



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년08월17일

(11) 등록번호 10-1761803

(24) 등록일자 2017년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)*H01M 4/133* (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)*H01M 4/1393* (2010.01) *H01M 4/88* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0080521

(22) 출원일자 2012년07월24일

심사청구일자 2015년06월05일

(65) 공개번호 10-2013-0016061

(43) 공개일자 2013년02월14일

(30) 우선권주장

1113378.2 2011년08월03일 영국(GB)

(56) 선행기술조사문헌

JP2008243441 A*

JP2009135103 A

JP2011003529 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

르클랑세 에스.에이.

스위스, 1401 아베르동-레-방, 아베뉴 데 스포츠
42

(72) 발명자

닥터. 부카, 헬미

스위스, 오베랜트펠덴 5036, 브런매트베그 4에이
샤이펠레, 베르너스위스, 1400 아베르동-레-방, 아베뉴 데 스포츠
42, 르클랑세 에스.에이.내

블랑, 피에르

스위스, 1400 아베르동-레-방, 아베뉴 데 스포츠
42, 르클랑세 에스.에이.내

(74) 대리인

특허법인씨엔에스

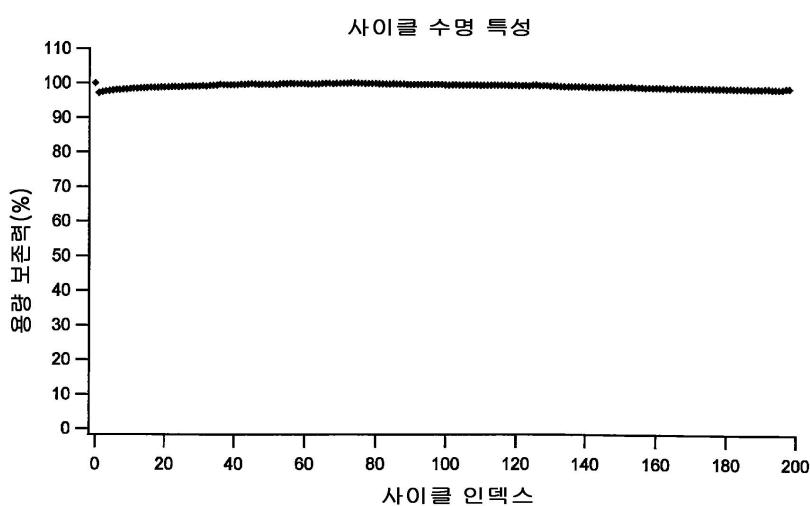
전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 배터리 전극을 위한 수용성 슬러리

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이온을 함유하는 전기화학적 셀과 같은 2차 배터리에 대한 전극 제조용 슬러리 또는 페이스트(paste)에 관한 것이다. 상기 슬러리는 바인더로 물질로서 CMC, SBR 및 PVDF와 수성 기반의 바인더를 포함한다.

대 표 도 - 도1

명세서

청구범위

청구항 1

리튬 이온 함유 전기화학적 셀을 위한 캐소드 전극 제조용 슬러리에 있어서,
수용액 및 전기화학적 활성 가능한 화합물에서 폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 중 적어도 2가지 및 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF)를 포함하며,
전기화학적으로 활성 가능한 화합물은 Li-NCA(lithium nickel cobalt aluminium oxide) 및 LNCM(lithium nickel cobalt manganese oxide) 중 적어도 하나를 포함하는, 슬러리.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 수용액 내에 라텍스를 더 포함하며, 상기 라텍스는 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF)를 안정시키기 위해 사용되는, 슬러리.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수용액 내에 상기 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF) 및 상기 라텍스의 분산액을 포함하는, 슬러리.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수용액 내에 탈이온수를 포함하는, 슬러리.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항에 있어서,

폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 중 적어도 2가지 및 폴리비닐리텐 플루오라이드(PVDF)의 각 농도는 슬러리 전체에 대해 0.5 중량% 내지 10 중량%인, 슬러리.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 슬러리는 리튬 이온 배터리의 캐소드 전극 슬러리인, 슬러리.

청구항 9

삭제

청구항 10

전기화학적 셀에서 사용하기 위한 캐소드 전극의 제조 방법에 있어서,

수용액 내에서 바인더로서, 폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 중 적어도 2가지 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 포함하는 슬러리를 제조하는 단계; 및

집전체 상에 슬러리를 코팅 또는 라미네이팅하는 단계를 포함하며,

상기 슬러리는 전기화학적으로 활성 가능한 화합물을 더 포함하고,

상기 전기화학적으로 활성 가능한 화합물은 Li-NCA(lithium nickel cobalt aluminium oxide) 및 LNCM(lithium nickel cobalt manganese oxide) 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 슬러리를 제조하는 단계는 상기 수용액을 안정화하기 위해 수용액 내에 라텍스를 분산시키는 단계를 포함하며, 상기 라텍스는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)를 안정시키기 위해 사용되는, 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항에 있어서,

폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 중 적어도 2가지 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)의 각 농도는 슬러리 전체에 대해 0.5 중량% 내지 10 중량%인, 방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 슬러리를 건조하는 단계를 더 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2차 배터리를 위한 전극에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 리튬 이온을 함유하는 전기화학적 셀(cell)에 사용하기 위한 슬러리 또는 페이스트(paste)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기화학적 셀을 위한 전극은 집전체(current collector)에 전기화학적으로 활성 전극 물질을 부착함으로써 종종 제조된다. 알려진 집전체는 전도성 물질로 된 단단한 지지체 또는 유연한 포일(foil)이다. 널리 사용되는 집전체 물질의 예는 구리 또는 알루미늄이 포함되지만, 다른 물질도 사용될 수 있다. 집전체에 전기화학적 활

성 전극 물질을 부착하는 방법은 라미네이션(lamination), 접착제 또는 코팅을 사용하는 글루잉(gluing)을 포함한다. 전극을 제조하기 위한 이와 같은 방법은 당해 업계에서 널리 사용된다.

[0003] 매우 다양한 전기화학적으로 활성 가능한 또는 활성 전극 물질은, 상이한 배터리 시스템에서 배터리의 적용에 따라 캐소드와 애노드를 제조하는 것으로 알려져 있다. 전기화학적 활성 전극 물질은 슬러리 또는 페이스트로서 제조되고, 그 후에 집전체 상에 코팅되거나, 슬러리가 이후에 집전체에 부착되는 자가-지지층 (self-supporting layer)으로 제조된다.

[0004] 슬러리 또는 페이스트는 대개 전기화학적으로 활성 가능한 또는 활성 물질 및 페이스트/슬러리 형성을 위한 바인더 물질을 포함한다. 전도성 침가물과 같은 추가 성분(즉, 카본 블랙(carbon black), 흑연, 탄소 섬유, VGCF(증기 성장 탄소 섬유)(vapour grown carbon fibers)) 등이 종종 추가된다.

[0005] 다수의 바인더 물질이 당해 업계에 알려져 있다. 폴리 비닐리덴 플로라이드(PVDF) 또는 폴리 비닐리덴 플로라이드 헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP) 공중합체(copolymer)가 음극과 양극(positive and negative electrodes)을 위한 슬러리 내의 바인더 물질로서 사용될 때 우수한 화학적 및 기계적 성질을 가지는 것으로 발견되었다. 특히, PVDF는 양호한 전기화학적 안정성과 집전체와 전극물질에 높은 부착력을 제공한다. 그러므로, PVDF는 전극 슬러리를 위한 바인더 물질로 바람직하다. 그러나, PVDF는 특정한 취급, 생산 기준 및 친환경적인 방식으로 유기 용제의 재활용을 요구하여, 사용되어야 하는 아세톤과 같은 어떤 특별한 유기 용매에만 용해될 수 있다는 단점을 가진다. 또한, PVDF는 셀 화학에서 오랜 기간 동안 불안전하다고 알려져 있다.

[0006] 유기 용매를 대신한 수용액의 사용은 환경적 이유 및 취급의 이유로 선호되어, 수성 기반(water-based)의 슬러리가 고려되었다. 당해 업계에 알려진 수성 기반의 슬러리를 위해 가능한 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 스티렌-부타디엔 고무(SBR)를 포함한다. Power Sources의 저널 161 (2006), 617-622에서, H. Buqa와 그외는 "리튬-이온 배터리에서 음의 전극을 위한 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무와 소듐 메틸 셀룰로오스에 대한 연구(Study of a styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries)"의 발표에서 수용액 내에서의 바인더로서 SBR과 CMC의 사용을 설명했고, 유기용매에서 PVDF와 비교하여 그들의 전기화학적 성능을 설명했다.

[0007] 미국 특허 6,183,907호에 대응하는 유럽 특허 0 907 214호는 CMC와 혼합된 아크릴로나이트릴-부타디엔 고무(acrylonitrile-butadiene rubber), 수용액 내의 바인더로서 CMC와 SBR의 혼합물과 유기 용매 내의 폴리비닐리덴 플로라이드를 비교했다.

[0008] 일본 특허 2000 357505A호는 바인더 물질로서 작용하는 수용성 분산액(dispersion)에서 PVDF의 사용을 설명한다. N-메틸-2-파롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone)(NMP)에서 유기용매가 용액에 추가된다.

[0009] 일본 특허 2008 135334호는 바인더 물질로서 CMC와 SBR를 포함하는 슬러리 코팅 상에 PVDF로 만들어진 중합체 층을 사용하는 것을 제안한다.

[0010] 제조하는 동안 특별한 처리를 요구하는 유기용매를 사용하지 않고, 전극 슬러리를 위한 바인더로서 PVDF의 알려진 이점을 사용하기 위하여, 수성 기반의(water based) 슬러리와 PVDF를 결합시키려는 여러 가지 시도들이 있어 왔지만, 지금까지 성공적인 방법이 나타나지 않고 있다.

발명의 내용

- [0011] 본 발명의 목적은 종래 기술의 단점을 극복하기 위한 것이다.
- [0012] 본 발명은 전기화학적 셀을 위한 전극 제조용 슬러리 또는 슬러리 조성물을 제공한다. 전기화학적 셀은 리튬 이온 셀일 수 있고, 1차 또는 2차 배터리일 수 있다. 슬러리는 수용액 내에 폴리아크릴산(PAA), 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC), 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 폴리비닐리텐 플로라이드(PVDF) 중 적어도 3가지의 조합물을 포함한다. 슬러리는 전기화학적 활성 또는 활성 가능한 화합물을 더 포함한다. 이러한 방법에서, PVDF는 수성 기반의 슬러리 내에 사용될 수 있어서, PVDF의 화학적이고 전기화학적인 이점, 즉, 전기화학적 안정성, 라미네이션의 가능성, 수명 안정성, 감소된 바인더 함유가 보다 높은 충방전율(C-rate)을 가능하게 하는 것 등을 유지하면서, 비용 감소하고 환경적 오염이 덜하며, 보다 쉬운 취급을 허용한다. 또한 SBR 및 CMC 또는 PAA와 함께 PVDF의 혼합은 추가적인 접착제의 사용 없이, 라미네이션 및/또는 슬러리의 코팅을 허용하는 양호한 부착성을 갖는다.
- [0013] 수용액 내에 CMC 및 SBR과 PVDF로 이루어져 있는 조합은 양의 또는 음의 전극 슬러리 내에 바인더로서 사용될 수 있다는 것이 발견되었고, CMC와 SBR은 바인더로서 사용되고, PVDF는 라미네이션 작용제로서 사용된다.
- [0014] 선택적으로, CMC 또는 SBR은 바인더 물질로서 PAA에 의해 교체될 수 있다. PAA 및 SBR과 PVDF의 조합은 양의 또는 음의 전극 슬러리 내에서 동등하게 사용될 수 있다. PAA는 부식을 막거나 억제하는 것을 도와주는 슬러리의 pH를 감소시키기 위해 사용될 수 있다.
- [0015] 또한, SBR, CMC 및 PAA와 PVDF의 조합은 CMC 및 PAA의 이점을 조합하는 수용액 내에서 사용될 수 있다.
- [0016] 라텍스는 수용액 내에 PVDF를 안정시키기 위해 상기 수용액 내에 분산될 수 있다. PVDF-라텍스 분산액을 사용하는 것은 수용액 내 PVDF를 사용하는 것을 가능하게 하고, 라미네이션 작용제로서 PVDF의 이점을 유지하고 동시에 유기용매의 사용을 피하게 한다.
- [0017] 수용액 내에 PVDF를 용해시키기 위해, 라텍스 이외에 어떤 유기용매 또는 다른 추가적 성분이 필요하지 않거나 사용되지 않아도 된다.
- [0018] 수용액은 탈이온수(de-ionized water)이다.
- [0019] 양호한 화학적 및 전기적 성질을 갖는 안정한 슬러리를 위해, CMC, SBR 및 PVDF 각각은 약 0.5 중량% 내지 10 중량%의 농도가 사용될 수 있다.
- [0020] 슬러리의 조성물은 유기용매를 필요로 하지 않지만, 특허의 사상을 변형 없이 이러한 용매가 사용될 수 있다. 상기 슬러리는 임의의 유기용매를 포함하지 않을 수 있고, 상기 슬러리의 제조 동안에, 유기용매의 비싸고 제한적이며 복잡한 취급이 피해지거나 감소될 수 있다.
- [0021] 많은 경우에서, 전해질이 추가되기 전에, 물이 없는 효율적인 전극 물질을 가지는 것이 중요하다. 그러므로, 슬러리 또는 제조된 전극은 건조될 수 있다.
- [0022] 전기화학적으로 활성 가능한 물질은 흑연, 티탄산염, LMO(lithium manganese oxide), Li-NCA(lithium nickel

cobalt aluminium oxide), LCO(lithium cobalt oxide), LNMC(lithium nickel cobalt manganese oxide), LFP(lithium iron phosphate)와 같은 리튬 금속 산화물 및 다른 금속 산화물이나 당해 업계에 알려진 다른 물질 뿐만 아니라 그의 혼합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 슬러리는 양의 전극 및/또는 음의 전극에 사용될 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명은 전기화학 셀을 위한 전극의 제조 또는 방법에 관한 것이다. 방법은 수용액 내에 PAA CMC, SBR과 PVDF 중 적어도 3가지의 조합물을 포함하는 슬러리 제조하는 단계, 집전체 상에 슬러리를 코팅 또는 라미네이팅 하는 단계, 및 슬러리를 건조하는 단계를 포함한다. 슬러리를 안정시키기 위해 라텍스가 수용액에 추가될 수 있다.

[0024] 라텍스는 수용액 내에서 PVDF와 분산액에 사용될 수 있다. 수용액은 PAA의 적어도 2가지를 더 포함할 수 있고; CMC, SBR은 분산액에 첨가될 수 있다.

[0025] 상기 방법은 전극에 비수용성 전해질을 추가하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0026] 상기 방법 및 슬러리는 쉽게 취급되고 보다 적은 비용-집약적인 사용을 할 수 있는 수용액만이 사용되는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

[0027] 특히 청구범위에서 정의된 바와 같이, 본 발명은 상세한 실시예 및 첨부된 도면과 관련하여 설명될 것이다.

도 1은 수성 기반의 바인더 혼합물로 제조된 Li-NCO 캐소드 및 흑연 애노드를 함유하는 전기화학적 셀에 대한 수명 특성(cycle life characteristic)을 나타낸다.

도 2는 도 1의 Li-NCO/흑연 전기 화학적 셀의 방전 속도 능력 거동(discharge rate capability behavior)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명에 따른 전기화학적 셀은 당해 업자에게 알려진 기준 방법에 의해 제조될 수 있다. 양의 또는 음의 전극 즉, 캐소드와 애노드를 제조하기 위한 슬러리를 사용하는 것은 당해 업자에게 일반적인 지식이다. 슬러리는 집전체 상에 코팅될 수 있다. 집전체는 금속 포일일 수 있고, 구리나 알루미늄과 같은 물질을 포함할 수 있지만, 다른 집전체가 본 발명에 사용될 수 있다.

[0029] 본 발명에 따른 슬러리는 수용액 내에 활성 전극 물질에 바인더를 혼합함으로써 제조된다. 추가 조성물이 추가될 수 있다.

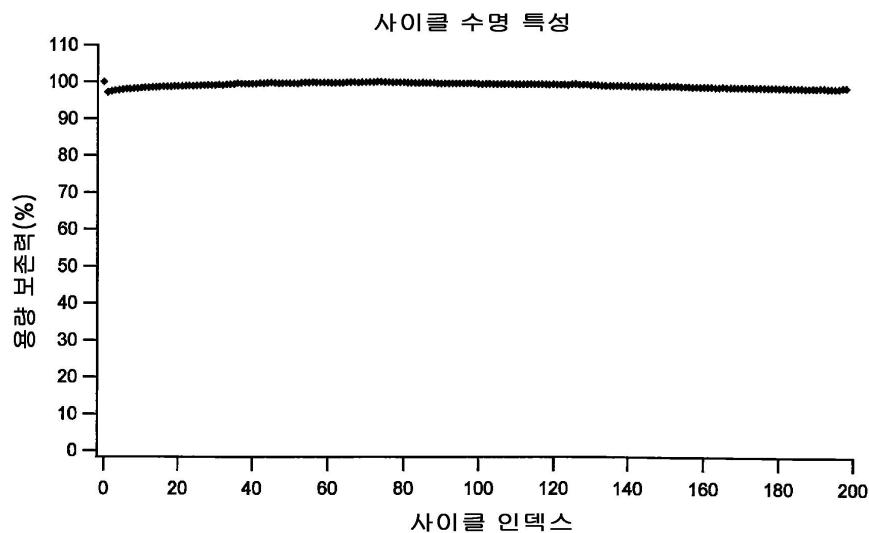
[0030] 바인더는, 바인더로서 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)와 스티렌 부타디엔 고무(SBR) 및 라미네이션 작용제로서 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF)의 조합물을 포함한다. 다른 바인더 물질은 사용되지 않는다. 그 대신에 또는 CMC 이외에도, 폴리아크릴산(PAA)이 슬러리의 pH를 감소시키기 위해 사용될 수 있다. 슬러리 내 바인더의 총량은 약 0.5 중량% 내지 약 30 중량%일 수 있다. 양호한 결과는 약 10 중량%의 슬러리에서 바인더의 총량으로 얻어졌다. 바인더는 탈이온수로 만들어진 수용액에 혼합될 수 있다. 약 0.5% 내지 10%의 농도에서 라텍스는 수용성 PVDF 분산액을 안정화시키기 위해 추가될 수 있다.

[0031] 슬러리는 활성 전극 물질 및 카본 블랙과 같은 다른 성분 및 선택적으로 추가의 첨가물을 포함한다.

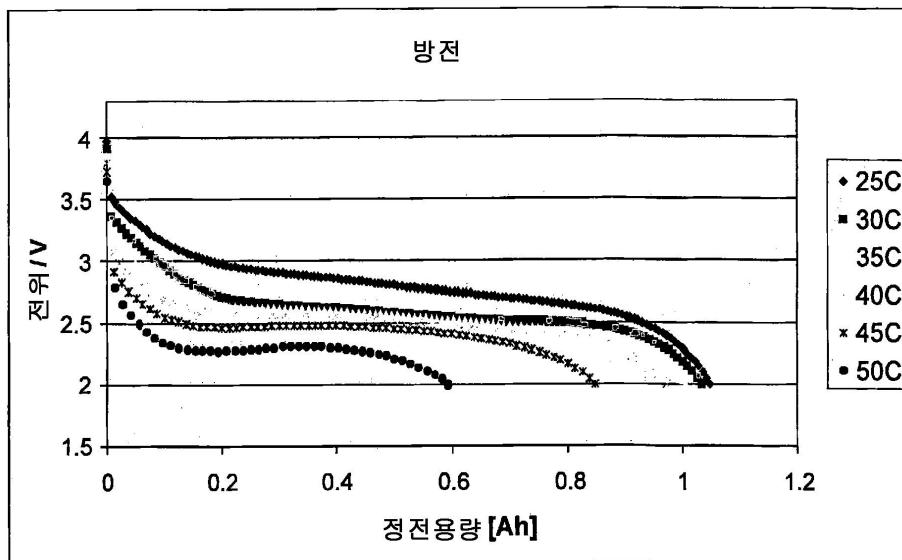
- [0032] 애노드 활성 전극 물질에 대한 예는 흑연일 수 있다. 캐소드 활성 물질에 대한 예는 LFP, LNCM, NCO, Li-NCA, LMO 또는 다른 금속 산화물 및 그의 혼합물을 포함한다.
- [0033] 실시예 1 - 애노드 전극 슬러리
- [0034] 흑연 전극 슬러리는 2% CMC 또는 PAA, 5% SBR, 3% PVDF, 2% 카본 블랙, 88% 흑연을 포함할 수 있다. 위 조성물은 수용액 내에서 슬러리로 혼합될 수 있다. 수용액은 탈이온수일 수 있다. 라텍스는 안정한 분산액에서 PVDF를 유지하기 위해 용액으로 추가될 수 있다. 상기 물질은 상업적으로 이용이 가능하다. 다른 물질은 사용되지 않는다. 물 함량은 활성 물질, 바인더와 다른 전도성 물질 및 슬러리 내에 사용되는 그들의 농도에 따라 달라진다.
- [0035] 실시예 2 - 캐소드 전극 슬러리
- [0036] 캐소드 전극 슬러리는 2% CMC 또는 PAA, 5% SBR, 3% PVDF, 2% 카본 블랙 및 88% 중량% LFP 또는 다른 금속 산화물을 사용함으로써 혼합된다. 라텍스는 안정한 분산액에서 PVDF를 유지하기 위해 용액으로 추가될 수 있다. 초안에서 존재하는 Li-NCO는 바인더로서 PVDF 및 용매로서 아세톤을 사용하여 제조된다. 그럼에도 불구하고, Li-NCO 전극은 NMP, 물, 아세톤, DMAC 또는 다른 유기 용매를 사용하여 제조될 수 있다.
- [0037] 상기 슬러리는 각각 애노드 집전체(anode current collector) 상에 코팅되었고, 캐소드 카운트 컬렉터(cathode count collector) 상에 코팅되었다. 집전체는 예를 들어, 알루미늄 및 구리와 같은 임의의 알려진 물질로 만들어질 수 있고, 포일의 형태일 수 있다. 이와 같은 방법으로 제조된 캐소드와 애노드는 전기화학적 셀 내에 삽입되었고, 분리기에 의해 분리되었다.
- [0038] 이러한 방식으로 제조된 전기화학적 셀을 온도에 따른 수명 특성 및 방전 속도 능력 거동에 대하여 시험하였다.
- [0039] 도 1은 수성 기반의 바인더 혼합물로 제조된 Li-NCO 캐소드 및 흑연 애노드를 포함하는 전기화학적 셀에 대한 수명 특성을 나타낸다. 슬러리는 바인더로서 PVDF 및 용매제로서 아세톤을 사용하여 제조된다. 적어도 200회 이상 충전과 재충전 주기에서 일정한 용량 유지는 수성 기반의 슬러리에 근거하는 전기화학적 셀의 양호한 수명 특성을 나타낸다.
- [0040] 도 2는 Li-NCO/흑연 셀의 방전 속도 능력 거동을 나타낸다. 흑연 전극은 실시예 1의 수성 기반의 바인더 혼합물로 제조되었다. 그 결과는 수성 기반의 슬러리를 사용함에 있어, 유기용매 또는 다른 슬러리 기반의 슬러리와 비교하여 차이가 없다는 것을 나타낸다. 그러므로 수성 기반의 슬러리의 사용은 슬러리의 제조를 용이하게 하는 슬러리 내 유기 용매의 사용을 감소하거나 피하게 한다.
- [0041] 슬러리가 없는 유기 용매가 제조될 수 있다는 것을 주목해야 한다. 그러나, 유기 용매의 특정한 농도는 본 발명의 일부 적용에서 사용될 수 있다. 그러나, 유기용매가 바인더 물질을 용해하기 위해 필수적인 것은 아니고, 바인더는 수용액 내에서 사용될 수 있다.
- [0042] 상술한 실시예의 설명은 예시적인 목적으로만 주어지는 반면에, 다른 활성 전극 물질이 수용액 내에 바인더 물질로서 CMC, SBR 및 PVDF와 사용될 수 있다. 당해 업계의 수련자는 사용되는 활성 전극 물질 및 슬러리의 바람직한 특성에 따라 CMC, SBR 및 PVDF의 농도를 최적화할 수 있을 것이다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 10

【변경전】

Li-NMC(lithium nickel manganese cobalt)

【변경후】

Li-NCA(lithium nickel cobalt aluminium oxide)