

하이니켈 양극재를 위한 최적화 고분자바인더 설계 및 합성

Design Strategies and Synthesis of Polymer Binders for High-Nickel Cathodes

정영훈 · 심지민 | Yeong Hun Jeong · Jimin Shim

Department of Chemistry Education, Seoul National University,
1, Gwanak-ro, Gwanak-gu, Seoul 08826, Korea
E-mail: jiminsim@snu.ac.kr

1. 서론

최근 고에너지밀도 이차전지 시스템에 대한 수요가 급격히 증가함에 따라 높은 용량과 에너지밀도를 나타내는 하이니켈(high-nickel) 계열의 리튬이온전지 양극재($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, NCM, $x > 0.8$)의 활용이 주목받고 있다.¹ 리튬이온과 전자의 가역적인 삽입-탈리를 통해 용량을 구현하는 활물질인 NCM은 원활한 전기전도성을 위해 전도성 카본 계열의 도전재와 함께 혼합하여 집전체에 결합시키는 방식을 통해 양극으로 구현된다. 이 때, NCM을 비롯한 대부분의 양극 활물질과 도전재는 분말 형태를 나타내므로 이들을 집전체에 고정할 수 있는 접착제가 필요하며, 이를 고분자바인더(binder)라 지칭한다.² 현재 범용적으로 사용되고 있는 바인더 소재인 polyvinylidene fluoride(PVDF)는 우수한 전기화학적 안정성을 나타내지만, 낮은 결합력으로 인해 후막전극에서 사이클 안정성을 충분히 확보하지 못한다는 한계를 가지므로 결합성이 우수한 고분자바인더 소재를 개발하는 것이 중요하다. 또한, NCM 활물질의 특성상 구조 내 니켈 함량이 증가할수록 구조적 불안정성이 심화되어 수명저하와 안정성 문제를 야기하므로, 고분자바인더가 NCM 표면을 면 접촉으로 강하게 결합하여 양극재 내부의 마이크로크랙을 통하여 전해질과의 부반응이 심화되는 것을 억제하는 보호막으로서의 기능을 하는 것도 주목받고 있는 기술이다.³ 이러한 배경 속에서 최근 바인더 연구들은 단순한 기계적 접착력 향상을 넘어 다양한 고분자 구조 및 기능성 설계를 통해 고성능 양극 구현을 위한 다양한 특성을 내는 것에 주목하고 있다. 본 특집에서는 하이니켈 양극재를 위한 고분자 바인더 연구의 최신 동향과 설계 전략을 살펴보고자 한다. 또한, 기계적 특성과 전기화학적 성능 간의 최적 균형을 달성하기 위한 고분자 구조 설계 및 합성 전략을 체계적으로 정리함으로써, 향후 고에너지 리튬이온 배터리 상용화에 기여할 수 있는 바인더 기술의 발전 방향을 논의한다.

2. 본론

기존 PVDF 바인더를 대체할 수 있는 신규 바인더 소재 개발을 위해 다양한 연구들이 이루어져 왔으며, 단량체로부터 bottom-up 합성을 통해 신규 바인더를 합성하거나, 기존 바인더를 개질 또는 가교하는 방식이 가장 대표적인 전략으로 주목받고 있다. 따라서 본론에서는 각 전략을 활용한 대표 바인더 연구 사례에 대해 차례로 소개하고자 한다.

Author



정영훈

2024
2024-현재

건국대학교 화학공학과 (학사)
서울대학교 화학교육과
(석사과정)



심지민

2011
2013
2017
2017-2020
2023-현재

서울대학교 화학교육과 (학사)
서울대학교 화학생물공학부 (석사)
서울대학교 화학생물공학부 (박사)
University of Minnesota
(Post-Doc.)
서울대학교 화학교육과 조교수

2.1 Bottom-up 합성을 통한 바인더 설계

고분자바인더는 활물질과 도전재를 집전체에 강하게 결합 시키기 위해 다양한 물리적 특성이 요구된다. 특히 고분자 바인더를 유기 용매에 녹인 바인더 용액의 점도가 특정 수준 이상으로 확보되어야 집전체에 고르게 도포할 수 있다. 또한, 용매를 건조한 후에는 바인더의 사슬 엉킴(entanglement)에 의해 적절한 기계적 강도와 접착력을 나타내야 하므로, 이를 위해 높은 분자량을 확보하는 것이 중요하다.⁴ 실제 상용화 PVDF 바인더의 경우 중량평균 분자량(M_w) 기준 최소 600,000 Da 이상의 분자량이 확보되어야 하며, 바람직하게는 1,000,000 Da 수준의 분자량이 요구된다.⁵ 따라서 단량체로부터 Bottom-up 합성을 통한 바인더 설계를 할 때에는 고분자량을 확보할 수 있는 고분자 주쇄 및 중합법의 선정이 필수적이다.

그림 1a는 고리개환 복분해 중합(ring-opening metathesis polymerization, ROMP)법을 이용한 폴리노보넨(polynorbomene) 바인더를 합성하는 전략을 나타낸다.⁶ 3종류의 노보넨 단량체는 각각 전기화학/기계적 안정성, 결합력 및 분산성을 확보하기 위하여 랜덤하게 공중합되었으며, Grubbs 촉매를 활용한 높은 전환율의 ROMP 중합법의 특성상 수평균 분자량(M_n) 기준 450,000 Da 이상의 높은 분자량이 얻어졌다. 특히 폴리노보넨 주쇄의 경우 소수성으로 인해 전해액에 대한 팽윤도가 낮아 바인더의 기계적 안정성이 크게 향상되었으며, 카복실기(-COOH)는 수소결합을 통해 NCM 표면 및 집전체와 강한

결착력을 나타내었다. 마지막으로 불소이미드 함유 노보넨의 경우에는 양극 내 활물질과 도전재의 분산성을 극대화하였다. 이 때 각 단량체의 비율을 스크리닝하여 최적화된 비율로 합성된 고분자바인더는 기존 PVDF 대비 우수한 결합력과 분산성을 나타내었다.

그림 1b는 불소화 폴리이미드(fluorinated polyimide, FPI)의 합성 전략을 나타낸다.⁷ FPI는 세 종류의 단량체를 축합 반응으로 중합한 후 화학적 이미드화(imidization) 과정을 거쳐 합성되었으며, 이 때 주쇄의 이미드 고리는 높은 열적/기계적 안정성을 담보한다. 합성된 FPI 내 카복실기는 NCM 금속 산화물 표면과 화학적 결합을 형성할 수 있으며, 동시에 -CF₃기는 전기화학적 산화 안정성을 향상시켰다. 이러한 특성으로 인해 FPI 바인더는 기존 PVDF 바인더 대비 우수한 결합력과 계면 안정성을 제공하여 고전압 및 고온 조건에서도 활물질의 구조 붕괴와 금속 용출을 억제할 수 있었다.

2.2 고분자 개질을 통한 바인더 설계

일반적인 고분자 중합법으로는 바인더 요구 물성을 충족하는 수준의 고분자량을 확보하기가 어려운 경우가 많으므로, 기존 고분자바인더를 개질하여 신규 바인더로 적용하는 연구도 활발히 진행되고 있다. 이 경우 기존 고분자바인더의 성능을 담보하면서도 추가적인 기능성 부여를 통해 기존 바인더의 한계를 극복할 수 있다는 장점이 있다.

그림 2a는 원자 이동 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization, ATRP)법을 이용하여 PVDF에 *tert*-Butyl acrylate 단량체를 그래프팅(grafting)한 후 가수분해 반응을 통하여 최종적으로 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA) 측쇄 사슬을 가지는 신규 고분자 PVDF-*g*-PAA 바인더를 합성하는 전략을 나타낸다.⁸ 이 때, CuCl 촉매 및 단량체의 피드 조절을 통해 PAA 측쇄의 분자량 및 측쇄 간 거리를 제어할 수 있으므로 다양한 구조의 PVDF-*g*-PAA를 합성하여 최적의 결합력 및 사이클 특성이 확보되는 최적의 구조를 확보할 수 있었다. 특히 PAA 측쇄의 경우 NCM 표면 및 집전체와의 강한 결합력을 제공하여 기존 PVDF 바인더의 결합력 한계를 극복하였다.

그림 2b는 PVDF를 강염기 조건에서 탈불산화(dehydrofluorination)시킨 후 형성된 C=C 결합으로부터 자유라디칼중합(free radical polymerization)법을 통하여 vinylphenol을 그래프팅한 신규 구조의 바인더 합성 전략을 나타낸다.⁹ 구조 내 vinylphenol기의 -OH 작용기가 수소결합 네트워크를 형성하여 활물질-도전재-집전체 간 결합력을 강화했을 뿐만 아니라, 해당 작용기가 단일항산소에 효과적으로 소거(scavenging)하여 전해질 내 활성산소에 의해 유발되는 산화적 분해를 억제하는 추가 기능성이 도입되었다. 이를 통해 PVDF의 결합력 한계를 극복함과 동시에 NCM 활물질에서 유래되는 부반응을 해결하여 고성능 NCM 양극을 구현할 수 있었다.

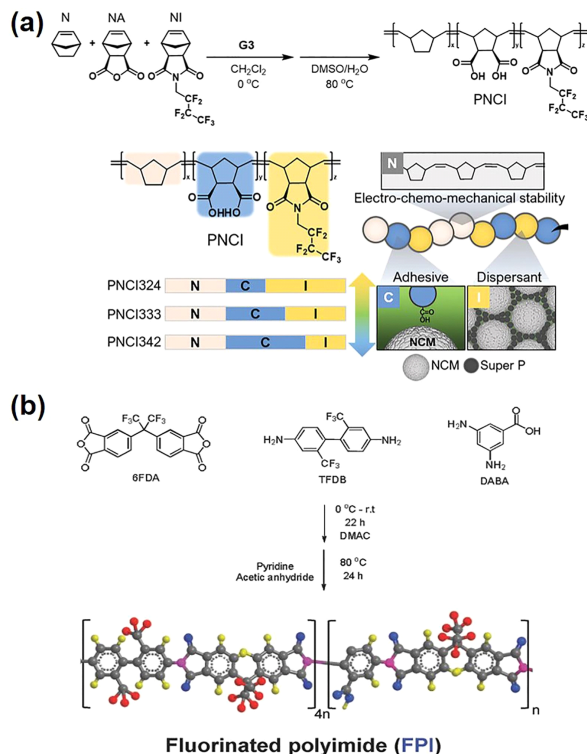


그림 1. Bottom-up 합성을 통한 바인더 설계. (a) 폴리노보넨 기반 바인더 및 (b) 폴리이미드 기반 바인더 합성 도식.

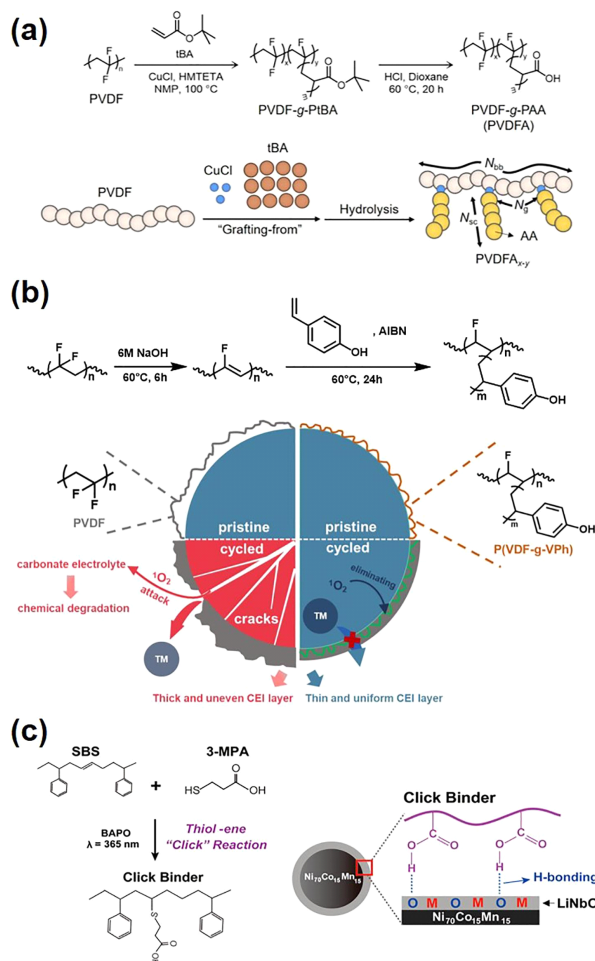


그림 2. 고분자 개질을 통한 바인더 설계. (a) 원자 이동 라디칼 중합(ATRP), (b) 탈불산화 및 자유 라디칼 중합 및 (c) 사이올렌 클릭 반응을 이용한 합성 도식.

그림 2c는 styrene-butadiene-styrene(SBS) 고무 고분자에 사이올렌-엔 클릭 반응(thiol-ene click reaction)을 이용하여 Mercaptocarboxylic acid를 도입한 신규 바인더 합성 전략을 나타낸다.¹⁰ 자외선 조사로 유도된 라디칼 반응을 통해 SBS 사슬의 이중 결합에 -COOH 작용기를 가지는 치환기가 도입됨으로써 바인더의 결합력을 강화하였다. 이러한 바인더 구조 제어를 통해 슬러리 안정성, 접착력 및 이온전도성이 모두 향상되었으며, 이를 통해 상용 PVDF 대비 우수한 결합력과 전기화학 특성을 나타내었다.

2.3 가교 기법을 통한 바인더 설계

가교(cross-linking) 기법은 이론적으로 무한대의 분자량을 수득할 수 있어 바인더의 요구 물성을 손쉽게 달성할 수 있고, 가교 구조로 인해 고분자 네트워크의 물성을 제어할 수 있기 때문에 바람직한 바인더 물성을 확보할 수 있는 효과적인 전략이다. 추가적인 가교제(cross-linker)를 첨가하거나 고분자 구조 내 가교 작용기를 도입하여 가교 반응을 유도할

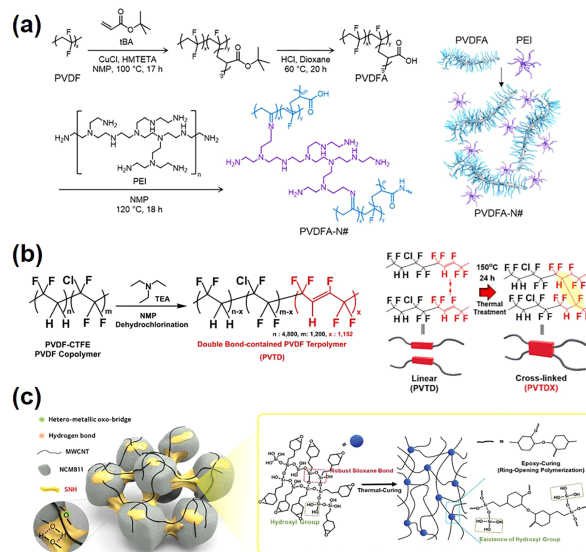


그림 3. 가교 기법을 통한 바인더 설계. (a) PEI 가교제, (b) PVDF 주쇄 탈불산화 및 (c) 에폭시 작용기 가교를 통한 합성 도식.

수 있으며, 가교 반응 종류에 따라 열 또는 자외선 조사를 통해 가교 네트워크를 구현할 수 있다.

그림 3a는 PVDF에 가지형 폴리에틸렌아민(polyethyleneimine, PEI)을 가교제로 첨가하여 PVDF의 카복실기와 PEI의 아민기간의 반응으로 아마이드(amide) 결합을 형성하거나 화학반응을 통해 이민(imine) 결합이 형성됨에 따라 가교 네트워크가 구현된다.¹¹ 이 때, PVDF의 PAA 측쇄는 강한 결합력을 제공하는 부분으로 작용하고, PEI 가교부는 전체 고분자 네트워크의 인성(toughness) 및 인장 강도(tensile strength)를 향상시키는 부분으로 작용한다. 해당 가교 고분자 바인더는 NCM 활물질을 면 접촉으로 고르게 감싸 사이클 중 발생하는 NCM의 마이크로크랙 발생 및 부반응으로 인한 불균일 계면 형성을 크게 억제하는 보호막으로 기능하였다. 해당 결과는 바인더의 일차적인 목적인 결합 특성에서 더 나아가 바인더의 새로운 보호 기능을 증명했다고 할 수 있다.

그림 3b는 PVDF-CTFE 공중합체를 열거성 조건에서 탈불산화하여 C=C 결합을 주쇄 내 형성한 후 이를 고온에서 열처리하여 라디칼 반응을 통해 가교시키는 전략의 신규 가교 바인더를 나타낸다.¹² 이러한 무작위 이중결합이 도입된 가교 바인더는 낮은 결정성과 높은 용해도를 나타내며, 전극 건조 과정에서 in-situ로 가교되어 3차원 네트워크 구조를 형성한다. 이로 인해 충방전 도중 발생하는 활물질의 파괴 변화에 유연하게 대응하여 추가적인 부반응을 방지할 수 있는 기능성 바인더 시스템을 구현하였다.

그림 3c는 유기 하이브리드 실록산 나노하이브리드 바인더를 합성하는 전략으로, 실란(silane) 전구체를 이용하여 염기 촉매 하 sol-gel 반응을 진행한 후 에폭시(epoxy) 작용기를

열 개시제 하 개환중합하여 유기 골격끼리 서로 공유결합으로 연결한 혼성 가교망 구조의 바인더를 구현하였다.¹³ 단순히 물리적으로 얹혀있는 선형 고분자가 아니라 3차원 구조의 가교 네트워크를 가짐과 동시에 실라놀(silanol)기는 활물질 표면이나 도전재와 수소 결합을 할 수 있기 때문에 기계적 안정성과 접착력이 동시에 향상된 바인더 시스템을 달성할 수 있다. 특히 기존 PVDF 바인더와 비교했을 때 불소 원소를 포함하지 않는 비불소계 바인더이므로 현재 PFAS 규제 등에서 자유롭지 못한 바인더 산업에 효과적으로 활용될 수 있는 바인더 소재라 할 수 있다.

3. 결론

본 특집에서는 고성능 하이니켈 양극재를 위한 맞춤형 바인더를 설계함에 있어서 단량체로부터 bottom-up 합성, 기존 고분자 개질 및 가교 기법을 통해 신규 바인더를 개발하는 것에 관련된 사례들을 살펴보았다. 활물질과 도전재 및 집전체 간 결합 특성을 부여하는 역할을 수행하는 고분자 바인더의 경우 고분자량으로 확보하여 사슬 엉킴 및 적절한 슬러리 점도를 제공함으로써 결합력을 극대화하는 것이 중요하므로 이에 최적화된 고분자 구조를 설계하고 합성하는 것이 필요하다. 앞서 소개한 세 가지 전략의 바인더 시스템 중 어떤 것이 최적인지는 각 전지 시스템에서 요구되는 사항들을 면밀히 검토하여 선정하는 것이 필수적이며, 이를 위해 고분자의 구조와 기능성 설계에 따라 상이하게 구현되는 물리, 화학, 전기적 특성에 대해 깊이 이해하는 것이 필요하다. 추후 고에너지밀도 하이니켈 양극재 기반 전지 시스템을 위해 최적화된 고분자바인더 소재를 개발하기 위해서는 단량체 및 고분자 합성 기술, 고분자 분석 기술 및 이차전지 기술이

한데 어우러져 시너지 효과를 발생시켜야 할 것으로 사료된다.

참고문헌

1. W. Li, E. M. Erickson, and A. Manthiram, *Nat. Energy*, **5**, 26 (2020).
2. Q. He, J. Ning, H. Chen, Z. Jiang, J. Wang, D. Chen, C. Zhao, Z. Liu, I. F. Perepichka, H. Meng, and W. Huang, *Chem. Soc. Rev.*, **53**, 7091 (2024).
3. A. Manthiram, J. C. Knight, S.-T. Myung, S.-M. Oh, and Y.-K. Sun, *Adv. Energy Mater.*, **6**, 1501010 (2016).
4. G.-Y. Bai, W.-J. Sun, Y. Zhou, and J.-T. Li, *J. Energy Storage*, **97**, 112816 (2024).
5. T. Qin, H. Yang, Q. Li, X. Yu, and H. Li, *Ind. Chem. Mater.*, **2**, 191 (2024).
6. D. Jeong, D.-S. Kwon, H. J. Kim, and J. Shim, *Adv. Energy Mater.*, **13**, 2302845 (2023).
7. H. Q. Pham, G. Kim, H. M. Jung, and S.-W. Song, *Adv. Funct. Mater.*, **28**, 1704690 (2018).
8. G. Won, M. S. Jo, Y. H. Jeong, S. Seo, S. Kim, D.-S. Kwon, D. Jeong, and J. Shim, *ACS Appl. Energy Mater.*, **8**, 8907 (2025).
9. Z. Liu, T. Dong, P. Mu, H. Zhang, W. Liu, and G. Cui, *Chem. Eng. J.*, **446**, 136798 (2022).
10. K. Lee, J. Lee, S. Choi, K. Char, and J. W. Choi, *ACS Energy Lett.*, **4**, 94 (2019).
11. Y. H. Jeong, G. Won, S. Kim, M. S. Jo, S. Seo, D. Jeong, and J. Shim, *Adv. Energy Mater.*, **15**, e02765 (2025).
12. Y. J. Kwon, J.-O. Kim, E. Vivek, E. Kim, S. H. Kim, T. Kwon, E. Lim, S. Chae, M. Park, Y. Eom, J.-H. Baik, J. H. Lee, and K. Y. Cho, *Chem. Eng. J.*, **479**, 147860 (2024).
13. J. Jang, J. Ahn, J. Ahn, U. Jeong, J. Yoon, J. K. Park, W. Shin, M. J. Kang, M.-K. Cho, D. J. Kang, J. Kim, J.-K. Yoo, and H.-G. Im, *Adv. Funct. Mater.*, **34**, 2410866 (2024).