



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0117547
(43) 공개일자 2019년10월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) C08F 220/18 (2006.01)
C09J 133/08 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/662 (2013.01)
C08F 220/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7024344
- (22) 출원일자(국제) 2018년02월08일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년08월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/CN2018/075839
- (87) 국제공개번호 WO 2018/145646
국제공개일자 2018년08월16일
- (30) 우선권주장
201710068574.6 2017년02월08일 중국(CN)

- (71) 출원인
블루 오션 & 블랙 스톤 테크놀로지 컴퍼니 리미티드 (베이징)
중국 101111, 베이징, 통저우 디스트릭트, 징하이 리우루, 컴파운드 넘버 1, 빌딩 넘버 1, 17층, 유닛 1707
- (72) 발명자
바이 평루이
중국 101111, 베이징, 통저우 디스트릭트, 징하이 리우루, 컴파운드 넘버 1, 빌딩 넘버 1, 17층, 유닛 1707
리, 치양
중국 101111, 베이징, 통저우 디스트릭트, 징하이 리우루, 컴파운드 넘버 1, 빌딩 넘버 1, 17층, 유닛 1707
루어, 허빈
중국 101111, 베이징, 통저우 디스트릭트, 징하이 리우루, 컴파운드 넘버 1, 빌딩 넘버 1, 17층, 유닛 1707
- (74) 대리인
이정현

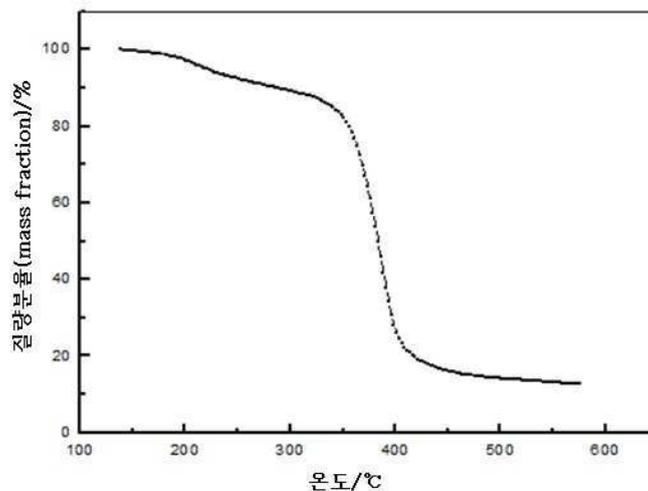
전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 및 그의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 및 그의 제조 방법을 제안함으로써, 종래 기술에서 리튬 이온 전지 양극의 적층 밀도가 상당히 낮고, 건조 후 쉽게 부서지며, 유연성이 떨어지고, 제품 수율과 생산효율이 낮은 기술문제 등을 해결하는 데 그 목적이 있다. 본 발명에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법은 물을 분산 매질로 삼아 아크릴레이트(acrylate) 단량체, 양친매성 반응형 유화제, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 첨가해 균일하게 교반하고, 승온시켜 중합반응을 개시해 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 수득한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C09J 133/08 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

C08F 2220/1825 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

물을 분산 매질로 삼아 아크릴레이트(acrylate) 단량체, 양친매성 반응형 유화제, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 첨가해 균일하게 교반하고, 승온시켜 중합반응을 개시해 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 수득하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 아크릴레이트 단량체는 메타크릴산메틸(methyl methacrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 하이드록시에틸 아크릴레이트(hydroxyethyl acrylate), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 이타콘산(itaconic acid), 메타크릴산, 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate) 또는 옥틸 아크릴레이트(octyl acrylate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

양친매성 반응형 유화제는 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설퍼네이트(acrylamido isopropyl sodium sulfonate), 알릴(allyl)을 함유한 특수 알코올 에테르 설퍼네이트(alcohol ether sulfonate), 이중 결합을 가진 알코올 에테르 소듐 설퍼숙시네이트(alcohol ether sodium sulfosuccinate), 알릴옥시 하이드록시프로필 소듐 설퍼네이트(allyloxy hydroxypropyl sodium sulfonate) 또는 소듐 알킬아미드 비닐 설퍼네이트(sodium alkylamide vinyl sulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체는 옥타데실 아크릴레이트(octadecyl acrylate), 옥틸 아크릴레이트(octyl acrylate), 라우레이트(laurate), 헵타데실 아크릴레이트(heptadecyl acrylate), 옥타데실 메타크릴레이트(octadecyl methacrylate), 사이클로헥실 아크릴레이트(cyclohexyl acrylate), 비닐 버사테이트(vinyl versatate), 벤질 아크릴레이트(benzyl acrylate) 또는 퍼플루오알킬 아크릴레이트(perfluoroalkyl acrylate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 개시제는 무기 과산화계 개시제, 아조계(azo) 개시제, 유기 과산화계 개시제, 수용성 산화환원 개시제 또는 유용성 산화환원 개시제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 개시제는 아조디비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 과산화 벤조일(benzoyl peroxide), 과황

산나트륨, 과황산암모늄, 과황산염 또는 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 기능성 단량체 용량은 단량체 총 용량의 5% 내지 40%를 차지하고/하거나, 상기 양친매성 반응형 유화제 용량은 총 중량의 0.1% 내지 8%를 차지하고; 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 고체 함량은 10% 내지 25%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 양친매성 반응형 유화제 용량은 총 중량의 0.5% 내지 2%를 차지하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

반응 과정 중의 교반 속도는 200 내지 800rpm이고, 상기 개시의 온도는 40℃ 내지 90℃인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 10

청구항 1 내지 청구항 9 중 어느 한 항에 따른 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법을 통해 만들며, 그 고체 함량은 10% 내지 25%이고, 점도 범위는 800mPa.s 내지 20000mPa.s인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 기능성 단량체는 아크릴레이트류이며, 아크릴레이트류를 형성할 때 “-OH”를 제공하는 일방에 7개 이상의 탄소 원자가 포함되고, 바람직하게는, “-OH”를 제공하는 일방에 7 내지 18개의 탄소 원자가 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 기능성 단량체는 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

청구항 13

유리 전이 온도가 0℃보다 낮은 것을 특징으로 하는 청구항 1 내지 청구항 9, 청구항 11 내지 청구항 12 중 어느 한 항의 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법으로 수득한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 또는 청구항 10의 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더.

청구항 14

제13항에 있어서,

유리 전이 온도가 -9℃보다 낮은 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더.

청구항 15

제14항에 있어서,

유리 전이 온도가 -14°C 내지 -24°C 인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더.

청구항 16

리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 제조에서 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 기능성 단량체의 응용.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 기능성 단량체는 아크릴레이트류이며, 아크릴레이트류를 형성할 때 “-OH” 를 제공하는 일방에 7개 이상의 탄소 원자가 포함되고, 바람직하게는, “-OH” 를 제공하는 일방에 7 내지 18개의 탄소 원자가 포함되는 것을 특징으로 하는 응용.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 기능성 단량체는 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트인 것을 특징으로 하는 응용.

청구항 19

제조 과정 중 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 기능성 단량체를 첨가하는 단계가 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지 기술분야에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 신에너지 프로젝트는 신항 산업 중 하나로서 국가의 에너지 절약 및 오염 저감과 지속 가능한 발전이라는 정책 방침에 부합하며, 산업 구조의 조정과 모델 전환에 상당한 도움이 된다. 리튬 이온 이차 전지는 신에너지 산업에서 아주 중요한 구성 요소 중 하나이며, 에너지 밀도가 높고 수명이 길며 부피가 작고 가벼울 뿐만 아니라 안전성이 높고 환경오염이 없다는 장점 등이 있어 전기차, 항공우주, 통신 설비 및 각종 휴대 전자제품에 광범위하게 이미 응용되고 있으며 21세기에 전망이 가장 밝은 이상적인 에너지원으로 부상했다.

[0003] 리튬 이온 전지는 통상적으로 전기 활성 물질, 도전체와 바인더 용액을 균일하게 혼합 연마해 슬러리로 만든 후 집전장치인 동박 또는 알루미늄박 상에 도포하며 건조, 압밀 다짐 등 공정 처리를 거쳐 제작된다. 여기에서 리튬 이온 전지 바인더는 리튬 이온 전지 제조 과정에서 필수불가결한 원료 중 하나로서 양극, 음극 전기 활성 재료와 도전체를 집전장치 상에 부착시키는 역할을 한다.

[0004] 리튬 이온 전지 양극 바인더는 주로 두 가지 유형으로 나뉜다. 하나는 유기 용매를 분산제로 채택하는 유성 바인더로 현재 비교적 광범위하게 응용되는 것은 플루오로폴리머(fluoropolymer) 바인더이다. 예를 들어 N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone, NMP)를 용매로 한 폴리비닐 리텐플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF)가 있는데, 상기 바인더는 유기 용매 용량이 크고 제작과정에서 휘발되기 쉬워 환경을 오염시키는 동시에 작업자의 건강에도 비교적 큰 피해를 가할 뿐만 아니라 플루오로폴리머 및 그 용매는 가격이 비싸 생산원가가 높다. 또한 상기 PVDF 바인더는 충방전 순환 특성이 떨어지는 문제점이 더 있다. 다른 하나는 물을 분산제로 채택하는 수성 바인더로 현재 중국 발명특허 CN201410731027.8에서 비교적 이상적인 리튬 이온 전지 수성 바인더를 공개하였는데, SBS에 친유성 단량체와 친수성 단량체 및 개시제를 첨가하고 유성 수성 단량체를 적합한 화합반응을 통해 SBS 고분자 세그먼트 상에 그래프팅시킨다. 상기 바인더는 리튬 이온 전지 양극을 제작하는데 사용할 수 있으며 전극 재료에 우수한 부착 및 분산 성능을 부여해 준다. 그러나 상기 바인더는 리튬 이온 전지 양극 극편 제작 시 적층 밀도가 상당히 낮고 건조 후 극편이 비교적 쉽게 부서지며 건조 과정에서 쉽게 끝이 말리고 균열이 생기기 쉬워 제품 수율과 공장의 생산효율을 떨어뜨리는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 실시예에서는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 및 그의 제조 방법을 제안함으로써, 종래 기술에서 리튬 이온 전지 양극의 적층 밀도가 상당히 낮고 건조 후 쉽게 부서지며 유연성이 떨어지고 제품 수율과 생산효율이 낮은 기술문제 등을 해결하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일실시예에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법은 물을 분산 매질로 삼아 아크릴레이트(acrylate) 단량체, 양친매성 반응형 유화제, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 첨가해 균일하게 교반하고, 승온시켜 중합반응을 개시해 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 수득한다.

[0007] 여기에서, 상기 아크릴레이트 단량체는 메타크릴산메틸(methyl methacrylate), 메틸 아크릴레이트(methyl acrylate), 에틸 아크릴레이트(ethyl acrylate), 부틸 아크릴레이트(butyl acrylate), 하이드록시에틸 아크릴레이트(hydroxyethyl acrylate), 아크릴로니트릴(acrylonitrile), 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 아크릴아미드(acrylamide), 이타콘산(itaconic acid), 메타크릴산, 하이드록시프로필 아크릴레이트(hydroxypropyl acrylate) 또는 옥틸 아크릴레이트(octyl acrylate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0008] 여기에서, 양친매성 반응형 유화제는 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설페이트(acrylamido isopropyl sodium sulfonate), 알릴(allyl)을 함유한 특수 알코올 에테르 설페이트(alcohol ether sulfate), 이중 결합을 가진 알코올 에테르 소듐 설페숙시네이트(alcohol ether sodium sulfosuccinate), 알릴옥시 하이드록시프로필 소듐 설페이트(allyloxy hydroxypropyl sodium sulfonate) 또는 소듐 알킬아미드 비닐 설페이트(sodium alkylamide vinyl sulfonate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0009] 여기에서, 상기 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체는 옥타데실 아크릴레이트(octadecyl acrylate), 옥틸 아크릴레이트(octyl acrylate), 라우레이트(laurate), 헵타데실 아크릴레이트(heptadecyl acrylate), 옥타데실 메타크릴레이트(octadecyl methacrylate), 사이클로헥실 아크릴레이트(cyclohexyl acrylate), 비닐 버사테이트(vinyl versatate), 벤질 아크릴레이트(benzyl acrylate) 또는 퍼플루오로알킬 아크릴레이트(perfluoroalkyl acrylate)로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0010] 여기에서, 라우레이트는 예를 들어 라우릴 아크릴레이트(lauryl acrylate)이고, 퍼플루오로알킬 아크릴레이트는 예를 들어 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트(perfluoroalkylethyl acrylate) 등이다.

[0011] 여기에서, 상기 개시제는 무기 과산화계 개시제, 아조계(azo) 개시제, 유기 과산화계 개시제, 수용성 산화환원 개시제 또는 용융성 산화환원 개시제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0012] 여기에서, 상기 개시제는 아조디비스이소부티로니트릴(azobisisobutyronitrile), 과산화 벤조일(benzoyl peroxide), 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과황산염 또는 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.

[0013] 여기에서, 상기 기능성 단량체 용량은 단량체 총 용량의 5% 내지 40%를 차지하고/하거나, 상기 양친매성 반응형 유화제 용량은 총 중량의 0.1% 내지 8%를 차지하고; 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 고체 함량은 10% 내지 25%이다.

[0014] 여기에서, 상기 양친매성 반응형 유화제 용량은 총 중량의 0.5% 내지 2%를 차지한다.

[0015] 여기에서, 반응 과정 중의 교반 속도는 200 내지 800rpm이고, 상기 개시의 온도는 40℃ 내지 90℃이다.

[0016] 본 발명의 일실시예에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더는 앞서 언급한 어느 하나의 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법을 통해 만들며 그 고체 함량은 10% 내지 25%이고, 점도 범위는 800mPa.s 내지 20000mPa.s이다.

[0017] 본 발명의 구체적인 일실시방식에 있어서, 상기 기능성 단량체는 아크릴레이트류이며 아크릴레이트류를 형성할 때 “-OH” 를 제공하는 일방에 7개 이상의 탄소 원자가 포함된다.

- [0018] 본 발명의 구체적인 일 실시 방식에 있어서, “-OH”를 제공하는 일방에 7 내지 18개의 탄소 원자가 포함된다.
- [0019] 본 발명의 구체적인 일 실시 방식에 있어서, 상기 기능성 단량체는 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트이다.
- [0020] 본 발명의 구체적인 일 실시 방식에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더는 유리 전이 온도가 0℃보다 낮다. 바람직하게는, 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 유리 전이 온도는 -9℃보다 낮고, 더욱 바람직하게는 상기 바인더의 유리 전이 온도는 -14℃ 내지 -24℃이다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 일 측면에서 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 제조하는데 응용한다.
- [0022] 본 발명에서 제안하는 구체적인 일 실시 방식에 있어서, 상기 기능성 단량체는 아크릴레이트류이며 아크릴레이트류를 형성할 때 “-OH”를 제공하는 일방에 7개 이상의 탄소 원자가 포함되고, 바람직하게는 “-OH”를 제공하는 일방에 7 내지 18개의 탄소 원자가 포함된다.
- [0023] 본 발명에서 제안하는 구체적인 일 실시 방식에 있어서, 상기 기능성 단량체는 사이클로헥실 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트이다.
- [0024] 본 발명은 또 다른 일 측면에서, 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법을 제안하며, 구체적으로 여기에는 제조 과정 중 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체를 첨가하는 단계가 포함된다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명 실시예에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법은 조작 방법이 간단하고 제조한 바인더의 유연성이 우수하며 점도가 적절하기 때문에 리튬 이온 전지 양극 제작 시 양극 극편의 적층 밀도가 강화되고 극편이 팽창하며 끝이 말리거나 분열되는 현상이 나타나지 않는다. 상기 극편으로 제조한 전지는 순환 성능이 우수하여 제품의 수율과 공장의 생산효율이 향상된다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 본 발명 실시예1에서 제안하는 리튬 이온 양극 수성 바인더의 TGA 스펙트로그램이고;
- 도 2는 실시예 3에서 제안하는 리튬 이온 시험 전지의 충방전 순환도이고;
- 도 3은 본 발명 실시예 1에서 제안하는 리튬 이온 양극 수성 바인더의 DSC 분석도이고; 및
- 도 4는 본 발명 실시예 2에서 제안하는 리튬 이온 양극 수성 바인더의 DSC 분석도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하에서는, 본 발명 실시예의 도면을 통해 본 발명 실시예의 기술방안을 명확하고 완전하게 설명하기로 한다. 설명하는 실시예는 본 발명의 일부 실시예일 뿐, 모든 실시예가 아니다. 본 발명의 실시예를 기반으로 본 발명이 속한 기술분야의 당업자가 창조적인 노동력을 투입하지 않고 얻은 모든 기타 실시예는 모두 본 발명의 보호 범위에 속한다.
- [0028] 본 발명 실시예에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법에 있어서, 물을 분산 매질로 삼아 일반 아크릴레이트 단량체를 첨가하는 동시에 양친매성 반응형 유화제와 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 첨가한 후 교반한다. 개시제의 작용 하에서 개시 온도와 단량체의 첨가 시간을 제어함으로써 중합반응을 개시하여 특수 기능성 단량체의 분자 중 배열 조합을 변경시켜 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 제조한다. 본 발명의 일 실시예에서 반응 과정 중 비교적 높은 혼합 상태로 회전 속도는 200 내지 800rpm을, 개시 온도는 40℃ 내지 90℃를 유지한다.
- [0029] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 일반 아크릴레이트 단량체는 메타크릴산메틸, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 하이드록시에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴, 아크릴산, 메타크릴산, 아크릴아미드, 이타콘산, 메타크릴산, 하이드록시프로필 아크릴레이트 또는 옥틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.
- [0030] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 양친매성 반응형 유화제는 공중합이 가능한 하나의 탄소 탄소 이중 결합을

포함하며, 분자의 일단은 비극성의 소수기(hydrophobic group)이고 분자의 타단은 극성 친수성의 친수기(hydrophilic group)이다. 이는 구체적으로 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설퍼네이트, 알릴을 함유한 특수 알코올 에테르 설퍼네이트(예를 들어 NRS-10), 이중 결합을 가진 알코올 에테르 소듐 설퍼네이트(예를 들어 NRS-138), 알릴옥시 하이드록시프로필 소듐 설퍼네이트 또는 소듐 알킬아미드 비닐 설퍼네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다. 양친매성 반응형 유화제의 용량은 총 중량의 0.1% 내지 8%를 차지한다. 비교적 바람직한 실시예에서 양친매성 반응형 유화제의 용량은 총 중량의 0.5% 내지 2%를 차지한다.

- [0031] 본 발명 일실시예에 있어서, 상기 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체는 주쇄(main chain)에 하나의 중합 가능한 탄소 탄소 이중 결합을 포함하며 하나 또는 복수개의 비교적 긴 알킬기 측쇄를 포함하거나 또는 특수 구조의 기능 단량체(예를 들어 트리 구조(tree structure) 등 특수한 유연성 구조)를 포함하는 것을 주된 특징으로 한다. 이는 구체적으로 옥타데실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 라우레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 비닐 베타테이트, 벤질 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다. 일실시예에서 상기 기능성 단량체는 단량체 총 중량의 5% 내지 40%를 차지한다.
- [0032] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 개시제는 무기 과산화계 개시제, 아조계 개시제, 유기 과산화계 개시제, 수용성 산화환원 개시제 또는 유용성 산화환원 개시제로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이고, 이는 구체적으로 아조디비스이소부티로니트릴, 과산화 벤조일, 과황산나트륨, 과황산암모늄, 과황산염 또는 아황산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상이다.
- [0033] 본 발명의 일실시예에서는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 더 제안하며, 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더는 앞서 언급한 어느 하나의 상기 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법을 통해 만들며 그 고체 함량은 10 내지 25%이고 점도 범위는 800mPa.s 내지 20000mPa.s이다.
- [0034] 본 발명 중 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더에 적용하는 양극 전기 활성 재료는 LiFePO_4 , LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 및 그의 다양한 혼합물 등이다.
- [0035] 본 발명의 일실시예에서는 리튬 이온 전지 양극 극편을 더 제안하며, 상기의 수성 바인더를 사용하여 양극 활성 물질을 혼합해 슬러리를 제조한 후 집전장치 상에 도포하여 건조시키는데, 여기에서 슬러리 중 수성 바인더의 함량은 1% 내지 8%이고, 바람직하게는 2% 내지 6%이다.
- [0036] 본 발명의 실시예에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법은 조작 단계가 간단하고, 본 방법으로 제조한 바인더의 유연성이 우수하며 점도가 적절하기 때문에 리튬 이온 전지 양극 제작 시 양극 극편의 적층 밀도가 강화되고 극편이 평활하며 끝이 말리거나 분열되는 현상이 나타나지 않는다. 상기 극편으로 제조한 전지는 순환 성능이 우수하여 제품의 수율과 공장의 생산효율이 향상된다.
- [0037] 이하에서는 구체적인 실시예를 통해 본 발명에서 제안하는 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 제조 방법 및 본 방법으로 제조한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더를 더욱 자세하게 설명함으로써 본 발명의 이해를 돕고자 한다. 그러나 본 발명은 이하 실시예에 한정되지 않는다.
- [0038] 실시예 1
- [0039] 본 실시예에 있어서, 각각 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설퍼네이트, 라우레이트와 과황산나트륨을 양친매성 반응형 유화제로 채택하고, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 채택하고, 아크릴산, 아크릴아미드 및 아크릴산부틸의 혼합물을 아크릴레이트 단량체로 채택하며, 전체 제조 과정에서 아크릴레이트 단량체, 양친매성 반응형 유화제 및 기능성 단량체의 비율은 19:0.1:1이다.
- [0040] 구체적으로는 이하 단계를 통해 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 용액을 제조한다. 먼저 중량을 계산해 순서대로 반응기에 첨가한다. 즉 320중량부의 물, 0.4중량부의 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설퍼네이트, 25중량부의 아크릴산, 15중량부의 아크릴아미드, 36중량부의 아크릴산부틸 및 4중량부의 라우레이트를 400rpm 회전 속도 조건 하에서 교반하여 혼합한다. 온도가 82℃까지 올라가면 과황산나트륨을 첨가하여 중합반응을 개시하며 반응 시간은 40분이다. 그 후 회전속도를 550rpm까지 올리고 82℃ 개시 조건을 유지하며 보온 시간은 3시간으로 한다. 다시 약염기 조절 바인더를 첨가해 중성으로 조절하고(여기에서 약염기 조절 바인더는 암모니아수, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨 등 염기성 물질), 30분간 보온한 후 온도를 떨어뜨려 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 용액을 제조한다.
- [0041] 상기 수성 바인더는 유연성이 우수하며 DSC 분석 결과는 도 3에서 도시하는 바와 같다. 도 3에서 도시하는 바와

같이, 본 실시예에서 제조한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 유리 전이 온도는 -20.7°C 로 정상적인 사용 온도보다 낮기 때문에 사용 과정에서 바인더의 유연성을 보장해 준다. 상기 바인더는 점도가 $1500\text{mPa}\cdot\text{s}$ 로 적합하다. 상기 바인더의 TGA 스펙트로그램은 도 1에서 도시하는 바와 같으며, 스펙트로그램에서 알 수 있듯이 상기 수성 바인더는 열안정성이 탁월하며 분해온도가 350°C 보다 높다.

- [0042] 실시예 2
- [0043] 본 실시예에 있어서, 과황산나트륨을 개시제로 여전히 채택하기는 하나 다른 점은 알릴옥시 하이드록시프로필 소듐 설포네이트와 veova10(비닐 버사테이트)를 양친매성 반응형 유화제로 채택하고, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 채택하고, 아크릴산, 아크릴아미드, 아크릴산부틸, 아크릴산에틸 및 이타콘산의 혼합물을 아크릴레이트 단량체로 채택하고, 여기에서 이타콘산과 일부 아크릴산은 중합반응 개시 시간 구간에 일부 물과 함께 첨가한다. 전체 제조 과정에서 아크릴레이트 단량체, 양친매성 반응형 유화제 및 기능성 단량체의 비율은 17:0.25:2.5이다.
- [0044] 구체적으로 이하 단계에 따라 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 용액을 제조한다. 먼저 중량을 계산해 순서대로 반응기에 첨가한다. 즉 260중량부의 물, 1중량부의 알릴옥시 하이드록시프로필 소듐 설포네이트, 10중량부의 아크릴산, 12중량부의 아크릴아미드, 30중량부의 아크릴산부틸 및 4중량부의 아크릴산에틸, 및 10중량부의 veova10을 200rpm 회전 속도 조건 하에서 교반하여 혼합한다. 온도가 82°C 까지 올라가면 과황산나트륨을 첨가하여 중합반응을 개시하며 반응시간은 20분이다. 그 후 회전속도를 300rpm까지 올리고 8중량부의 아크릴산, 4중량부의 이타콘산 및 60중량부의 물을 첨가하고 86°C 반응 조건을 유지하며 보온 시간은 4시간으로 한다. 다시 약 염기 조절 바인더를 첨가해 중성으로 조절하고(여기에서 약염기 조절 바인더는 암모니아수, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨 등 염기성 물질), 30분간 보온한 후 온도를 떨어뜨려 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 용액을 제조한다.
- [0045] 상기 수성 바인더는 점도가 $4000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이며 고체 함량은 20%이고 기계 안정성이 우수하다.
- [0046] DSC 분석 결과는 도 4에서 도시하는 바와 같다. 도 4에서 도시하는 바와 같이, 본 실시예에서 제조한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 유리 전이 온도는 -18.9°C 로 정상적인 사용 온도보다 낮기 때문에 사용 과정에서 바인더의 유연성을 보장해 준다.
- [0047] 실시예 3
- [0048] 망간+삼성분계를 양극 전기 활성 재료로 삼고 실시예 2에서 제조한 수성 바인더 용액을 채택하여 양극 슬러리를 제조한다. 전체 양극 슬러리 중 재료의 배합비는 수성 바인더 2.0%, 양극 재료 95%, 도전재 S-P 3%이다.
- [0049] 상기에서 제조한 양극 슬러리의 고체 함량은 70%, 점도는 $8000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 이다. 상기 슬러리는 요변성이 우수하며 도포 과정에 18m의 건조 채널을 채택하고 여기에서 건조 채널 온도는 90°C - 110°C - 120°C - 100°C - 90°C 로 설정하며 8m/min의 속도로 도포한다. 상기 슬러리로 제조한 양극 극편은 평활하며 끝이 말리거나 균열이 일어나지 않고 적층밀도가 높고 극편의 수율 역시 높은 장점이 있다.
- [0050] 상기 양극 극편을 망간산 리튬(BN-M01) 활성 물질에 매칭시켜 리튬 이온 시험 전지를 조립하여 응용 테스트를 진행하였으며 그 결과는 도 2에서 도시하는 바와 같다. 도 2는 상기 리튬 이온 시험 전지의 충전 순환도를 도시한 것이며, 여기에서 세로 좌표는 용량 유지량이고 가로 좌표는 충전 순환 횟수(회)이다. 도 2에서 알 수 있듯이 시험 전지의 첫 회 충전 용량은 90%보다 커 발휘되는 용량이 우수하고 방전 곡선 플랫폼이 안정적이다. 1c 순환 200회를 채택한 후 전지 용량이 기본적으로 떨어지지 않았고 500주기 순환 후에도 전지 용량 유지율이 현저하게 떨어지지 않고 기본적으로 90% 이상을 유지하였으며 용량 감소가 적었다.
- [0051] 실시예 4
- [0052] 본 실시예에 있어서, 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설포네이트, 라우릴 아크릴레이트와 과황산나트륨을 양친매성 반응형 유화제로 채택하고, 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체 및 개시제를 채택하고, 아크릴산, 아크릴아미드 및 아크릴산부틸의 혼합물을 아크릴레이트 단량체로 채택한다. 전체 제조 과정에서 아크릴레이트 단량체, 양친매성 반응형 유화제 및 기능성 단량체의 비율은 19:0.15:1이다.
- [0053] 구체적으로 이하 단계에 따라 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 용액을 제조한다. 먼저 중량을 계산해 순서대로 반응기에 첨가한다. 즉 320중량부의 물, 0.4중량부의 아크릴아미도 이소프로필 소듐 설포네이트, 25중량부의 아크릴산, 15중량부의 아크릴아미드, 36중량부의 아크릴산부틸 및 6중량부의 라우릴 아크릴레이트를 400rpm 회전 속도 조건 하에서 교반하여 혼합한다. 온도가 82°C 까지 올라가면 과황산나트륨을 첨가하여 중합반응을 개시

하며 반응시간은 40분이다. 그 후 회전속도를 550rpm까지 올리고 82℃ 개시 조건을 유지하며 보온 시간은 3시간으로 한다. 다시 약염기 조절 바인더를 첨가해 중성으로 조절하고(여기에서 약염기 조절 바인더는 암모니아수, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨 등 염기성 물질), 30분간 보온한 후 온도를 떨어뜨려 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더 용액을 제조한다.

[0054] 상기 수성 바인더의 DSC 분석 결과에 따르면, 유리 전이 온도는 -21.2℃로 정상적인 사용 온도보다 낮기 때문에 사용 과정에서 바인더의 유연성을 보장해 준다. 또한 상기 바인더는 점도가 2300mPa.s로 적절하며 분해 온도가 350℃보다 높다.

[0055] 실시예 5

[0056] 본 실시예에 있어서, 그 제조 방법은 실시예 4와 동일하나 다른 점은 각각 옥타데실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 벤질 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나를 양친매성의 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체로 삼아 제조한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더라는 것이며, DSC 분석에 따른 실험 결과는 표 1과 같다.

[0057] 표 1 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더별 유리 전이 온도

기능성 단량체	유리 전이 온도(℃)
옥타데실 아크릴레이트	-23.8
옥틸 아크릴레이트	-14.4
헵타데실 아크릴레이트	-16.8
옥타데실 메타크릴레이트	-12.7
사이클로헥실 아크릴레이트	-9.8
벤질 아크릴레이트	-10.6
퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트	-10.2

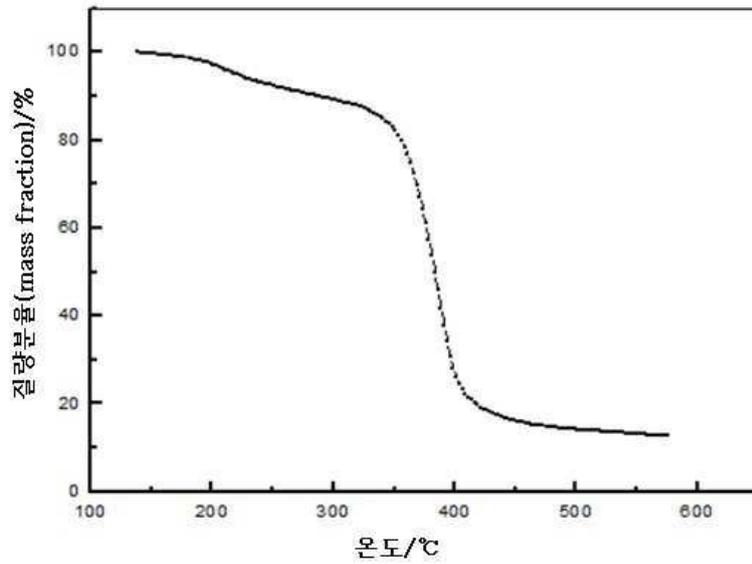
[0058]

[0059] 각각 옥타데실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 라우릴 아크릴레이트, 헵타데실 아크릴레이트, 옥타데실 메타크릴레이트, 사이클로헥실 아크릴레이트, 비닐 버사테이트, 벤질 아크릴레이트 또는 퍼플루오로알킬 에틸 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 양친매성의 고분자 사슬 유연성을 향상시키는 특수 작용기를 가진 기능성 단량체로 삼았으며, 제조한 리튬 이온 전지 양극 수성 바인더의 유리 전이 온도는 -9℃ 내지 -24℃이다.

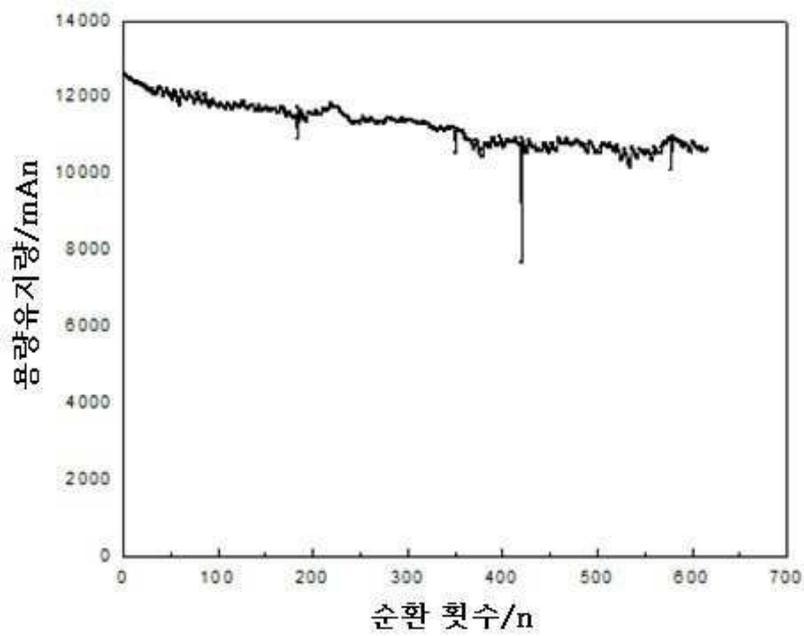
[0060] 상기 내용은 본 발명의 비교적 바람직한 실시예에 불과하며 본 발명을 한정하지 않는다. 본 발명의 정신과 원칙을 기반으로 진행한 임의 수정, 동등한 수준의 치환 등은 모두 본 발명의 보호범위 내에 속한다.

도면

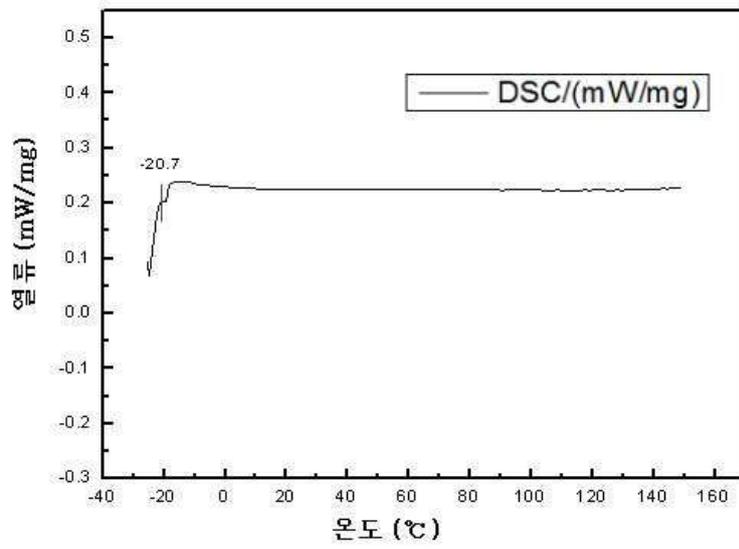
도면1



도면2



도면3



도면4

