며, 이 네트워크 상에 균일한 크기의 PEDOT:PSS 입자들이 고르게 분포하는 형태를 보였다. 이와 같은 이온 가교된 PEDOT:PSS 바인더는 실리콘 음극에 적용시 순수한 PEDOT:PSS 바인더의 경우에 비해 향상된 사이클 안정성을 보였다. T. Huang과 A. Yu 그룹은 PEDOT:PSS에 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 첨가하여 자가치유가 가능한 전도성 하이드로젤 바인더를 개발하였다[43]. PVA의 하이드록실기가 PEDOT:PSS의 술폰산기와 수많은 동적 수소결합을 형성함으로써 가교된 3차원 네트워크를 형성하였다. 이 바인더는 높은 전자전도도를 가질 뿐만 아니라 상온에서 자가치유가 가능하여 실리콘의 부피 변화를 효과적으로 수용하였으며, 그 결과 순수한 PEDOT:PSS 바인더 대비 향상된 사이클 수명을 보였다.

### 3. 실리콘 음극용 전도성 고분자 바인더의 도핑을 통한 전자전도성 향상

전도성 고분자 바인더의 사용은 실리콘 음극의 기계적 안정성 확보와 동시에 실리콘의 낮은 전자전도성을 극복하는 것을 가장 큰 목적으로 하고 있으나, 일부 전도성 고분자의 경우 음극의 전기화학적 환경에서 고분자가 전자전도성을 상실함으로써 전도체로서의 기능을 하지 못하는 문제가 발생하였다[22,44]. 이러한 문제를 해결하기 위해 실리콘 음극에 이용되는 전도성 고분자를 음극 환경에서 n-형으로 도핑하여 높은 전자전도성을 확보하도록 하는 연구가 수행되었다. W. Yang 그룹은 PF 기반의 전도성 고분자의 최저 비점유 분자 궤도(LUMO)의 에너지 준위를 제어하여 음극의 작동 환경에서 n-도핑되도록 하였다[22]. 주사슬에 카보닐기가 도입된 PF 기반 고분자인 PFFO와 PFFOMB는 카보닐기가 도입되지 않은 PF에 비해 더 낮은 LUMO 에너지 준위를 가졌으며, 이로 인해 리튬 원자로부터 PFFO로의 전자 전달이 효과적으로 일어날 수 있었다. 결과적으로 도핑된 PFFOMB를 포함한 실리콘 음극의 전자전도도

가 도핑되지 않은 경우보다 최대 5배까지 향상되었으며, 이로 인해 향상된 비용량과 사이클 특성을 보였다. F. Pan 그룹은 결사슬에 카복실산 나트륨을 포함하는 PF 기반의 전도성 고분자인 PF-COONa를 실리콘 음극 바인더로 사용하였으며, 이 경우 고분자 주사슬에 카보닐기가 치환되지 않았음에도 불구하고 PFFO 및 PFFOMB와 유사하게 n-도핑 현상과 향상된 전자전도도가 얻어짐을 보고하였다[23]. 같은 그룹에서 PF-COONa의 주사슬에 PQ 유닛을 추가하여 개발한 고분자인 PFPQ-COONa는 PQ 유닛에 있는 두 카보닐기가 환원되어 -O-Li 결합을 형성하였으며, 이 과정에서 고분자의 n-도핑이 일어나고 밴드갭이 감소함이 관찰되었다. 그 결과 PFPQ-COONa는 PF-COONa 대비 향상된 전자전도도를 보였으며, 율속 특성 또한 크게 향상되었다[24]. M. Jiang 그룹에서는 주사슬에 전자가 결핍된 oxadiazole 고리를 포함하는 전도성 고분자를 개발하여 음극 환경에서 n-도핑이 용이하게 하고 전자전도성을 향상하고자 하였다[45]. Polyoxadiazole (POD) 기반 고분자는 oxadiazole의 강한 전자-받개 특성으로 인하여 낮은 LUMO 에너지 준위를 가짐으로써 n-doping이 용이하였으며, 주사슬에 4,4-diphenyl ether 및 부가적인 벤젠 고리의 도입을 통해 실리콘에 대한 결합력을 확보하고 고분자의 밴드갭을 조절하였다. 다양한 주사슬 구조의 POD에 대해 조사한 결과, n-doping 된 상태에서의 밴드갭이 작을수록 높은 고분자의 전자전도성과 실리콘 음극의 초기용량이 관찰되었다.

한편, PEDOT은 주로 PSS를 도판트로 사용하며 도판트에 의해 p-도핑되면 높은 전자전도성을 보이는 대표적인 전도성 고분자이며, 전기화학적 안정성이 뛰어나고 특히 반복되는 n-도핑에서도 높은 안정성을 보여 양극 뿐만 아니라 실리콘 음극의 바인더 소재로도 여러 차례 적용되었다[25,46-49]. PEDOT:PSS의 도핑 상태 조절을 통해 실리콘 기반 음극의 성능을 향상시킨 대표적인 사례는 V. Nicolosi와 J.N. Coleman 그룹에 의해 보고되었는데, PEDOT:PSS 바인더를 포함한 슬러리에 소량의 포름산을 첨가하여 PEDOT의 전자전도성을 크게 향상하였다 [25]. PEDOT:PSS에 산 처리나 부가적인 도판트 이온을 첨가함으로써 전자전도도를 향상할 수 있음은 이전에도 잘 알려져 있었으나[50-52], 대부분 PEDOT:PSS를 산 용액 등에 담그는 등의 후처리 방식을 이용했기 때문에 구리와 같은 금속을 집전체로 이용하는 전극에 해당 공정을 적용하기에는 어려움이 있었다. 이 연구에서는 슬러리 혼합 중에 *in situ*로 포름산을 첨가하여 PEDOT을 추가적으로 도핑함으로써 이러한 문제를 해결하였으며, 포름산을 첨가한 경우 그렇지 않은 경우보다 합제의 전기전도도가 최대 100배까지 증가하였고 이로 인해 포름산 첨가된 전극의 용량과 율속 특

성이 향상되었다.

#### 4. 결론

본고에서는 실리콘 음극용 고분자 바인더 중 전도성 고분자 기반 바인더의 대표적인 연구성과들을 소개하였다. 특히, 실리콘 음극용 바인더에 필수적으로 요구되는 특성인 극심한 음극 부피 변화에 견딜 수 있는 전극의 기계적 안정성 부여와 실리콘 음극재의 낮은 전도성을 극복할 수 있는 고분자 바인더의 전자전도성 부여 능력 측면에서 기존 연구들의 전략과 그 결과들을 살펴 보았다. 이들 연구로부터 알 수 있듯이, 전도성 고분자 바인더는 실리콘 음극의 기능에 중요한 역할을 하며, 체계적인 분자 구조 디자인을 통해 실리콘 음극의 안정성 및 전도성을 크게 향상할 수 있다. 기계적 안정성 측면에서, 전도성 고분자 바인더에 실리콘 표면과 공유결합이나 수소결합 등 강한 상호작용이 가능한 작용기를 도입하여 바인더와 실리콘 간 결합력을 높이거나, 전도성 고분자를 포함하는 3차원적인 가교 네트워크를 형성함으로써 통해 실리콘의 부피변화를 수용할 수 있는 공간을 제공하거나 자가치유를 통해 팽창 후 본래의 형태로 되돌아갈 수 있게 함으로써 실리콘 음극에 기계적 안정성을 부여하는 연구들이 주로 수행되었다. 전도성 향상 측면에서는 전도성 고분자의 구조 제어를 통해 고분자의 에너지 준위 및 도핑 특성을 제어하거나 새로운 도판트를 도입함으로써 음극 환경에서 고분자 바인더의 전자전도성을 향상하고자 하는 연구가 주로 수행되었다.

지난 연구들을 통해 실리콘 음극의 성능과 안정성이 크게 개선되었지만, 여전히 실리콘 음극의 실제 상용화를 위해서는 추가적인 개선이 필요할 것으로 생각된다. 기존 연구들은 주로 부피 팽창과 전도성에 주목하고 있지만, 실리콘 음극의 실질적인 사용을 위해서는 그 외 여러 가지 고려할 사항들이 존재한다. 예를 들어, 지나치게 고도화된 고분자 바인더 구조의 디자인은 고분자의 합성 과정을 복잡하게 하며 높은 비용을 요구하므로, 가능한 경제적이고 손쉬운 방법으로 합성 가능한 바인더의 개발이 필요하다. 전극의 성능 외에도 공정성 또한 고려되어야 하는데, 슬러리의 혼합과 전극 내 활물질 및 바인더의 분산이 용이하여야 하며, 집전체 위 코팅과 건조 과정이 효과적이고 경제적으로 이루어질 수 있도록 하기 위한 바인더의 물성 제어 및 분자구조 디자인이 필요하다. 또한 대부분의 연구들에서 실리콘 기반 음극에 포함된 바인더의 양은 상용화된 전극의 바인더 함량보다 높으며, 따라서 전극 용량의 증가를 위해서는 소량의 함량으로도 기계적 안정성과 높은 전도성을 보일 수 있도록 바인더 특성을 더욱 향상할 필요

가 있다. 이와 같은 방향으로의 연구를 통해 기존 바인더 기술의 한계를 극복하고 보다 상용화에 가까이 갈 수 있는 신규 바인더 소재가 개발될 수 있기를 기대한다.

#### 감사의 글

이 연구는 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었음(과제번호: RS-2022-00166297).

#### References

1. Y. Qi, G. Wang, Sheng. Li, T. Liu, J. Qiu, and H. Li, *Chem. Eng. J.*, **397**, 125380 (2020).
2. X. Zuo, J. Zhu, P. Müller-Buschbaum, and Y.-J. Cheng, *Nano Energy*, **31**, 113 (2017).
3. J. W. Choi, and D. Aurbach, *Nat. Rev. Mater.*, **1**, 16013 (2016).
4. H. Wu, and Y. Cui, *Nano Today*, **7**, 414 (2012).
5. M.-H. Park, M. G. Kim, J. Choo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, and J. Cho, *Nano Lett.*, **9**, 3844 (2009).
6. M. Ling, Y. Xu, H. Zhao, X. Gu, J. Qiu, S. Li, M. Wu, X. Song, C. Yan, G. Liu, and S. Zhang, *Nano Energy*, **12**, 178 (2015).
7. S.-H. Ng, J. Wang, David Wexler, Konstantin Konstantinov, Z.-P. Guo, and H.-K. Liu, *Angew. Chem.*, **45**, 6896 (2006).
8. C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, and Y. Cui, *J. Power Sources*, **189**, 1132 (2009).
9. Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Moreau, P. Soudan, B. Lestriez, and D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, **21**, 6201 (2011).
10. H. Cheng, J. G. Shapter, Y. Li a, and G. Gao, *J. Energy Chem.*, **57**, 451 (2021).
11. Q. Shi, J. Zhou, S. Ullah, X. Yang, K. Tokarska, B. Trzebicka, H. Q. Ta, and M. H. Rummeli. *Energy Storage Mater.*, **34**, 735 (2021).
12. M. Ashuri, Q. He, and L. L. Shaw, *Nanoscale*, **8**, 74 (2016).
13. A. N. Preman, H. Lee, J. Yoo, I. T. Kim, T. Saito, and S.-K. Ahn, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 25548 (2020).
14. Y. Shi, X. Zhou, and G. Yu, *Acc. Chem. Res.*, **50**, 2642 (2017).
15. W. Zhu, J. Zhou, S. Xiang, X. Bian, J. Yin, J. Jiang, and L. Yang, *Front. Chem.*, **9**, 712225 (2021).
16. Y.-M. Zhao, F.-S. Yue, S.-C. Li, Y. Zhang, Z.-R. Tian, Q. Xu, S. Xin, and Y.-G. Guo, *InfoMat.*, **3**, 460 (2021).
17. H. Lee, A. N. Preman, T. N. Vo, J.-H. Lee, I. T. Kim, and S.-K. Ahn, *Int. J. Energy Res.*, **46**, 12565

- (2022).
18. S. Chen, Z. Song, L. Wang, H. Chen, S. Zhang, F. Pan, and L. Yang, *Acc. Chem. Res.*, **55**, 2088 (2022).
  19. C. Zhang, F. Wang, J. Han, S. Bai, J. Tan, J. Liu, and F. Li, *Small Struct.*, **2**, 2100009 (2021).
  20. N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J. Y. Jang, M.-H. Jeong, W. C. Shin, and M. Ue, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6**, 35 (2015).
  21. V. A. Nguyen, and C. Kuss, *J. Electrochem. Soc.*, **167**, 065501 (2020).
  22. G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang, and W. Yang, *Adv. Mater.*, **23**, 4679 (2011).
  23. D. Liu, Y. Zhao, R. Tan, L.-L. Tian, Y. Liu, H. Chen, and F. Pan, *Nano Energy*, **36**, 206 (2017).
  24. Y. Zhao, L. Yang, Y. Zuo, Z. Song, F. Liu, K. Li, and F. Pan, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **10**, 27795 (2018).
  25. T. M. Higgins, S.-H. Park, P. J. King, C. Zhang, N. McEvoy, N. C. Berner, D. Daly, A. Shmeliov, U. Khan, G. Duesberg, V. Nicolosi, and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **10**, 3702 (2016).
  26. Y. Yu, H. Gao, J. Zhu, D. Lia, F. Wang, C. Jiang, T. Zhong, S. Liang, and M. Jiang, *Chin. Chem. Lett.*, **32**, 203 (2021).
  27. Y. Cai, C. Liu, Z. Yu, W. Ma, Q. Jin, R. Du, B. Qian, X. Jin, H. Wu, Q. Zhang, and X. Jia, *Adv. Sci.*, 2205590 (2022).
  28. M. Wu, X. Xiao, N. Vukmirovic, S. Xun, P. K. Das, X. Song, P. Olalde-Velasco, D. Wang, A. Z. Weber, L.-W. Wang, V. S. Battaglia, W. Yang, and G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 12048 (2013).
  29. S.-J. Park, H. Zhao, G. Ai, C. Wang, X. Song, N. Yuca, V. S. Battaglia, W. Yang, and G. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 2565 (2015).
  30. H. Zhao, Y. Wei, R. Qiao, C. Zhu, Z. Zheng, M. Ling, Z. Jia, Y. Bai, Y. Fu, J. Lei, X. Song, V. S. Battaglia, W. Yang, P. B. Messersmith, and G. Liu, *Nano Lett.*, **15**, 7927 (2015).
  31. K. Lee, and T.-H. Kim, *Electrochimica Acta*, **283**, 260 (2018).
  32. D. Liu, Y. Zhao, R. Tan, L.-L. Tian, Y. Liu, H. Chen, and F. Pan, *Nano Energy*, **36**, 206 (2017).
  33. Z. Song, T. Zhang, L. Wang, Y. Zhao, Z. Li, M. Zhang, K. Wang, S. Xue, J. Fang, Y. Ji, F. Pan, and L. Yang, *Small Methods*, 2101591 (2022).
  34. T. Zheng, Z. Jia, N. Lin, T. Langer, S. Lux, I. Lund, A.-C. Gentschev, J. Qiao, and G. Liu, *Polymers*, **9**, 657 (2017).
  35. Q. Ye, P. Zheng, X. Ao, D. Yao, Z. Lei, Y. Deng, and C. Wang, *Electrochimica Acta*, **315**, 58 (2019).
  36. H. Wu, G. Yu, L. Pan, N. Liu, M. T. McDowell, Z. Bao, and Y. Cui, *Nat. Commun.*, **4**, 1943 (2013).
  37. C. Zhang, Q. Chen, X. Ai, X. Li, Q. Xie, Y. Cheng, H. Kong, W. Xu, L. Wang, M.-S. Wang, H. Yang, and D.-L. Peng, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 16323 (2020).
  38. X. Yu, H. Yang, H. Meng, Y. Sun, J. Zheng, D. Ma, and X. Xu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 15961 (2015).
  39. X. He, R. Han, P. Jiang, Y. Chen, and W. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **59**, 2680 (2020).
  40. Z. Song, S. Chen, Y. Zhao, S. Xue, G. Qian, J. Fang, T. Zhang, C. Long, L. Yang, and F. Pan, *small*, **17**, 2102256 (2021).
  41. L. Wang, T. Liu, X. Peng, W. Zeng, Z. Jin, W. Tian, B. Gao, Y. Zhou, P. K. Chu, and and K. Huo, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1704858 (2018).
  42. X. Liu, A. Iqbal, N. Ali, R. Qi, and X. Qian, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12**, 19431 (2020).
  43. S. Hu, L. Wang, T. Huang, and A. Yu, *J. Power Sources*, **449**, 227472 (2020).
  44. A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. Macdiarmid, and J. Epstein, *Synth. Met.*, **29**, 141 (1989).
  45. Y. Yu, J. Zhu, K. Zeng, and M. Jiang, *J. Mater. Chem. A*, **9**, 3472 (2021).
  46. F. M. Courtel, S. Niketic, D. Duguay, Y. Abu-Lebdeh, and I. J. Davidson, *J. Power Sources*, **196**, 2128 (2011).
  47. J. Roncali, P. Blanchard, and P. J. Frere, *Mater. Chem.*, **15**, 1589 (2005).
  48. C. Arbizzani, M. Mastragostino, and M. Rossi, *Electrochem. Commun.*, **4**, 545 (2002).
  49. L. J. Her, J. L. Hong, and C. C. Chang, *J. Power Sources*, **157**, 457 (2006).
  50. T. M. Higgins, and J. N. Coleman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 16495 (2015).
  51. J. E. McCarthy, C. A. Hanley, L. J. Brennan, V. G. Lambertini, and Y. K. Gunko, *J. Mater. Chem. C*, **2**, 764 (2014).
  52. Y. H. Kim, C. Sachse, M. L. Machala, C. May, L. Müller-Meskamp, and K. Leo, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 1076 (2011).