

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2023-0102774
(43) 공개일자 2023년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0193169

(22) 출원일자 2021년12월30일

심사청구일자 2021년12월30일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (공동, 충남대학교)

(72) 발명자

이경진

대전광역시 유성구 어은로 57(어은동,
한빛아파트) 101동 401호

김현석

대전광역시 유성구 어은로 57(어은동,
한빛아파트) 136 동 706호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

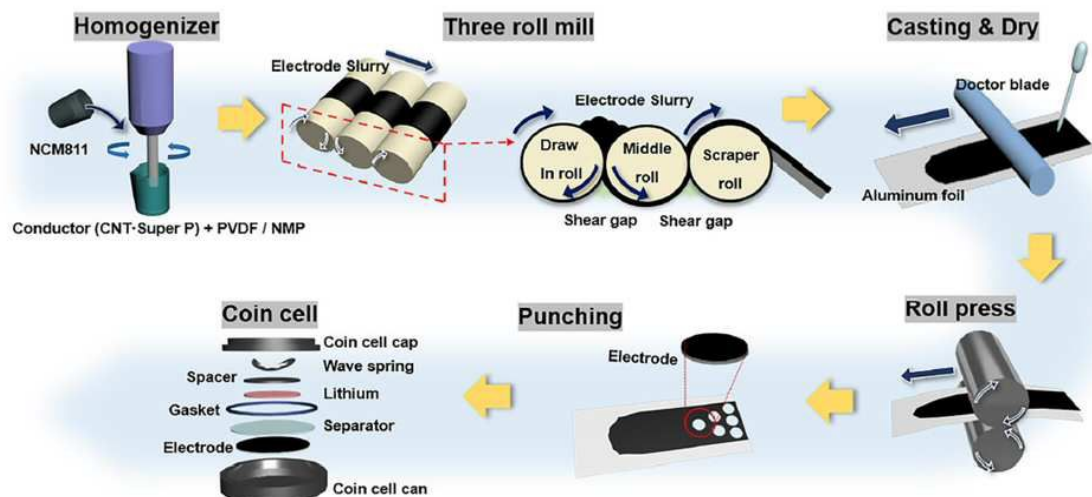
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이차전지 양극슬러리 분산액 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이차전지 양극슬러리 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 불소계 수지와 유기용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제1 혼합용액에 도전재를 투입하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; 상기 제2 혼합용액을 호모게나이저(Homogenizer)로 분쇄시키는 단계; 상기 분쇄된 제2 혼합용액에 양극활물질을 투입하여 교반하는 단계; 및 교반된 제2 혼합용액을 롤밀압착(Roll-mill-squeezing)하는 단계;를 포함하는 양극슬러리의 제조방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2022.05)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

박교리

대전광역시 유성구 대학로76번안길 32(궁동, 레자
미 아파트) 713호

박준섭

대전광역시 서구 청사로 65, 106동 905호 (월평
동, 황실타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1415173277

과제번호

20010853

부처명

산업통상자원부

과제관리(전문)기관명

한국산업기술평가관리원

연구사업명

소재부품기술개발(R&D)

연구과제명

천연가스로부터 고결정성전도성 흑연구조를 갖는 탄소소재 개발

기 여 율

50/100

과제수행기관명

(주)제이오

연구기간

2021.01.01 ~ 2021.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호

1415172502

과제번호

20011302

부처명

산업통상자원부

과제관리(전문)기관명

한국산업기술평가관리원

연구사업명

소재부품기술개발(R&D)

연구과제명

고전도성 전극용 카본소재 제조 및 응용기술 개발

기 여 율

50/100

과제수행기관명

(주)제이오

연구기간

2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

S1) 불소계 수지와 유기용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계;
 S2) 상기 제1 혼합용액에 도전재를 투입하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계;
 S3) 상기 제2 혼합용액을 호모게나이저(Homogenizer)로 분쇄시키는 단계;
 S4) 상기 분쇄된 제2 혼합용액에 양극활물질을 투입하여 교반하는 단계; 및
 S5) 교반된 제2 혼합용액을 롤밀압착(Roll-mill-squeezing)하는 단계;를 포함하는 양극슬러리의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
 상기 제1 혼합용액은 비산화된 제1 혼합용액인 것인, 양극슬러리의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
 상기 불소계 수지는 단일중합 또는 공중합된 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)인, 양극슬러리의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,
 상기 불소계 수지는 중량평균분자량이 100,000 내지 1,000,000 g/mol인 양극슬러리의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
 상기 도전재는 카본블랙, 그라파이트, 그래핀, 그래핀 나노 플레이트렛 및 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 도전재를 포함하는, 양극슬러리의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
 상기 양극슬러리에 포함된 불소계 수지, 양극물질 및 도전재의 중량비는 1:5 내지 10: 0.1 내지 1 인, 양극슬러리의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
 상기 분쇄된 제2 혼합용액은 DV E LV Economy Viscometer 장치의 Spindle No. 64에 따른 점도가 1,500 내지 3,000 cps인 것인 양극슬러리의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,
 S4)단계의 상기 롤밀압착(Roll-mill-squeezing) 시간은 5 내지 20분인 것인, 양극슬러리의 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항에서 선택되는 어느 하나의 제조방법으로 제조된 양극슬러리.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 양극슬러리를 포함하는 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 양극슬러리 분산액 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지의 정극에 사용할 수 있는 정극 활물질은, 통상, 전자 전도성이 낮기 때문에, 도전재로 카본 블랙이나 아세틸렌 블랙 등의 도전성 물질과 함께 정극에 사용된다. 정극은, 주로 정극 집전체에, 활물질과 도전성 물질과 바인더를 용매에 사용하여 혼합한 정극 합제를 도포하여 제작된다.

[0003] 리튬 이차 전지의 성능을 향상시키기 위해서는 슬러리 내에 포함되는 도전재 및 활물질의 양을 증가시켜야 하는데, 이 경우 슬러리의 점도를 크게 증가시켜 음극 가공, 특히 도포시에 문제점을 야기시킨다. 슬러리를 도포할 때에는 용매 내에 바인더, 도전재 및 활물질이 잘 분산되어 있어야 하는데, 점도 상승에 따라 혼합에 따른 조성물의 분산성이 떨어져 전지 성능의 저하를 가져올 수 있다.

[0004] 종래의 상기 도전재 및 활물질의 분산 방법에는 Thinking mixer를 주로 사용된다. 상기 Thinking mixer 방식은 내부의 지르코니아 볼이 충돌하면서 상기 슬러리를 분쇄하여 도전재 및 활물질을 분산시키는 방식이다.

[0005] 다만, 상기 방식으로는 도전재 및 활물질 간의 강한 반데르발스 인력과 $\pi-\pi$ 상호작용으로 인하여 단순 물리적인 분쇄방법으로는 분산의 어려움이 있을 수 있다. 또한, 상기 방식은 배치(batch)형식이라 공정의 연속성이 낮은 문제점이 있다.

[0006] 또한, 상기 분산을 더욱 원활하게 하기 위하여 양극슬러리에 포함되는 바인더 또는 도전재를 하이드록시와 같은 친수성 기로 치환 또는 개질하는 방식을 채택할 수는 있지만, 비용이 비싸며 공정이 까다로우며, 전지의 성능 또한 영향을 줄수 있는 단점이 있다.

[0007] 이에 본 발명은 상기 문제점을 해결하기 위하여, 새로운 방식의 양극슬러리의 분산방법을 제시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 양극슬러리를 제조 시, 강한 반데르발스 인력과 $\pi-\pi$ 상호작용에 따른 도전재 또는 활물질의 응집 효과를 제어할 수 있는 새로운 양극슬러리분산방식을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 개질된 도전재 또는 특수 바인더를 사용하지 않고, 상업적으로 사용되는 도전재 및 바인더를 사용하여도 우수한 분산성을 가질 수 있는 새로운 양극슬러리 분산방식을 제공하고자 한다.

[0010] 또한, 본 발명은 탄소나노튜브, 카본블랙 또는 그래핀 등과 같이 차원(Dimension)이 달라도 우수한 분산성을 가질 수 있는 새로운 양극슬러리 분산방식을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 S1)불소계 수지와 유기용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; S2)상기 제1 혼합용액에 도전재를 투입하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; S3)상기 제2 혼합용액을 호모게나이저(Homogenizer)로 분쇄시키는 단계; S4)상기 분쇄된 제2 혼합용액에 양극활물질을 투입하여 교반하는 단계; 및 S5)교반된 제2 혼합용액을 롤밀압착(Roll-mill-squeezing)하는 단계;를 포함하는 양극슬러리의 제조방법을 제공한다.

[0012] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 제1 혼합용액은 비산화된 제1 혼합용액인 것일 수 있다.

- [0013] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소계 수지는 단일중합 또는 공중합된 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)인 것일 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소계 수지는 중량평균분자량이 100,000 내지 1,000,000 g/mol인 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 도전재는 카본블랙, 그라파이트, 그래핀, 그래핀 나노 플레이트렛 및 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 도전재를 포함하는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양극슬러리에 포함된 불소계 수지, 양극물질 및 도전재의 중량비는 1:5 내지 10: 0.1 내지 1 인 것일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 분쇄된 제2 혼합용액은 DV E LV Economy Viscometer 장치의 Spindle No. 64에 따른 점도가 1,500 내지 3,000 cps인 것일 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일 양태에 따른, S4)단계의 상기 롤밀압착(Roll-mill-squeezing) 시간은 5 내지 20분인 것일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 양태에 따라, 상기 제조방법으로 제조된 양극슬러리를 제공할 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양극슬러리를 포함하는 전극을 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명은 양극슬러리를 제조 시, 롤밀 방식을 채택하여, 강한 반데르발스 인력과 $\pi-\pi$ 상호작용에 따른 도전재 또는 활물질의 응집효과를 손쉽게 제어할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 상기 양극슬러리를 제조 시, 바인더의 산화정도를 제어하여 바인더의 손상을 억제할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명은 롤밀 방식을 사용하여 연속적으로 양극슬러리를 제공할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 LiB 코인셀 제작을 위한 전체공정을 나타낸 개략도이다.
- 도 2의 a)는 분산되기 전의 CNT SEM 이미지, b)는 분산되기 전의 Super P SEM 이미지이며 c)는 분산후의 CNT SEM 이미지 및 d)는 분산후의 Super p의 SEM 이미지이다.
- 도 3은 양극슬러리의 SEM 이미지이며, a)는 실시예 1의 양극슬러리의 단면 및 표면 이미지이며, b)는 실시예 2의 양극슬러리의 단면 및 표면이미지이다.
- 도 4의 a)는 실시예 1의 EDS 맵핑 이미지이며, b)는 실시예 2의 EDS 맵핑이미지이다.
- 도 5는 실시예 1의 충방전곡선 그래프이다.
- 도 6는 실시예 2의 충방전곡선 그래프이다.
- 도 7은 실시예 1과 실시예 2의 사이클 성능을 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 실시예 1과 실시예 2의 C-rate 용량을 나타낸 그래프이다.
- 도 9의 a)는 비교예 1의 SEM 이미지이며 b)는 비교예 2의 SEM 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하 첨부된 도면들을 포함한 구체예 또는 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 구체예 또는 실시예는 본 발명을 상세히 설명하기 위한 하나의 참조일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 여러 형태로 구현될 수 있다.
- [0026] 또한 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자 중 하나에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미를 갖는다. 본 발명에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.
- [0027] 또한 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도

포함하는 것으로 의도할 수 있다.

- [0028] 또한 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0029] 종래의 양극슬러리 내의 조성물을 들을 분산 시키기 위해 주로 Thinking mixer를 사용하였으나, 상기 Thinking mixer의 경우 도전재의 함량이 증가할수록 분산효과가 급격히 떨어지며, 공정조차 배치 형식이라 연속적인 공정을 하기 어려운 단점이 있다.
- [0030] 이에, 본 발명은 S1)불소계 수지와 유기용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계; S2)상기 제1 혼합용액에 도전재를 투입하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계; S3)상기 제2 혼합용액을 호모게나이저(Homogenizer)로 분쇄시키는 단계; S4)상기 분쇄된 제2 혼합용액에 양극활물질을 투입하여 교반하는 단계; 및 S5)교반된 제2 혼합용액을 롤밀압착(Roll-mill-squeezing)하는 단계;를 포함하는 양극슬러리의 제조방법을 제공함으로써, 양극슬러리 내의 분산성을 개선하였다.
- [0031] 상기 두 공정을 조합하여 양극슬러리를 제공함으로써 매우 균일한 분산성을 가진 양극슬러리를 롤밀공정을 통해 연속적으로 제공할 수 있는 장점이 있다. 이는 종래의 Thinking mixer보다 동등 그이상의 분산성을 가질 수 있으며, 특히 도전재의 함량이 증가하여도 매우 균일하게 분산시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0032] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 제1 혼합용액은 비산화된 제1 혼합용액인 것일 수 있다.
- [0033] 상기 S1)불소계 수지와 유기용매를 혼합하여 제1 혼합용액을 제조하는 단계에서 불소계 수지와 유기용매를 전처리하여 비산화된 제1 혼합용액을 제공할 수 있다.
- [0034] 구체적으로, 상기 제1 혼합용액이 용해되는 과정에서 잔량의 산소 및 수분에 의해 산화되어 상기 제1 혼합용액이 변성되는 문제점을 가질 수 있으며, 상기 변성에 의해 전지의 성능이 저하되는 문제점이 발생될 수 있다. 특히, 상기 호모게나이저로 분쇄하는 단계에서 발생하는 고온으로 인하여 산화될 수 있다.
- [0035] 이에 상기 산화를 제어하기 위하여, 상기 불소계 수지를 50 내지 100 ℃에서 10 시간 내지 15 시간동안 진공오븐에 건조시키는 단계를 추가 할 수 있으나, 상기 불소계 수지의 수분을 원활하게 제거할 수 있다면 상기 방식에 제한되는 것은 아니다.
- [0036] 또한, 상기 유기용매는 질소로 퍼징되어 내부 수분 또는 산소가 제거된 유기용매를 사용하는 것일 수 있으며, 구체적으로 질소를 100 내지 2,000 Pa의 압력으로 1 내지 10 시간동안 퍼징한 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0037] 상기 불소계 고분자 및 유기용매 내부의 수분 및 산소를 제거함으로써, 상기 제1 혼합용액을 제조 시 산화되는 것을 방지할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 S2)상기 제1 혼합용액에 도전재를 투입하여 제2 혼합용액을 제조하는 단계에서는 상기 도전재가 투입된 제2 혼합용액을 교반하여 혼합할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0039] S3)상기 제2 혼합용액을 호모게나이저(Homogenizer)로 분쇄시키는 단계에서 상기 호모게나이저 조건은 5,000 내지 15,000 rpm일 수 있으며, 구체적으로 6,000 내지 14,000 rpm일 수 있으며, 구체적으로 7,000 내지 10,000 rpm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0040] 또한 상기 S3)단계에서의 온도는 낮을수록 좋으며, 구체적으로, 0 내지 25 ℃일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 S3)단계에서의 온도가 낮을수록 상기 제1 혼합용액의 산화정도를 억제할 수 있으며, 유기용매의 증발속도 또한 억제할 수 있다.
- [0041] 또한, 실험도중 유기용매는 증발정도에 따라 더 추가해 줄 수 있으나, 이 또한 제한되는 것은 아니다.
- [0042] 상기 S4)상기 분쇄된 제2 혼합용액에 양극활물질을 투입하여 교반하는 단계를 도전재 포함하는 단계와 구분하여 포함함에 따라, 도전재, 바인더 및 양극활물질을 동시에 혼합하는 것보다 더욱 분산성이 증가될 수 있다. 이는 상기 도전재에 상기 바인더 수지 용액이 균일하게 함침되고 이후, 양극활물질이 투입 및 혼합됨으로서 발생하는 현저한 효과이며, 이를 이후의 롤밀 과정을 투입함으로써 더욱 분산성이 증가되는 장점이 있다.
- [0043] 또한, 상기 S5)교반된 제2 혼합용액을 롤밀압착(Roll-mill-squeezing)하는 단계를 포함하여 최종적으로 양극슬러리를 제조할 수 있다. 상기 롤밀의 롤수는 2개 이상이라면 제한되지 않으며, 구체적으로 2개, 3개 및 4개일 수 있으며, 구체적으로 3개 롤밀일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0044] 3개 롤밀은 슬러리가 각 다른 방향, 다른 간격으로 회전하는 세 개의 롤 사이를 통과하며 직접적으로 강한 전단력을 받아 분쇄 및 분산되기 때문에 용매에 쉽게 분산되지 않는 탄소나노튜브보다 더 용이한 분산 효과를 나타낼 수 있다.
- [0045] 다만, 분산효과는 단순히 3개 롤밀만 사용했을 때 보다, 상기 S1 단계부터 S5)단계를 모두 포함했을 때 더욱 균일한 분산효과를 발휘할 수 있다.
- [0046] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소계 수지는 불소를 포함하는 폴리머일 수 있으며 구체적으로 단일중합 또는 공중합된 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)인 것 일 수 있다.
- [0047] 상기 불소계 수지의 구체적인 예로는 에틸렌-테트라플루오로에틸렌(ETFE) 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(FEP) 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌-비닐리덴플루오라이드(THV) 공중합체, 폴리클로로 트리플루오로에틸렌(PCTFE 또는 PTFCE) 공중합체, 이들의 공중합체, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 그 중에서도, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌(ETFE) 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 및 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌(FEP) 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극활물질일 수 있으며, 구체적으로 LCO(LiCoO₂), NCM111(LiNi₁/3Co₁/3Mn₁/3O₂), NCM622(LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂), NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂), LMO(LiMn₂O₄) 및 LNMO(LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄)에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0049] 또한 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 불소계 수지는 중량평균분자량이 100,000 내지 1,000,000 g/mol일 수 있으며 구체적으로 200,000 내지 800,000 g/mol일 수 있으며, 구체적으로 300,000 내지 600,000 g/mol일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 도전재는 당해 저지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 구체예로 카본블랙, 그라파이트, 그래핀, 그래핀 나노 플레이트렛 및 탄소나노튜브에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 도전재일 수 있으며, 구체적으로 탄소나노튜브 또는 카본블랙일 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 양극슬러리에 포함된 불소계 수지, 양극물질 및 도전재의 중량비는 1:5 내지 10: 0.1 내지 1 일 수 있으며, 구체적으로 1: 6 내지 9 : 0.2 내지 0.8일 수 있으며, 구체적으로 1: 7 내지 9 : 0.4 내지 0.6일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0052] 상기 양극슬러리의 경우, 상기 호모게나이저 및 롤밀 단계를 포함하여 양극슬러리를 분산함으로써 강한 반테르발스 인력과 $\pi-\pi$ 상호작용이 강한 도전재의 함량이 높아도 균일하게 분산이 될 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 본 발명의 일 양태에 따른, 상기 분쇄된 제2 혼합용액은 DV E LV Economy Viscometer 장치의 Spindle No. 64에 따른 점도가 1,500 내지 3,000 cps인 것일 수 있으며, 구체적으로 1,700 내지 2,500 cps일 수 있으며, 구체적으로 1,900 내지 2,300 cps일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0054] 상기 점도를 만족함에 따라 상기 롤밀단계에서 분산이 더욱 용이할 수 있어 연속공정에 매우 유리한 장점이 있다.
- [0055] 또한 본 발명의 일 양태에 따른, S4)단계의 상기 롤밀압착(Roll-mill-squeezing) 시간은 5 내지 20분일 수 있다. 상기 시간 내에서 롤밀압착을 진행함으로써, 상기 양극슬러리의 분산도가 매우 우수하면서 동시에 용매의 증발 또한 최대로 억제할 수 있어, 이후 양극슬러리 금속기재에 도포하는 단계에서 원활한 작업이 가능할 수 있다.
- [0056] 본 발명은 상기 방식으로 제조된 양극슬러리를 제공할 수 있다. 상기 양극슬러리의 경우 Thinking mixer를 사용하지 않고 호모게나이저 및 롤밀방식을 혼합하여 제조함으로써, 공정의 연속성이 우수하고 도전재 및 양극활물질이 매우 균일하게 분산될 수 있는 장점이 있다.
- [0057] 또한 본 발명의 일 양태에 따라 상기 양극슬러리를 포함하는 전극을 제공할 수 있다. 또한 상기 전극을 이용하여 코인셀을 제공할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0058] 상기 양극슬러리로 제조된 전극의 경우 100 사이클 이후에도 용량유지율이 매우 우수하며, 2 C와 5 C 측정 후 1 C로 충방전 테스트를 진행했을 때 capacity retention 또한 매우 우수한 장점이 있다.

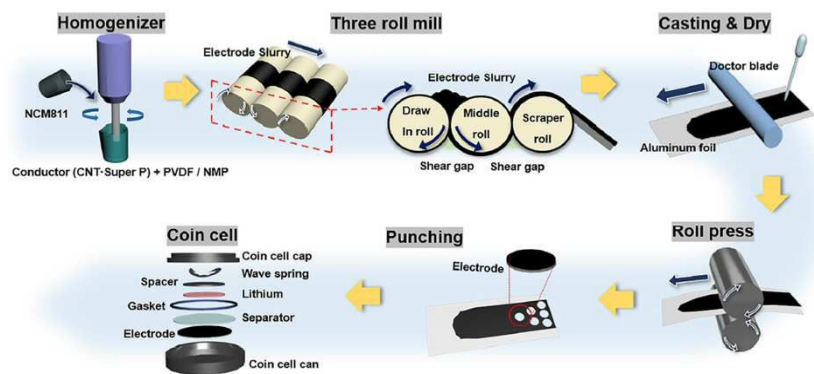
- [0060] 이하 실시예 및 비교예를 바탕으로 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 하기 실시예 및 비교예는 본 발명을 더욱 상세히 설명하기 위한 하나의 예시일 뿐, 본 발명이 하기 실시예 및 비교예에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0062] [실시예 1]
- [0063] 4시간 동안 질소 퍼징된 NMP 용매에 80℃에 2시간 동안 진공오븐에서 건조된 PVDF(Poly(vinylidene fluoride) average Mw ~530,000, pellets, Sigma Aldrich)를 투입하고 300rpm에서 2일간 교반하여 10wt%의 PVDF 용액을 제조하였다. 상기 PVDF 용액 10g에 카본나노튜브 0.5g을 균질화기(Homogenizer)로 8,000rpm에서 30분간 예비혼합을 하여 분산액을 제조하였다. 상기 예비혼합은 용액의 과열을 방지하기 위해 얼음 수조 내에서 진행하였다.
- [0064] 상기 분산액에 NCM811 분말 8.5 g을 투입하고 7,000 rpm 속도로 40분 동안 교반하였다.
- [0065] 상기 교반된 혼합용액을 쓰리롤 밀(three roll mill)를 5번 정도 반복하여 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다.
- [0066] 상기 쓰리롤 밀의 밀링속도는 50 rpm 미만이었으며, 각 전면/후면 롤 사이의 간격은 0.04 및 0.12mm이다.
- [0068] [실시예 2]
- [0069] 실시예 1에서 상기 카본나노튜브 대신에 카본블랙인 super p를 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0071] [비교예 1]
- [0072] 실시예 1에서 균질화기 대신에 Sonicator를 30분간 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0074] [비교예 2]
- [0075] 실시예1에서 상기 PVDF 용액 10g에 카본나노튜브 0.5g 및 NCM811 분말 8.5g를 모두 투입하여 균질화기(Homogenizer)로 6000rpm에서 30분간 예비혼합을 한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.
- [0077] [실시예 4]
- [0078] 실시예 1의 양극슬러리를 닥터블레이드를 사용하여 알루미늄 호일 위 고르게 도포하여 60℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 롤 프레스로 0.05mm의 두께로 압연 후 80℃ 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 12시간 건조하여, 14 Φ크기의 전극을 제조하였다.
- [0079] 상기 전극을 이용하여 2032 타입의 코인셀을 조립한 후, 3.0 내지 4.2 V의 영역에서 100 cycle까지의 충방전 및 율속 실험을 진행하였다.
- [0081] [실시예 5]
- [0082] 실시예 2의 양극슬러리를 닥터블레이드를 사용하여 알루미늄 호일 위 고르게 도포하여 60℃에서 12시간 건조하였다. 이후, 롤 프레스로 0.05mm의 두께로 압연 후 80℃ 진공 오븐에서 12시간 이상 건조하여 12시간 건조하여, 14 *? 크기의 전극을 제조하였다.
- [0083] 상기 전극을 이용하여 2032 타입의 코인셀을 조립한 후, 3.0 내지 4.2 V의 영역에서 100 cycle까지의 충방전 및 율속 실험을 진행하였다.
- [0085] 도 2에서 a)는 분산되기 전의 CNT SEM 이미지, b)는 분산되기 전의 Super P SEM 이미지이며 c)는 분산후의 CNT SEM 이미지 및 d)는 분산후의 Super p의 SEM 이미지이다. 상기 도 2에서 보는 바와 같이, 상기 호모게나이저 및 롤밀을 순차적으로 사용함에 따라 각각의 분산성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상기 도전재의 차원

에 관계없이 전부 균일한 분산성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

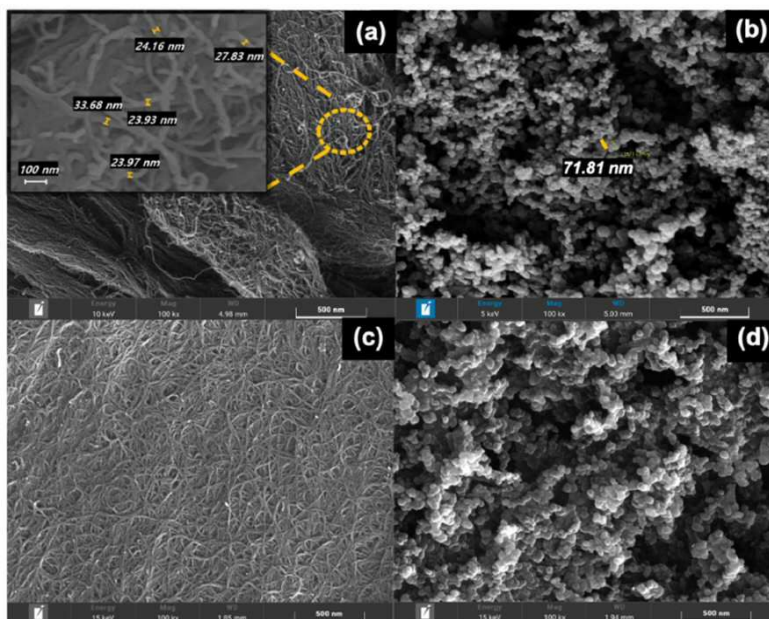
- [0086] 도 3은 양극슬러리의 SEM 이미지이며, a)는 실시예 1의 양극슬러리의 단면 및 표면 이미지이며, b)는 실시예 2의 양극슬러리의 단면 및 표면이미지이다.
- [0087] 상기 양극 슬러리의 이미지는 양극 슬러리의 캐스팅 후, 롤 프레스 공정까지 거친 전극의 단면 또는 표면 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 상기 SEM 이미지에서도 결함이나 불균일함 없이 고르게 잘 분산된 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 또한 도 4는 실시예 1 및 실시예 2의 양극슬러리의 EDS 맵핑 이미지이다. 상기 이미지를 보면 니켈, 코발트, 망간, 탄소, 플루오르, 산소 등이 매우 고르게 분산된 것을 확인할 수 있다. 이는 본 양극슬러리에 도전재뿐만 아니라 활물질 또한 고르게 분산된 것을 확인할 수 있었다.
- [0089] 도 5는 실시예 4의 충방전 데이터이며 도 6는 실시예 5의 충방전 데이터이다. 상기 충방전테스트는 3.0 - 4.2V 사이에서 충방전을 진행하였으며, 도 5 내지 도 6의 충방전 곡선은 0.1 C에서 두 사이클을 측정, 그 이후에는 0.5 C 조건으로 100 사이클까지를 나타낸 그래프이다.
- [0090] 상기 실시예 4 내지 5의 용량은 사이클 증가에 따라 점점 감소하는 경향성을 나타내지만, 감소율이 심각하지 않았으며, 큰 저하를 보이지 않았다.
- [0091] 도 7은 실시예 1과 실시예 2의 사이클 성능을 나타낸 그래프이며, 도 7에서 실시예 4의 용량은 176 mAhg^{-1} , 100 사이클 이후 89.5%의 용량 유지율을 보였으며, 실시예 5의 용량은 169 mAhg^{-1} 에서 100 사이클 이후 90%의 용량 유지율을 나타내었다.
- [0092] 또한, 도 8은 실시예 4와 실시예 5의 율속 특성을 나타낸 그래프이다. 상기 실시예 4 내지 5 모두 2 C와 5 C 측정 후 1 C로 충방전 테스트를 진행했을 때 capacity retention이 잘 이루어지는 것을 확인할 수 있다.
- [0093] 이에 반해 상기 비교예 1은 도 9의 a)는 양극슬러리의 SEM 이미지에 기재된 바와 같이, 탄소나노튜브가 엉켜있는 것을 확인할 수 있다. 이는 단순 sonicator로는 분산이 어려우며, 당연히 호모게나이저 및 롤밀을 순차적으로 진행해야만 상기 양극슬러리의 분산도가 우수해지는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 또한, 비교예 2는 도 9의 b)는 양극슬러리의 SEM 이미지에 기재된 바와 같이, super p가 응집되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 도전재, 바인더 및 양극활물질을 동시에 투입하여 호모게나이저로 분쇄하면서 오히려 응집현상이 생기는 문제점을 확인할 수 있다.
- [0096] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0097] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

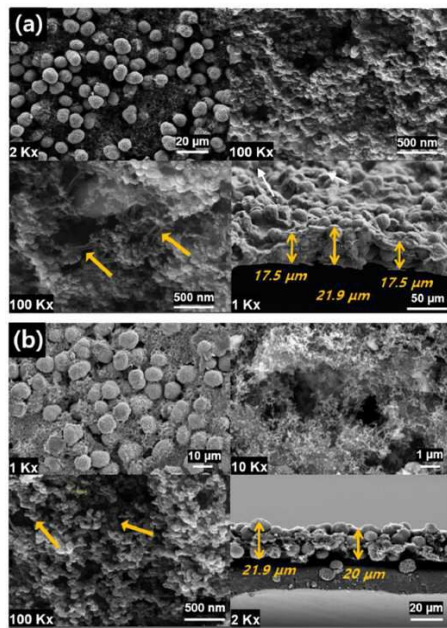
도면1



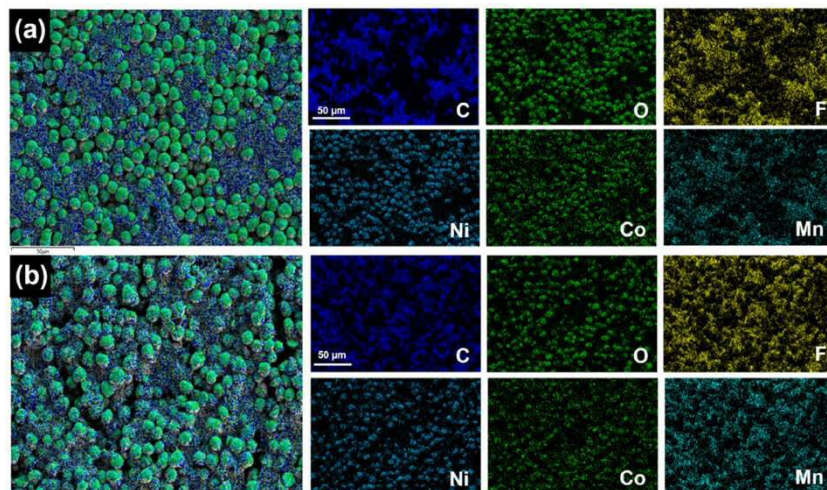
도면2



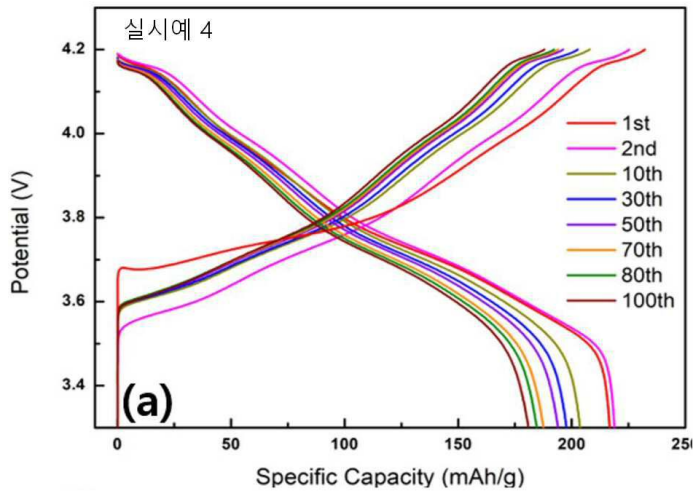
도면3



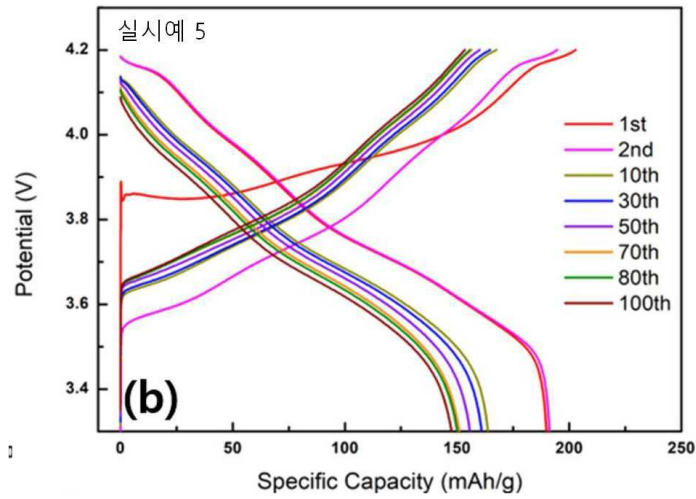
도면4



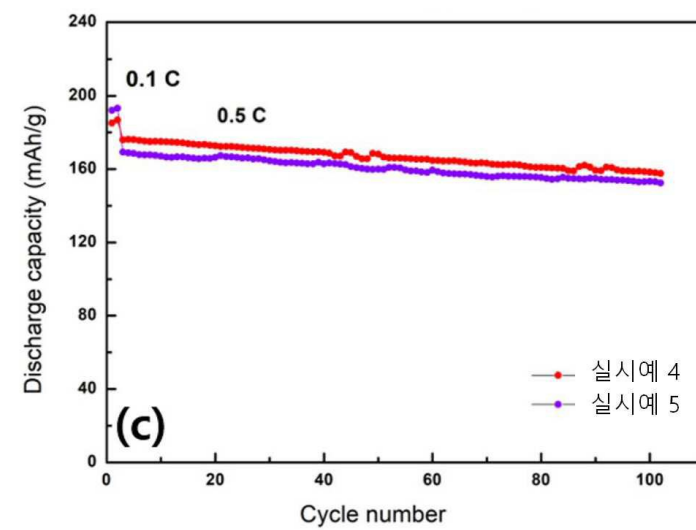
도면5



도면6



도면7



도면8

