

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0095562 (43) 공개일자 2014년08월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>C08J 3/22</i> (2006.01) <i>C08K 3/04</i> (2006.01) <i>C08L 39/06</i> (2006.01) <i>C08L 27/16</i> (2006.01) <i>B29B 7/42</i> (2006.01) <i>H01B 1/24</i> (2006.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>C09D 5/24</i> (2006.01)		(71) 출원인 아르끄마 프랑스 프랑스 에프-92700 끌롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(21) 출원번호 10-2014-7016302		(72) 발명자 니콜라 세르쥬 프랑스 에프-64140 롱 앵빠스 끌레르 풍뎐 10 코르첸코 알렉상드르 프랑스 에프-64000 포 블르바르 알자스 로렌 47 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자(국제) 2012년11월19일 심사청구일자 없음		(74) 대리인 특허법인코리아나
(85) 번역문제출일자 2014년06월16일		
(86) 국제출원번호 PCT/FR2012/052665		
(87) 국제공개번호 WO 2013/072646 국제공개일자 2013년05월23일		
(30) 우선권주장 1160515 2011년11월18일 프랑스(FR)		

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 탄소계 전도성 충전제를 포함하는 페이스트성 조성물의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소계 전도성 충전제, 하나 이상의 중합체성 바인더, 하나 이상의 용매 및 상기 바인더와 상이한 하나 이상의 중합체성 분산제를 포함하는 페이스트성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 수득될 수 있는 페이스트, 및 특히 Li-이온 배터리 및 슈퍼캐패시터의 제조를 위한, 순수 형태 또는 희석 형태의, 그 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

메르세롱 아멜리에

프랑스 에프-64230 오세비엘 알레 에밀리아 3

르꽁뜨 이반

프랑스 에프-64370 아르페즈 드 베아른 루뜨 드 쇼
뱅 4

특허청구의 범위

청구항 1

하기를 포함하는, 탄소계 전도성 충전제를 기재로 하는 페이스트성 조성물의 제조 방법:

(i) 탄소계 전도성 충전제, 하나 이상의 중합체성 바인더, 하나 이상의 용매 및, 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(페닐아세틸렌), 폴리(메타-페닐렌 비닐리덴), 폴리피롤, 폴리(파라-페닐렌 벤조비스옥사졸), 폴리(비닐 알코올) 및 그 혼합물로부터 선택되는, 상기 바인더와는 구별되는 하나 이상의 중합체성 분산제를 니더에 도입한 후 혼련하여, 중량 비율로 15% 내지 40%의 탄소계 전도성 충전제 및 20% 내지 85%의 용매를 포함하고 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 바인더의 중량비가 0.04 내지 0.4 이고, 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 분산제의 중량비가 0.1 내지 1 (상하한 포함) 인 마스터배치를 형성하는 것;

(ii) 상기 고체 형태의 마스터배치의 압출;

(iii) 단계 (i) 과 동일 또는 상이한 용매에 상기 마스터배치를 희석하여 페이스트성 조성물을 수득하는 것.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 탄소계 전도성 충전제가 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 카본 블랙 또는 그래핀, 또는 이들의 임의의 비율의 혼합물, 바람직하게는 화학적 증착법에 따라 수득된 다중벽 (multi-walled) 탄소 나노튜브, 및 임의적으로는 탄소 나노섬유 및/또는 카본 블랙 및/또는 그래핀을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 중합체성 바인더가 다당류, 개질된 다당류, 폴리에테르, 폴리에스테르, 아크릴 중합체, 폴리카르보네이트, 폴리이민, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 폴리에폭시드, 폴리포스파젠, 폴리술폰, 할로겐화된 중합체, 천연 고무, 관능화되거나 비관능화된 엘라스토머, 특히 스티렌, 부타디엔 및/또는 이소프렌을 기재로 하는 엘라스토머, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 중합체성 바인더가 하기와 같은 플루오로중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법:

(i) 하나 이상의 화학식 (I) 의 단량체 50 몰% 이상을 포함하는 것:



(식 중, X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 수소 또는 할로젠 (특히 불소 또는 염소) 원자를 나타냄), 예컨대 바람직하게는 α 형태인 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF), 폴리(트리플루오로에틸렌) (PVF3), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 (HFP) 또는 트리플루오로에틸렌 (VF3) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 중 하나와의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 또는 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 중 하나와의 공중합체;

(ii) 하나 이상의 화학식 (II) 의 단량체 50 몰% 이상을 포함하는 것:



(식 중, R 은 과할로겐화된 (특히 과불소화된) 알킬 라디칼을 나타냄), 예컨대 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE), 퍼플루오로에틸 비닐 에테르 (PEVE) 및 에틸렌과 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 (PMVE) 와의 공중합체, 바람직하게는 PVDF.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 용매가 N-메틸피롤리돈, 디메틸 술폰옥사이드 또는 디메틸포름

아미드, 바람직하게는 N-메틸피롤리돈인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체성 분산제가 폴리(비닐피롤리돈)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 니더가 동방향-회전식 (corotating) 또는 이방향-회전식 (counterrotating) 2 축 압출기 및 고정자에 들어맞는 티스 (teeth) 와 상호작용하는데 있어 적절한 날개가 설치된 회전자를 포함하는 코-니더로부터 선택되는 컴파운딩 장치인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 마스터배치로부터 출발하여 과립을 형성하는 단계가 추가로 단계 (ii) 와 (iii) 사이에 포함되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (iii) 이 니더에서 실시되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (iii) 에서의 회석 정도가 2:1 내지 10:1, 바람직하게는 3:1 내지 5:1 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

100 s^{-1} 의 그라디언트 (gradient) 에서 측정시, 200 내지 1000 mPa.s, 바람직하게는 400 내지 600 mPa.s 의 점도를 갖는 것을 특징으로 하는, 제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 따라 얻어지는 페이스트성 조성물.

청구항 12

전도성 박막, 전도성 잉크 또는 전도성 코팅의 제조에서, 특히 Li-이온 배터리 또는 슈퍼캐패시터 (supercapacitor) 의 전극의 제작에서, 또는 전도성 복합재의 제조에서의, 제 11 항에 기재된 페이스트성 조성물의 용도.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소계 전도성 충전제, 하나 이상의 중합체성 바인더, 하나 이상의 용매 및 상기 바인더와 구별되는 하나 이상의 중합체성 분산제를 포함하는 페이스트성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 또한, 이렇게 수득될 수 있는 페이스트 및 그의 특히 Li-이온 배터리 및 슈퍼캐패시터 (supercapacitor) 의 전극 제조에서의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] Li-이온 배터리는 구리로 된 집전체에 결합된 적어도 하나의 음극 또는 애노드, 알루미늄으로 된 집전체에 결합된 양극 또는 캐소드, 세퍼레이터 또는 전해질을 포함한다. 전해질은 리튬염, 일반적으로 이온의 수송 및 해리를 최적화하기 위해 선택되는 유기 카르보네이트의 혼합물인 용매와 혼합된 리튬 헥사플루오로포스페이트로 이루어진다. 높은 유전 상수는 이온 해리 및 그에 따른 일정 부피에서 이용가능한 이온의 수를 증진시키고, 한편 낮은 점도는 다른 파라미터 중에서도 전기화학 시스템의 충전 및 방전 속도에서 중요한 역할을 하는 이온 분산을 증진시킨다.

[0003] 이에 대해 전극은 일반적으로 하기로 이루어지는 복합재가 증착되어 있는 하나 이상의 집전체를 포함한다: 리튬과 관련하여 전기화학적 활성을 발휘하기 때문에 "활" 물질, 바인더로서 작용하고 양극에서는 일반적으로 비닐

리텐 플루오라이드 공중합체인 중합체 및 음극에서는 카르복시메틸셀룰로오스 유형 또는 스티렌-부타디엔 라텍스 유형의 수계 바인더, 및 일반적으로 카본 블랙 Super P 또는 아세틸렌 블랙인 전자를 전도하는 첨가제, 및 임의적으로는 계면활성제.

- [0004] 충전 과정에서, 리튬은 음극 (애노드) 활물질에 삽입되고, 용매 중의 그 농도는 동량의 양극 (캐소드) 활물질의 추출에 의해 일정하게 유지된다. 음극으로의 삽입은 리튬 감소로 나타나며, 따라서 외부 회로를 통해 전자를 양극으로부터 유래하는 이 전극에 제공할 필요가 있다. 방전 과정에서는, 역 반응이 일어난다.
- [0005] 이전 연구에서 카본 블랙 또는 아세틸렌 블랙을 탄소 나노튜브 (CNT) 로 대체하거나, 또한 CNT 를 이러한 전도성 첨가제에 첨가함으로써 하기 많은 장점을 나타낸다는 것이 입증되었다: 전기 전도성의 증가, 활물질의 입자 주위에서의 더욱 양호한 혼입, 양호한 고유한 기계적 특성, 전극체 내에서 및 금속 집전체와 활물질 사이에서 더 우수하게 연결되는 전기적 네트워크를 형성하는 능력, 전극 복합체 사이클링시 양호한 용량 유지 등.
- [0006] 그럼에도 전극을 구성하는 물질의 제형에 CNT 를 도입하는 것은 여전히 극복해야 할 일부 단점을 나타낸다.
- [0007] 즉, CNT 의 분산이 직접적으로 액체 제형에서 (특히 유기 용매 베이스에서) 수행되는 경우, 분산액은 점성이 강하며 이러한 분산액은 안정성이 낮다. 이러한 단점을 극복하기 위해, 비드 믹서, 그라인더 및 고전단 믹서가 사용된다. 그러나, 액체 제형에 도입될 수 있는 CNT 의 함량은 1-2 % 로 제한된 채로 남아 있다. 이러한 곤란성은 이의 고도로 엮힌 구조로 인한 CNT 의 집합으로 인해 전극을 구성하는 물질 제형의 CNT 를 실용함에 있어 제약이 된다.
- [0008] 또한, 독성의 관점에서, CNT 는 일반적으로 그 평균 크기가 수십 미크론 정도인 응집된 분말 입자의 형태로 제공된다. 치수, 형상 및 물성의 차이는 CNT 분말의 독성이 아직 충분하게 알려지지 않음을 의미한다. 다른 탄소계 전도성 충전제, 예컨대 카본 블랙 또는 카본 나노섬유의 경우에도 그러하다. 따라서, 보다 용이하게 취급될 수 있는 형태의 탄소계 전도성 충전제를 이용하여 작업할 수 있는 것이 바람직할 것이다.
- [0009] 이와 관련하여, 문헌 US 2004/0160156 은 CNT, 및 전극 활물질의 현탁액이 첨가되는 바인더로서 작용하는 수지로 이루어지는 과립 형태의 마스터배치로부터 배터리용 전극을 제조하는 방법을 기술하고 있다.
- [0010] 이 문헌에서, CNT 는 수지 100 중량부 당 5 내지 20 중량부의 범위의 비율로 존재하기 때문에 수지는 마스터배치 내에서 다량으로 존재한다. 이러한 높은 바인더 함량은 제형 제약을 야기하지 않으면서, 특히 이러한 조성물에 사용되는 바인더의 선택을 제한하지 않으면서 예정된 조성물의 "범용적" 마스터배치를 사용하기 원하는 전극 재료의 제조자에게 있어서는 문제가 된다. 또한, 전기 전도성 잉크의 제형에 다량의 바인더가 존재하게 되면, 사용될 수 있는 전극 활물질의 비율 및 그에 따른 배터리의 전체 용량이 저하하게 된다.
- [0011] 이러한 문제를 극복하기 위해, 상기 출원인 회사는 하기를 포함하는 응집된 고체 형태의 마스터배치를 제공하였다: 15 내지 40 중량% 의 CNT, 하나 이상의 용매 및 1 내지 40 중량% 의 하나 이상의 중합체성 바인더 (WO 2011/117530). 또한, 문헌 EP 2 081 244 호에는 전극 활물질의 층에 대해 분사시킬 목적의 CNT, 용매 및 바인더를 기재로 하는 분산 액체를 기술하고 있다.
- [0012] 그러나, 출원인 회사에게는 이들 문헌에 제시된 방안이 이들 조성물 내 CNT 집합체의 지속을 항상 막을 수 있는 것이 아니어서, CNT 부분이 이들 조성물로부터 수득된 전극의 전기적 전도성을 개선시키는데 최적으로 사용되지 않는다는 면에서 여전히 결함이 있다는 것이 자명하다.
- [0013] 이를 대해, 문헌 US 2011/171364 에는 전기 전도성 잉크 제형 중의 바인더 양을 저감시키는 또다른 방안이 제안되어 있다. 여기에는 분산제, 예컨대 폴리(비닐피롤리돈) 또는 PVP 와, 수성 또는 유기 용매와, 및 선택적으로는 바인더 (선택적으로 존재함) 와 혼합된 CNT 응집체를 기재로 하는 페이스트가 기술되어 있다. 이러한 페이스트의 제조 방법은, 결정적인 것으로서 제시되는, 유동층 내 탄화수소의 촉매 분해 공정에 따라 제조된 대략 100 μm 의 평균 직경을 갖는 얽혀있는 덩어리 CNT 의 분쇄 (또는 초음파 처리) 단계를 포함한다. 이 단계에 의해, 적어도 한 방향에서 10 μm 미만의 크기를 갖는, 즉, Hegman 스케일로 7 초과와 분산도를 갖는 CNT 응집체를 수득하는 것이 가능하다. CNT 와 분산제, 용매 및 선택적인 바인더와의 혼합 전 또는 후에 분쇄를 실시할 수 있다. 이러한 유형의 페이스트는 특히 상품명 LB[®] 100 으로 C Nano 에서 시판되고 있다.
- [0014] 이 문헌에 제시된 방안은, 바람직하게는 미분쇄 (pulverization) - 이는 환경 오염의 위험, 심지어 건강상 위험을 나타낼 수 있음 - 에 의한 분쇄 단계를 포함하는 제조 방법을 이용한다는 결점을 나타낸다. 또한, 수득된 페이스트는 5000 cPs 이상의 점도를 가져, 일부 경우 분산이 어려워질 수 있다.

[0015] 문헌 US 2011/0171371 에는 탄소 나노튜브를 기재로 하는 조성물을 포함하는 Li-이온 배터리 전극의 제조가 기재되어 있다. 전극의 성능은 전극 활물질의 함량을 증가시키는 반면 조성물에 존재하는 바인더의 함량을 감소시킴으로써 향상된다. 이를 위해, 바인더의 함량이 낮은 조성물 중의 탄소 나노튜브의 분산을 용이하게 하도록, 이 문헌에서는 특히 제트 밀을 이용하여 CNT 응집체의 크기를 줄이는 것을 권장하고 있다.

[0016] 실시가 간단하고 US 2011/171364 에 기재된 방법보다 더 환경 친화적인, 탄소계 전도성 충전제, 특히 CNT 를 기재로 하는 페이스트의 제조 방법을 이용할 수 있는 것이 요망되고 있다. 또한, 분산이 효과적으로 안정적으로 이루어지며, 즉 시간 경과에 따라 용매와 페이스트 고체 부분 사이의 상 분리가 일어나지 않고, 페이스트가 또한 사용된 믹서 및 이용된 혼합 조건에 관계없이 여러 용매 및 중합체 매트릭스에 용이하게 분산될 수 있도록 충분히 낮은 점도를 나타내는, 상기와 같은 충전제를 기재로 하는 페이스트를 이용할 수 있는 요구가 존재한다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명에 따르면, 탄소계 전도성 충전제, 용매 및 바인더를 포함하는 조성물을 제조하는 혼련 장치를 사용하고, 이 조성물 중에 분산제, 예컨대 PVP 를 사용함으로써 상기 요구가 충족된다.

[0018] 본 발명은 구체적으로, 제 1 양태에 따르면, 하기를 포함하는, 탄소계 전도성 충전제를 기재로 하는 페이스트성 조성물의 제조 방법에 관한 것이다:

[0019] (i) 탄소계 전도성 충전제, 하나 이상의 중합체성 바인더, 하나 이상의 용매 및, 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(페닐아세틸렌), 폴리(메타-페닐렌 비닐리덴), 폴리피롤, 폴리(파라-페닐렌 벤조비스옥사졸), 폴리(비닐 알코올) 및 그 혼합물로부터 선택되는, 상기 바인더와는 구별되는 하나 이상의 중합체성 분산제를 니더에 도입한 후 혼련하여, 중량 비율로 15% 내지 40% 의 탄소계 전도성 충전제 및 20% 내지 85% 의 용매를 포함하고 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 바인더의 중량비가 0.04 내지 0.4 이고, 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 분산제의 중량비가 0.1 내지 1 (상하한 포함) 인 마스터배치를 형성하는 것;

[0020] (ii) 상기 고체 형태의 마스터배치의 압출;

[0021] (iii) 단계 (i) 과 동일 또는 상이한 용매에 상기 마스터배치를 희석하여 페이스트성 조성물을 수득하는 것.

[0022] 본 발명은 또한, 제 2 양태에 따르면, 이 방법에 따라 수득될 수 있는 페이스트성 조성물에 관한 것이다.

[0023] 또한, 제 3 양태에 따르면, 전도성 박막, 전도성 잉크 또는 전도성 코팅의 제조에서, 특히 Li-이온 배터리 또는 슈퍼캐패시터용 전극의 제조에서, 또는 전도성 복합체의 제조에서의, 상기 페이스트성 조성물의 용도에 관한 것이다.

[0024] 본 발명에 따른 방법에 의하면, 탄소계 전도성 충전제를 (특히 비드 밑에서 또는 미분쇄에 의해) 분쇄하는 것, 이들을 초음파 처리 또는 회전자-고정자 (rotor-stator) 계를 통과시키는 것을 포함하는 단계에 의지하지 않고 또한 계면활성제를 이용하지 않는 일 없이, 탄소계 전도성 충전제를, 특히 전극의 제조에 적합한, 용매 및 바인더를 포함하는 매질 중에 효과적으로 분산시킴으로써 액상 적용에 있어 용이하게 취급할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명에 따른 제 1 단계에 사용된 구성성분을 이하에 보다 상세하게 설명한다.

[0026] 탄소계 전도성 충전제

[0027] 이 설명에 이어서, 단순히 하기 위해, 용어 "탄소계 전도성 충전제" 란 탄소 나노튜브 및 나노섬유 및 카본 블랙, 및 그라펜, 또는 이들의 모든 비율의 혼합물로 형성된 군으로부터 하나 이상의 성분을 포함하는 충전제를 말한다.

[0028] 탄소 나노튜브는 단일벽, 이중벽 또는 다중벽 유형의 것일 수 있다. 이중벽 나노튜브는 특히 Flahaut 등에 의한 [Chem. Com. (2003), 1442] 에 의해 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 이에 대해 다중벽 나노튜브는 문헌 WO 03/02456 에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다. 본 발명에 따르면, 특히 출원인 회사의 출원 EP 1 980 530 에 기재된 바와 같이, 탄소 공급원 (바람직하게는 식물 기원) 의 촉매 분해에 의해, 화학적 증착 (또는 CVD) 공정에 따라 수득된 다중벽 탄소 나노튜브가 바람직하다.

- [0029] 나노튜브는 통상 0.1 내지 100 nm, 바람직하게는 0.4 내지 50 nm, 보다 더 1 내지 30 nm, 심지어 10 내지 15 nm 범위의 평균 직경, 및 유리하게는 0.1 내지 10 μm 의 길이를 갖는다. 이의 길이/직경 비는 바람직하게는 10 초과, 대개 100 초과이다. 이의 비표면적은 예를 들어 100 내지 300 m^2/g , 유리하게는 200 내지 300 m^2/g 이고, 이의 부피 밀도는 특히 0.05 내지 0.5 g/cm^3 , 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.2 g/cm^3 이다. 다중벽 나노튜브는 예를 들어 5 내지 15 개의 시트 (또는 벽), 보다 바람직하게는 7 내지 10 개의 시트를 포함할 수 있다. 이러한 나노튜브는 처리되거나 처리되지 않을 수 있다.
- [0030] 미가공 탄소나노튜브의 예는 특히 상표명 Graphistrength[®] C100 으로 Arkema 사에서 시판되고 있다.
- [0031] 이러한 나노튜브는 본 발명에 따른 방법에서 사용되기 이전에 정제 및/또는 처리 (예를 들어 산화) 및/또는 관능화될 수 있다.
- [0032] 나노튜브는 제조 방법에서 유래된 철과 같이 남아 있을 가능성이 있는 무기 또는 금속성 불순물을 없애기 위해 황산 용액을 이용하여 세정함으로써 정제할 수 있다. 나노튜브 대 황산의 중량비는 특히 1:2 와 1:3 사이일 수 있다. 정제 작업은 또한 90 $^{\circ}\text{C}$ 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 범위의 온도에서, 예를 들어 5 내지 10 시간 동안 수행될 수 있다. 상기 작업 이후, 정제된 나노튜브를 물로 행구고 건조하는 단계가 뒤따르는 것이 유리할 수 있다. 대안으로는, 나노튜브를 고온, 전형적으로 1000 $^{\circ}\text{C}$ 초과에서 열 처리함으로써 정제할 수 있다.
- [0033] 나노튜브의 산화는 이를 NaOCl 0.5 내지 15 중량%, 바람직하게는 NaOCl 1 내지 10 중량% 를 함유하는 차아염소산나트륨 용액과, 예를 들어 1:0.1 내지 1:1 범위의 나노튜브 대 차아염소산 중량비로 접촉시킴으로써 실시하는 것이 유리하다. 산화는 60 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 온도, 바람직하게는 실온에서 수분 내지 24 시간 범위의 시간 동안 실시하는 것이 유리하다. 상기 산화 작업 이후, 산화된 나노튜브를 여과 및/또는 원심분리, 세정 및 건조하는 단계가 뒤따르는 것이 유리할 수 있다.
- [0034] 나노튜브의 관능화는 반응성 단위, 예컨대 비닐 단량체를 나노튜브의 표면에 그래프팅시킴으로써 실시될 수 있다. 나노튜브의 구성 재료는, 이의 표면으로부터 산소-포함 기들을 제거하도록 하기 위해, 산소가 없는 무수 매질에서 900 $^{\circ}\text{C}$ 초과와 열 처리를 실시한 후 라디칼 중합 개시제로서 사용된다. 따라서 특히 PVDF 중의 분산을 촉진하기 위하여 탄소 나노튜브의 표면에서 메틸 메타크릴레이트 또는 히드록시에틸 메타크릴레이트를 중합하는 것이 가능하다.
- [0035] 본 발명에서 미가공의, 즉 산화되거나 정제되거나 관능화되지 않고, 어떠한 다른 화학적 및/또는 열 처리가 실시되지 않은 나노튜브가 사용될 수 있다. 대안으로는, 정제된 나노튜브, 특히 고온 열 처리에 의해 정제된 것을 사용할 수 있다. 더욱이, 탄소 나노튜브는 분쇄되지 않는 것이 바람직하다.
- [0036] 탄소 나노섬유는, 탄소 나노튜브와 마찬가지로, 500 $^{\circ}\text{C}$ 내지 1200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수소의 존재 하에 전이 금속 (Fe, Ni, Co, Cu) 을 포함하는 촉매 상에서 분해되는 탄소계 공급원으로부터 출발하여 화학적 증착 (또는 CVD) 에 의해 제조된 나노필라멘트이다. 그러나, 이들 두 탄소계 충전제는 그 구조 면에서 상이하다 (*I. Martin-Gullon et al., Carbon 44 (2006), 1572-1580*). 이는 탄소 나노튜브가 섬유의 축 주위에서 동심적으로 권취된 하나 이상의 그래펜 층으로 구성되어 직경 10 내지 100 nm 의 원통형을 형성하고 있기 때문이다. 반면, 탄소 나노섬유는 대략 체계화된 그래파이트 영역 (또는 터보스트라틱 (turbostratic) 스택) 으로 구성되어 있고, 그 평면이 섬유의 축에 대해 다양한 각도로 기울어져 있다. 이들 스택은 통상 100 nm 내지 500 nm 범위, 실제로는 그 이상의 직경을 갖는 구조를 형성하기 위해 스택된 소판형 (platelet), 어골형 (fishbone) 또는 접시형을 취할 수 있다. 또한, 카본 블랙은 산업적으로 중질의 석유 제품의 불완전 연소에 의해 제조된 콜로이드성 탄소계 물질로서, 이는 그 치수가 통상 10 내지 1000 nm 인 탄소 구체 또는 이들 구체의 집합체 형태로 제공된다.
- [0037] 직경이 100 내지 200 nm, 예컨대 대략 150 nm (Showa Denko 의 VGCF[®]) 이고, 유리하게는 길이가 100 내지 200 μm 인 탄소 나노섬유를 이용하는 것이 바람직하다.
- [0038] 용어 "그래펜" 은 편평한, 고립된 및 별개의 그래파이트 시트를 말할 뿐 아니라, 또한, 확대하면, 1 내지 수십 개의 시트를 포함하고 편평하거나 다소 물결모양의 구조를 나타내는 집합체를 말한다. 이러한 정의는 따라서 FLG (Few Layer Graphene) NGP (Nanosized Graphene Plate), CNS (Carbon NanoSheet) 또는 GNR (Graphene NanoRibbon) 을 포함한다. 한편, 하나 이상의 그래펜 시트를 공동축으로 권취하여 이들 시트를 터보스트라틱 스택킹하여 각각 이루어진 탄소 나노튜브 및 나노섬유는 제외한다.

- [0039] 더욱이, 본 발명에 따라 사용된 그래펜은 화학적 산화 또는 관능화의 추가 단계를 실시하지 않는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명에 따라 사용된 그래펜은 화학적 증착 또는 CVD, 바람직하게는 혼합 산화물을 기재로 하는 촉매 분말을 이용하는 방법에 따라 수득되는 것이 유리하다. 이는 특징적으로 50 nm 미만, 바람직하게는 15 nm 미만, 보다 바람직하게는 5 nm 미만의 두께 및 마이크론 미만, 바람직하게는 10 nm 내지 1000 nm 미만, 보다 바람직하게는 50 내지 600 nm, 심지어 100 내지 400 nm 의 측방향 치수를 갖는 입자 형태로 제공된다. 이들 입자는 각각 통상 1 내지 50 개의 시트, 바람직하게는 1 내지 20 개의 시트, 보다 바람직하게는 1 내지 10 개의 시트, 심지어는 1 내지 5 개의 시트를 포함하여, 예컨대 이는 초음파에 의한 처리시 독립적인 시트의 형태로 서로 분리될 수 있다.
- [0041] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 탄소계 전도성 충전제는 탄소 나노튜브, 바람직하게는 화학적 증착법에 따라 수득된 다중벽 나노튜브, 및 임의적으로는 탄소 나노섬유 및/또는 카본 블랙 및/또는 그래펜을 포함한다.
- [0042] 탄소계 전도성 충전제는 마스터배치의 중량에 대해 15 내지 40 중량%, 바람직하게는 20 내지 35 중량% 에 해당한다.
- [0043] 중합체성 바인더
- [0044] 본 발명에서 사용된 중합체성 바인더는 유리하게는 다당류, 개질된 다당류, 폴리에테르, 폴리에스테르, 아크릴 중합체, 폴리카르보네이트, 폴리이민, 폴리아미드, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 폴리에폭시드, 폴리포스파젠, 폴리술폰, 할로겐화된 중합체, 천연 고무, 관능화되거나 비관능화된 엘라스토머, 특히 스티렌, 부타디엔 및/또는 이소프렌을 기재로 하는 엘라스토머, 및 이의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다. 이러한 중합체성 바인더는 고체 형태로 또는 용액 또는 분산액 (라텍스 유형) 의 형태로 또는 또한 초임계 용액의 형태로 사용될 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 전극의 제조에서의 사용을 위해, 중합체성 바인더는 할로겐화된 중합체로 이루어진 군으로부터, 더욱 바람직하게는 특히 하기와 같이 한정된 플루오로중합체로부터 선택된다:
- [0046] (i) 하나 이상의 화학식 (I) 의 단량체 50 몰% 이상을 포함하는 것:
- [0047] $CFX_1=CX_2X_3$ (I)
- [0048] (식 중, X_1 , X_2 및 X_3 은 독립적으로 수소 또는 할로젠 (특히 불소 또는 염소) 원자를 나타냄), 예컨대 바람직하게는 α 형태인 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF), 폴리(트리플루오로에틸렌) (PVF3), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 또는 트리플루오로에틸렌 (VF3) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 중 하나와의 공중합체, 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 공중합체, 또는 에틸렌과 플루오로에틸렌/프로필렌 (FEP) 또는 테트라플루오로에틸렌 (TFE) 또는 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE) 중 하나와의 공중합체;
- [0049] (ii) 하나 이상의 화학식 (II) 의 단량체 50 몰% 이상을 포함하는 것:
- [0050] $R-O-CH-CH_2$ (II)
- [0051] (식 중, R 은 과할로겐화된 (특히 과불소화된) 알킬 라디칼을 나타냄), 예컨대 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 (PPVE), 퍼플루오로에틸 비닐 에테르 (PEVE) 및 에틸렌과 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 (PMVE) 와의 공중합체,
- [0052] 바람직하게는 PVDF.
- [0053] 수성 매질 중의 제형에 혼입되기 위한 경우, 본 발명에 따른 마스터배치는 유리하게는, 바인더로서, 하나 이상의 개질된 다당류, 예컨대 개질된 셀룰로오스, 특히 카르복시메틸셀룰로오스를 포함한다. 이러한 개질된 다당류는 수용액의 형태 또는 고체 형태 또는 또한 분산액의 형태로 제공될 수 있다.
- [0054] 중합체성 바인더는 마스터배치의 중량에 대해 1 내지 15 중량%, 바람직하게는 2 내지 10 중량% 에 해당할 수 있다. 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 바인더의 중량비는 0.04 내지 0.4 이며, 또한 0.05 내지 0.12 인 것이 바람직하다 (상하한 포함).
- [0055] 중합체성 분산제
- [0056] 본 발명에 따라 제조된 마스터배치에 사용되는 중합체성 분산제는 폴리(비닐피롤리돈) 또는 PVP, 폴리(페닐아세

틸렌) 또는 PAA, 폴리(메타-페닐렌 비닐리덴) 또는 PmPV, 폴리피롤 또는 PPy, 폴리(파라-페닐렌 벤조비스옥사졸) 또는 PBO, 폴리(비닐 알코올) 또는 PVA, 및 그 혼합물로부터 선택된 중합체이다. PVP 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0057] 중합체성 분산제는 마스터배치의 중량에 대해 1 내지 40 중량%, 바람직하게는 2 내지 10 중량% 에 해당할 수 있다. 탄소계 전도성 충전제에 대한 중합체성 분산제의 중량비는 0.1 내지 1 (상하한 포함) 이며, 0.25 내지 0.8 (상하한 포함) 인 것이 한층 더 바람직하다.

[0058] 용매

[0059] 단계 (i) 및 단계 (iii) 에 사용된 용매는 유기 용매 또는 물 또는 그의 모든 비율의 혼합물로부터 선택될 수 있다. 유기 용매 중에서도, N-메틸피롤리돈 (NMP), 디메틸 술폭시드 (DMSO), 디메틸포름아미드 (DMF), 케톤, 아세테이트, 푸란, 알킬 카르보네이트, 알코올 및 이의 혼합물을 언급할 수 있다. 본 발명에서의 사용을 위해서는 NMP, DMSO 및 DMF 가 바람직하고, NMP 가 특히 바람직하다.

[0060] 마스터배치에 존재하는 용매의 양은 마스터배치의 총 중량에 대해 20 내지 85 중량%, 보다 바람직하게는 50 내지 75 중량%, 더욱더 60 내지 75 중량% 이다 (상하한 포함).

[0061] 물론, 상기 기재한 각종 구성성분의 비율의 선택시, 마스터배치의 전체 구성성분이 100 중량% 에 해당하도록 하는 것에 유의한다.

[0062] 본 발명에 따른 방법의 첫번째 단계에서, 탄소계 전도성 충전제, 중합체성 바인더, 중합체성 분산제 및 용매를 도입한 후 니더에서 혼련시킨다.

[0063] 니더로서는, 컴파운딩 장치를 사용하는 것이 바람직하다. 컴파운딩 장치는 당업자에게 익히 공지되어 있으며, 일반적으로 공급 수단, 특히 미분쇄 물질을 위한 하나 이상의 호퍼 및/또는 액체 물질을 위한 하나 이상의 주입 펌프; 고전단 혼련 수단, 예컨대 동방향-회전식 또는 이방향(counter)-회전식 2 축 압출기 또는 코-니더 (통상 가열된 통 (관) 에 위치한 엔드리스 스크류를 포함함); 빠져나오는 물질에 그 형상을 부여하는 출구 헤드; 및 공기 중의 또는 물 순환을 이용한 물질의 냉각 수단을 포함한다. 상기 물질은 통상 장치에서 연속적으로 빠져나오는 막대 형태를 취하여, 그 막대를 절단하거나 과립으로 성형할 수 있다. 한편, 원하는 형태의 다이를 출구 다이에 부착시킴으로써 다른 형태를 수득할 수 있다.

[0064] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 코-니더의 예로는 Buss® AG 사에서 시판하는 Buss® MDK 46 코-니더 및 Buss® MKS 또는 MX 시리즈의 것이 있으며, 이들 모두는 임의로 여러 부분으로 만들어진 가열된 통에 위치한 날개가 설치된 스크류 샤프트로 구성되며, 그 내부 벽에는 혼련한 물질을 전단시키기 위해 날개와 상호작용하기에 적절한 니딩 티스 (kneading teeth) 가 설치되어 있다. 샤프트는 모터에 의해 회전 구동되어 축방향으로 진동 운동이 이루어진다. 이러한 코-니더는, 예를 들어 압출 스크류 및 과립화 장치로 구성될 수 있는, 출구 오리피스에 부착된 과립 제조 시스템이 구비될 수 있다.

[0065] 본 발명에 따라 사용될 수 있는 코-니더는 바람직하게는 7 내지 22, 예를 들어 10 내지 20 범위, 유리하게는 11의 L/D 스크류 비를 갖고, 한편 동방향-회전식 압출기는 유리하게는 15 내지 56, 예를 들어 20 내지 50 범위의 L/D 비를 가진다.

[0066] 단계 (i) 의 바람직한 구현예는 동방향-회전식 또는 이방향-회전식 2 축 압출기를 이용하거나, 보다 바람직하게는 고정자에 들어맞는 티스와 상호작용하는데 있어 적절한 날개가 구비된 회전자를 포함하는 코-니더 (특히 Buss® 타입) 를 이용하여 혼합물의 혼련을 실시하는 것으로 이루어지며, 상기 코-니더는 압출 스크류 및 과립화기가 구비된 것이 유리하다. 혼련은 20 °C 내지 90 °C, 바람직하게는 60 °C 내지 80 °C (상하한 포함) 의 온도에서 실시될 수 있다.

[0067] 마스터배치의 구성성분은 니더에 따로따로 도입되거나 적어도 이들 두 구성성분의 프리믹스 (premix) 형태로 도입될 수 있다. 특히, 바인딩 중합체의 분말을 니더 도입 전 용매에 예비용해할 수 있다. 대안으로는, 탄소계 전도성 충전제, 중합체성 바인더 및 중합체성 분산제를 따로따로 또는 프리믹스 형태로 코-니더의 공급 호퍼에 도입할 수 있으며, 한편 용매는 코-니더의 제 1 구역에 액체 형태로 주입된다.

[0068] 상기 단계가 완결되면, 마스터배치를 고체 형태로 압출시킨 후, 임의적으로는 특히 과립 형태로 절단한다. 마스터배치로부터 출발하여 과립을 형성하는 단계는 따라서 본 발명에 따른 방법의 단계 (ii) 와 (iii) 사이에 제공될 수 있다.

- [0069] 후속하여, 마스터배치를 페이스트성 조성물을 수득하기 위한 단계 (i) 과 동일 또는 상이한 용매에 희석한다. 이 단계 (iii) 은 바람직하게는 니더에서, 예컨대 단계 (i) 에 사용된 니더에서, 또는 대안으로는, 또다른 혼합 장치, 예컨대 탈응집기 (deflocculator) 에서 실시할 수 있다. 단계 (iii) 의 희석 정도, 즉 용매 대 마스터배치의 중량비는, 2:1 내지 10:1, 바람직하게는 3:1 내지 5:1 일 수 있다.
- [0070] 상기 방법은 원하는 페이스트성 조성물의 제조에 부정적인 영향을 미치지 않는 한, 다른 예비 단계, 중간 단계 또는 후속 단계를 포함할 수 있는 것이 명백히 이해된다. 특히 하나 이상의 유기 또는 무기 첨가제를 첨가하는 단계를 하나 이상 포함할 수 있다. 한편, 상기 방법은 탄소계 전도성 충전제를 분쇄하고, 탄소계 전도성 충전제를 조음과처리하거나 회전자-고정자 장치에 통과시키고/시킴거나 계면활성제(들)을 첨가하는 어떠한 단계도 포함하지 않는 것이 바람직하다.
- [0071] 이와 같이 수득된 페이스트성 조성물은 원하는 적용에 따라 액체 농도 내지 타르 유형의 페이스트 농도 범위의 다소 높은 점도를 나타낸다. 따라서, 이는, 하기 프로토콜에 따라, VISCO-ROM Soft Lamy 수집 소프트웨어에 의해 제어되며 DIN22 측정 시스템이 설치된 Rheomat RM100 모델 Lamy 점도계를 이용하여 측정시 200 내지 1000 mPa.s, 예컨대 대략 400 내지 600 mPa.s 일 수 있다: 20 ml 의 페이스트를 측정 실린더에 도입하고, 이후 장치 상의 회전자에 의해 집합시킨다. 이후, 그라디언트 (gradient) 가 온도 23 °C 에서 1.2 내지 1032 s⁻¹ 로 다양하게 점도 곡선을 플롯팅한 후, 100 s⁻¹ 의 그라디언트에 해당하는 점도를 읽는다 (도 1 참조).
- [0072] 상기 페이스트성 조성물은 상온에서 영률을 측정하는 것이 가능하지 않고 그 연화점이 상온 미만인 한 고체와 상이하다.
- [0073] 본 발명에 따라 수득된 페이스트성 조성물은 탄소계 전도성 충전제를 0.5 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 내지 15 중량%, 더욱더 4 내지 7 중량% 를 포함하는 것이 유리하다.
- [0074] 여러 적용에 있어서 그 자체로 또는 용매에 희석한 후, 예컨대 단계 (i) 및/또는 (iii) 에 이용되는 것으로 사용될 수 있다. 이러한 페이스트는 특히 전도성 박막, 전도성 잉크 또는 전도성 코팅의 제조시, 특히 Li-이온 배터리 또는 슈퍼캐패시터의 전극 제작시에; 또는 예컨대 폴리우레탄계 중합체 매트릭스에 도입함으로써 전도성 복합재의 제조시에; 또는 또한 페인트, 윤활제 또는 텍스타일의 제작시에 사용될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 페이스트성 조성물로부터 전극을 제조하는 방법은 하기 단계들을 포함할 수 있다:
- [0076] a) 하나 이상의 제 1 용매에 하나 이상의 제 1 중합체성 바인더를 용해시킴으로써 용액을 제조;
- [0077] b) 임의적으로는, 상기 용액에 전극 활물질을 첨가;
- [0078] c) 단계 b)로부터 수득된 생성물을 제 2 중합체성 바인더, 제 2 용매 및 임의적으로는 제 3 용매를 포함하며 임의적으로는 희석 용매에 희석시킨 본 발명에 따른 페이스트성 조성물과 혼합하여 코팅 조성물을 형성;
- [0079] d) 임의적으로는, 단계 c) 의 생성물에 전극 활물질을 첨가;
- [0080] e) 기판 상에 상기 코팅 조성물을 퇴적시켜 필름을 형성;
- [0081] f) 상기 필름을 건조,
- [0082] 이때 단계 (b) 및 (d) 중 적어도 하나가 포함됨.
- [0083] 상기 방법에서, 제 2 용매란 마스터배치의 제작시 사용된 것을 말하고, 제 3 용매란 마스터배치에서 출발하여 페이스트성 조성물을 제작하는데 사용된 용매를 말한다. 제 1, 제 2 및 제 3 용매, 및 또한 희석 용매는 서로 동일 또는 상이할 수 있으며, 전술한 목록에서 선택될 수 있는 것으로 이해된다. 이들은 모두 동일한 것이 바람직하다. 마찬가지로, 제 1 바인더는 제 2 바인더와 동일하거나 상이할 수 있다. 또한 이들은 동일한 것이 바람직하다.
- [0084] 상기 방법에서, 단계 (a) 의 실행을 위해서는 "응집기" 유형의 교반기가 바람직하다. 단계 (b) 및 (d) 에서, 전극 활물질을 각각 단계 (a) 또는 (c) 로부터 생성된 혼합물 중에 분말 형태로 교반 하에 분산시킬 수 있다.
- [0085] 상기 전극 활물질은 하기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:
- [0086] i) LiM₂O₄ (여기서 M 은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo 로 형성된 군으로

부터 선택된 금속 원자들 중 하나 이상을 포함하는 금속 원자를 나타냄) 유형의 스피넬 구조를 갖는 전이 금속 산화물로서, 상기 산화물이 바람직하게는 Mn 및/또는 Ni 원자 중 하나 이상을 포함하는 것;

[0087] ii) LiMO_2 (여기서, M 은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo 로 형성된 군으로부터 선택된 금속 원자들 중 하나 이상을 포함하는 금속 원자를 나타냄) 유형의 라멜라 구조를 갖는 전이 금속 산화물로서, 상기 산화물이 바람직하게는 Mn, Co 및 Ni 로 형성된 군으로부터 선택된 원자 중 하나 이상을 포함하는 것;

[0088] iii) $\text{LiM}_y(\text{XO}_2)_n$ 유형의 다가음이온 체계를 갖는 산화물로서, 여기서:

[0089] o M 은 Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo 로 형성된 군으로부터 선택된 금속 원자들 중 하나 이상을 포함하는 금속 원자를 나타내고,

[0090] o X 는 P, Si, Ge, S 및 As 로 형성된 군으로부터 선택된 원자 중 하나를 나타내며,

[0091] 바람직하게는 LiFePO_4 ,

[0092] iv) 바나듐계 산화물,

[0093] v) 흑연,

[0094] vi) 티타네이트.

[0095] 전극 활물질 i) 내지 iv) 는 캐소드의 제조에 보다 적합하며 본 발명에 따라서 바람직하고, 한편 전극 활물질 v) 및 vi) 는 애노드의 제조에 보다 적합하다.

[0096] 제 1 바인더의 분산물을 단계 (c) 에서 본 발명에 따른 페이스트성 조성물과 혼합한다. 이러한 혼합은 균일한 분산을 달성할 수 있는 한 임의의 기계적 수단을 이용하여 실시할 수 있다. 본 발명에 따르면 단계 c) 의 혼합은 "응집기" 유형의 믹서를 이용하여 실시하는 것이 바람직하다.

[0097] 단계 (e) 에서, 단계 (c) 또는 (d) 로부터 수득된 현탁물로부터 얻어진 필름을 임의의 종래 수단에 의해, 예컨대 추출에 의해, 테이프 캐스팅에 의해, 코팅에 의해 또는 분무 건조에 의해 기판 상에 퇴적시킬 수 있으며, 이후 건조 단계 (단계 (f)) 가 이어질 수 있다.

[0098] 기판은 특히 집전체일 수 있다. 이와 같이 전극이 얻어진다.

[0099] 상기 방법에 사용된 각종 화합물의 비율은 얻어진 필름이 유리하게 탄소계 전도성 충전제를 1 내지 2 중량% 포함하도록 조정된다.

[0100] 본 발명에 따른 방법으로 인해, 특히 탄소 나노튜브를 활물질 입자 주위에 메쉬를 형성하도록 분포시킬 수 있어, 전도성 첨가제와 또한 충/방전 단계시 체적 변화를 수용하기 위해 중요한 기계적 메인터넌스 양자의 역할을 할 수 있다. 한편으로는, 이들은 전자의 활물질 입자로의 이동을 제공하고, 다른 한편으로는, 그의 길이 및 유연성으로 인해, 체적 변화 결과 돌아다니는 활물질 입자들 간의 전기적 브릿지를 형성한다. 이들이 단독으로 사용되는 경우, 비교적 애스펙트비(aspect ratio) 가 낮은 통상적인 전도성 첨가제 (SP 카본, 아세틸렌 블랙 및 흑연) 는 집전체로부터의 전자의 수송 사이클시 메인터넌스를 제공하는데 있어 덜 효과적이다. 그 이유는, 이러한 유형의 전도성 첨가제를 사용하면, 전기적 경로가 알갱이들의 병렬배치에 의해 형성되고, 이들 간의 접촉이 활물질 입자의 부피 팽창의 결과 쉽게 파단되기 때문이다.

[0101] 이하 하기 실시예에 의해 본 발명을 설명하며, 이는 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니고, 본 발명의 범위는 청구범위에 의해 한정된다. 이들 실시예에서, 하기와 같은 첨부 도면을 참조한다:

[0102] - 도 1 은 본 발명에 따른 페이스트 점도의 전단에 따른 곡선을 예시하고,

[0103] - 도 2 는 LiFePO_4/C 입자 주위에, 본 발명에 따른 페이스트로부터 얻어진, CNT 의 분산을 나타내는 SEM 사진 (배율: 50 000 배) 이고,

[0104] - 도 3 은 LiFePO_4/C 입자 주위에, 분산제 없는 페이스트로부터 얻어진, CNT 의 분산을 나타내는 SEM 사진 (배율: 50 000 배) 이고,

[0105] - 도 4 는 본 발명에 따른 페이스트와 시판 페이스트 점도의 전단에 따른 곡선을 예시한다.

- [0106] 실시예
- [0107] **실시예 1: 본 발명에 따른 페이스트성 조성물의 제조**
- [0108] CNT (Graphistrength[®] C100, Arkema) 를, 회수 압출 스크류와 과립화 장치가 구비된 Buss[®] MDK 46 코-니더 (L/D = 11) 의 제 1 공급 호퍼에 도입하였다. 폴리(불화비닐리덴) (PVDF) (Kynar[®] HSV 900, Arkema) 및 폴리(비닐피롤리돈) (PVP) 을 분말 형태로 동일 호퍼에 측량해 넣었다. N-메틸피롤리돈 (NMP) 을 코-니더의 제 1 구역에 50 °C 의 액체 형태로 주입하였다. 코-니더 내부의 설정 온도 값 및 유량은 다음과 같았다: 1 구역: 80 °C, 2 구역: 80 °C, 스크류: 60 °C, 유량: 15 kg/h.
- [0109] 25% 중량% 의 CNT, 2 중량% 의 PVDF, 7 중량% 의 PVP 및 66 중량% 의 NMP 를 포함하는 고체 마스터배치를 코-니더의 출구에서 수득하였다.
- [0110] 다이 출구에서 건조 조건 하에 과립을 절단하였다.
- [0111] 20 중량% 의 과립에 대해 80 중량% 의 NMP 의 비율로 과립을 코-니더의 제 1 구역에 도입하고, 추가의 NMP 를 동일 구역에 주입하였다. 온도 프로파일 및 유량은 변경되지 않았다. 회수 압출기의 출구에서 균일한 페이스트가 얻어져 바로 금속 통에 수집하였다.
- [0112] 페이스트는 하기의 조성을 가진다: 5 중량% 의 CNT, 0.4 중량% 의 PVDF, 1.4 중량% 의 PVP 및 93.2 중량% 의 NMP.
- [0113] 2 개월 보관 후, 점도 변화나 상 분리 현상 (상청액 없음) 이 관찰되지 않았다.
- [0114] 이러한 페이스트의 탄소 나노튜브를 하기에 의해 관찰하였다:
- [0115] - 한편으로는, 페이스트의 회석 (10 배) 후 NMP 를 증발시킨 다음, 주사 전자 현미경 (SEM) 에 의해, 및
- [0116] - 다른 한편으로는, 페이스트를 강하게 회석 (100 000 배) 후, Malvern 입자 크기 측정기를 이용하여, 입자 크기 분석에 의해.
- [0117] 이러한 관찰 결과, 탄소 나노튜브는 잘 분산되어 있으며 0.2 내지 1 µm 의 길이를 갖는 개개의 나노튜브들이 혼합된 3 내지 10 µm 의 집합체를 형성했음을 알 수 있다.
- [0118] **실시예 2: 전극 제조에서의 페이스트성 조성물의 용도**
- [0119] 단계 a) 5 중량% 의 CNT, 1 중량% 의 PVP, 0.8 중량% 의 PVDF 및 93.2 중량% 의 NMP 를 함유한 것 이외에는, 실시예 1 에 기재된 바와 같은 페이스트성 조성물을 제조하였다. 상기 조성물 40 g 을 85.6 g 의 NMP 에 붓고, 1 시간 동안 850 rev/min 으로 직경 50 mm 의 탈응집 교반기를 이용하여 혼합한다. 얻어진 용액을 "CNT 프리믹스" 라고 하였다.
- [0120] 단계 b) NMP 중의 PVDF 의 12% 용액 (Kynar[®] HSV 900, Arkema) 을 4 시간 동안 50 °C 에서 응집기 유형의 교반기를 이용해 제조하였다.
- [0121] 단계 c) 30.9 g 의 PVDF 용액을 5 분 동안 1100 rev/min 으로 "CNT 프리믹스" 에 분산시켰다.
- [0122] 단계 d) 93.6 g 의 LiFePO₄/C (LFP) 분말 (2B 등급, Prayon) 을 1100 rev/min 으로 교반 속도를 유지하면서 이전 분산물 중에 서서히 분산시켰다. 매질의 점도 상승에 의해 후속하여 교반 속도를 1700 rev/min 으로 높일 수 있었다. 이 교반 속도를 1 시간 동안 유지하였다.
- [0123] 건조 기준으로 잉크의 조성은 다음과 같았다: 2 중량% 의 CNT; 4 중량% 의 PVDF, 0.4 중량% 의 PVP 및 93.6 중량% 의 LiFePO₄/C (NMP 용매 중의 고체 함량 40%).
- [0124] 단계 e) Sheen-타입 필름 애플리케이션 및 조절가능형 BYK-Gardner[®] 애플리케이션을 이용해 25 µm 알루미늄 박 상에 두께 200 µm 의 필름을 제조하였다.
- [0125] 단계 f) 단계 e) 중에 제조된 필름을 통풍 오븐에서 4 시간 동안 55 °C 에서 건조시킨 후, 200 bar 하에 압착하여 대략 60 µm 의 최종 활물질 두께를 수득하였다.
- [0126] SEM (도 2 참조) 관찰을 통해 CNT 가 마이크로미터의 LiFePO₄/C 입자 주위에 잘 분산되어 있는 것을 알 수

있다. 또한, 수득된 전극의 전기적 전도성은 $2.8 \mu\text{S}/\text{cm}$ 와 동일하다.

[0127] 실시예 3 (비교): 분산제-부재 CNT 페이스트의 분석

[0128] PVP 를 포함하지 않는 것 이외에는 실시예 1 에 기재된 바와 같이 제조한 페이스트로부터 출발하여, 2 중량% 의 CNT, 4 중량% 의 PVDF 및 94 중량% 의 LiFePO_4/C (NMP 중의 고체 함량 40%) 를 포함하는 필름을 실시예 2 에 기재된 방법에 따라 제조하였다.

[0129] 이 필름을 SEM 으로 관찰하였다. 도 3 으로부터 명백한 바와 같이, CNT 는 마이크로미터의 LiFePO_4/C 입자 주위에 비분산 집합체의 형태로 존재하며, 이것은 실시예 2 에서 측정된 것에 비해, 전기 전도성 ($0.05 \mu\text{S}/\text{cm}$ 로 밝혀짐) 의 현저한 감소에 의해 반영된다.

[0130] 따라서, PVP 는, 실시예 2 에서 소량 사용되었음에도 불구하고, CNT 의 양호한 분산에 크게 기여하는 것이 자명하다. 또한, 이에 의해 보다 나은 전도성을 수득할 수 있다.

[0131] 실시예 4 (비교): 시판 CNT 페이스트의 분석

[0132] C Nano 에 의해 상품명 LB100[®] 으로 시판되는 CNT 페이스트를 실시예 1 에 기재된 바와 같이 본 발명에 따른 방법에 따라 제조된 페이스트와 비교하였다. 테크니컬 시트에 따르면, 제품 LB100 은 1% 내지 5% 의 CNT, 0.2% 내지 1.25% 의 분산제 및 93% 내지 98% 의 NMP 를 포함한다.

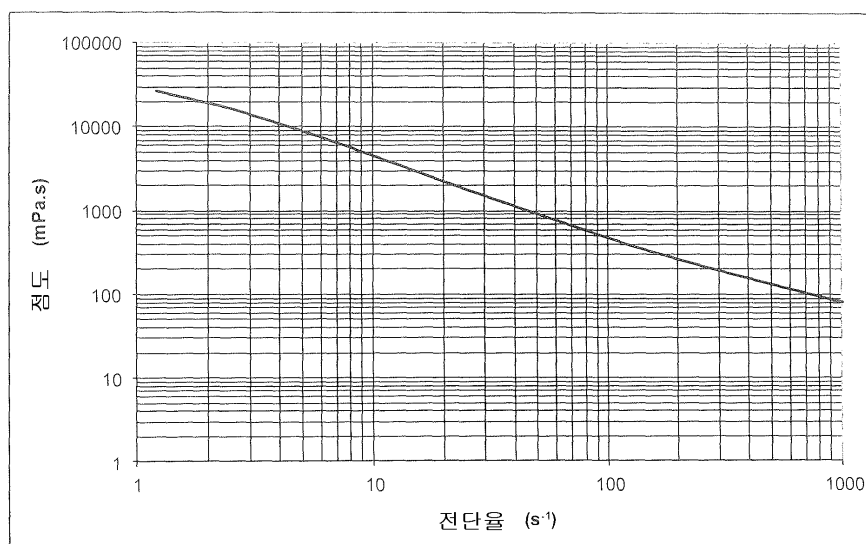
[0133] 이를 위하여, 2 개의 페이스트에 대해 하기 프로토콜에 따라서 VISCO-RM Soft Lamy 수집 소프트웨어에 의해 제어되며 DIN22 측정 시스템이 설치된 Rheomat RM100 모델 Lamy 점도계를 이용하여 점도 측정을 실시하였다: 20 ml 의 페이스트를 측정 실린더에 도입하고, 이후 장치 상의 회전자에 의해 집합시킨다. 이후, 점도 곡선을 플롯팅하며, 이때 그라디언트는 온도 23°C 에서 1.2 내지 1032 s^{-1} 로 다양하다.

[0134] 도 4 로부터 분명한 바와 같이, 100 s^{-1} 의 전단율에서, 본 발명에 따른 페이스트의 점도는 대략 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 인 반면, 시판 페이스트의 경우는 대략 $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이다.

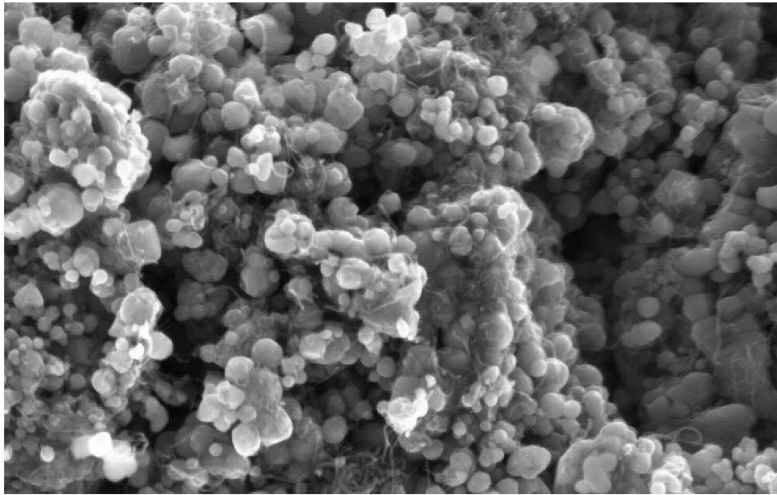
[0135] 따라서, 본 발명에 따른 방법에 따라 얻어진 페이스트는 보다 유동성을 가져 시판 페이스트보다 취급이 용이한 것이 자명하다.

도면

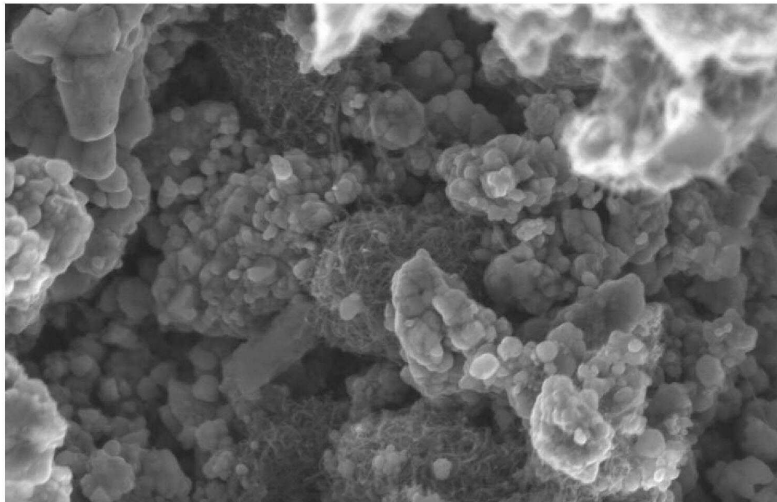
도면1



도면2



도면3



도면4

