



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0113505
(43) 공개일자 2024년07월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08F 214/22* (2006.01)
C08F 214/26 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
C08F 214/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7019775
- (22) 출원일자(국제) 2022년11월25일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년06월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/083346
- (87) 국제공개번호 WO 2023/094622
 국제공개일자 2023년06월01일
- (30) 우선권주장
 21211097.7 2021년11월29일
 유럽특허청(EPO)(EP)

- (71) 출원인
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20
- (72) 발명자
 밀레판티 스테파노
 이탈리아 21049 트라다테 (브이에이) 비아 엔리코 마테이 13
 마라니 알레시오
 이탈리아 23900 레코 비콜로 포사토 2
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **뛰어난 금속-접착 특성을 갖는 TFE계 플루오로중합체**

(57) 요약

본 발명은 배터리용 전극을 위한 바인더 제제로서 사용하기 위한 뛰어난 금속-접착 특성을 갖는 VDF계 플루오로중합체에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 214/26 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/043 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 2004/028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 바인더 조성물[바인더(B)]로서,

- 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도되는 반복 단위, 및
- 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로부터 유도되는 반복 단위

를 포함하는 VDF계 공중합체[중합체(A)]를 포함하며,

여기서, 중합체(A)는 적어도 2개의 용점을 가지되, 하나의 용점은 220℃ 미만이고, 하나의 용점은 250℃ 초과인 것을 특징으로 하는, 바인더(B).

청구항 2

제1항에 있어서, 중합체(A)는 하나의 용점이 180℃ 미만이고, 하나의 용점이 300℃ 초과인, 바인더(B).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체(A)는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 플루오린화 공단량체, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 플루오로디옥솔, 플루오로디옥살란, 퍼플루오로알킬 에틸렌 단량체(예를 들어, 퍼플루오로부틸에틸렌(PFBE), 퍼플루오로헥실에틸렌(PFHE) 및 퍼플루오로옥틸에틸렌(PFOE)), 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단량체(예를 들어, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐 에테르)(PEVE), 및 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)(PPVE))로 구성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 단량체를 추가로 함유하는, 바인더(B).

청구항 4

전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 전극-형성 조성물[조성물(C)]로서,

- a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);
- b) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 바인더(B); 및
- c) 선택적으로, 적어도 하나의 전도제

를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물(C).

청구항 5

전기화학 전지용 전극[전극(E)]의 제조 공정으로서,

- A) 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 VDF계 공중합체[중합체(A)]를 제공하는 단계;
 - B) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 중합체(A), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 용매의 부재 하에서 건식 혼합하여 건조 전극 형성 조성물[조성물(C)]을 제공하는 단계;
 - C) 단계 B)에서 획득된 조성물(C)을 압착기(compact)에 공급하여 자립형(self-supporting) 건조 필름을 형성하는 단계; 및
 - D) 건조 필름을 전기 전도성 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계
- 를 포함하는, 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 단계 B)에서, 건식 혼합은 균일한 건조 혼합물이 형성될 때까지, 예를 들어 밀(mill), 혼합기 또는 블렌더 내에서 수행되는, 공정.

청구항 7

제5항에 있어서, 단계 C)는 200℃를 초과하지 않는 온도에서, 바람직하게는 180℃ 미만의 온도에서 수행되는, 공정.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 수득 가능한 2차 배터리용 전극(E).

청구항 9

제8항에 따른 적어도 하나의 전극(E)을 포함하는, 2차 배터리 또는 커패시터와 같은, 전기화학 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전기화학 디바이스는

- 양극 및 음극

을 포함하는 2차 배터리이며,

여기서, 양극 및 음극 중 적어도 하나는 제8항에 따른 전극(E)인, 전기화학 디바이스.

청구항 11

제11항에 있어서, 상기 전기화학 디바이스는

- 양극 및 음극

을 포함하는 2차 배터리이며,

여기서, 양극은 제8항에 따른 전극(E)인, 전기화학 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] **관련 출원과의 상호 참조**

[0002] 본 출원은 2021년 11월 29일에 출원된 유럽 특허 출원 21211097.7에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 발명은 배터리용 전극을 위한 바인더 제제로서 사용하기 위한 뛰어난 금속-접착 특성을 갖는 VDF계 플루오로 중합체에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 지금까지, 리튬 2차 배터리의 전극은 주로 용매 또는 수성 매질 중에 전극 활성 물질, 첨가제 및 바인더가 분산된 슬러리를 제조하는 단계, 및 슬러리를 전극 필름을 형성하는 방식으로 가공하는 단계를 포함하는 습식 공정에 의해 제조되어 왔다.

[0006] VDF의 비율이 50 내지 80 몰%인, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 공중합체는 습식 공정에 의한 2차 배터리용 전극의 제조를 위한 바인더로 사용되는 것으로 알려져 있다. 예를 들어, EP 0964464는 활성 물질 및 유기 용매, 예컨대 NMP를 포함하는 전극-형성 슬러리 조성물의 제조에서, VDF로부터 유도되는 반복 단위를 적어도 60 몰%로 포함하는 VDF/TFE 공중합체를 사용하는 것; 상기 전극-형성 슬러리 조성물을 금속 포일 상에 코팅하여 전극을 제조하는 것을 개시하고 있다.

[0007] 건식 전극 공정은 상기 언급된 습식 공정에 필요한 시간 소모적이고 비용이 많이 드는 건조 절차를 줄이기 위해 개발되었다.

[0008] 통상적인 건식 공정은 특정 중합체의 피브릴화 특성을 사용하여, 내장된 전도성 물질을 위한 매트릭스를 제공한

다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 플루오로중합체 계열의 중합체 중 일부는 특히, 2차 배터리에서 사용되는 일반적인 전해질 용매에서, 심지어 높은 작동 또는 보관 온도에서 유기 용매를 사용하는 경우에도 불활성이고 안정적이다.

[0009] 예를 들어, 건식 전극 제조 공정은 PTFE 바인더를 분말 형태의 활성 전극 물질과 배합하는 단계, 및 캘린더링하여 전극 필름을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0010] 그러나, PTFE는 전극 활성 물질과의 응집력이 우수하고 PTFE 바인더와 전극 활성 물질의 독립형(free-standing) 필름을 형성할 수 있지만, 집전체에 대한 접착성에는 어려움이 있다.

[0011] 본 출원인은 놀랍게도 특정 VDF계 플루오로중합체가 PTFE에 대해 금속에 대한 개선된 접착력을 나타내고, 동시에 저온에서의 건식 공정 또는 압출에 의한 전극의 제조에 적합하게 만드는 우수한 가공성을 가지며, 그럼으로써 매우 효율적인 공정으로 전극을 제공한다는 것을 알아내었다.

발명의 내용

[0012] 따라서, 전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 바인더 조성물[바인더(B)]이 본 명세서에 제공되며, 상기 바인더(B)는

[0013] - 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유도되는 반복 단위, 및

[0014] - 테트라플루오로에틸렌(TFE)으로부터 유도되는 반복 단위

[0015] 를 포함하는 VDF계 공중합체[중합체(A)]를 포함하며,

[0016] 여기서, 중합체(A)는 적어도 2개의 용점을 가지되, 하나의 용점은 220°C 미만이고, 하나의 용점은 250°C 초과인 것을 특징으로 한다.

[0017] 또 다른 양태에서, 본 발명은 전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 전극-형성 조성물[조성물(C)]을 제공하며, 상기 조성물(C)은

[0018] a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);

[0019] b) 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B); 및

[0020] c) 선택적으로, 적어도 하나의 전도체

[0021] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 놀랍게도, 본 출원인은 바인더(B)의 가공성이 그것을 저온에서의 건식 공정 또는 압출에 의한 전극의 제조에 적합하게 하고, 그럼으로써 매우 효율적으로 공정으로 전극을 제공한다는 것을 알아내었다.

[0023] 따라서 또 다른 양태에서, 본 발명은 하기 단계들을 포함하는, 전기화학 전지용 전극[전극(E)]의 제조 공정을 제공한다:

[0024] -A) 상기에 정의된 바와 같은 VDF계 공중합체[중합체(A)]를 제공하는 단계;

[0025] -B) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 중합체(A), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도체를 용매의 부재 하에서 건식 혼합하여 건조 전극 형성 조성물[조성물(C)]을 제공하는 단계;

[0026] -C) 단계 B)에서 획득된 조성물(C)을 압착기(compact)에 공급하여 자립형(self-supporting) 건조 필름을 형성하는 단계; 및

[0027] -D) 건조 필름을 전기 전도성 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계.

[0028] 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 공정에 의해 획득 가능한 2차 배터리용 전극(E)을 제공한다.

[0029] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 전극(E)을 포함하는 전기화학 디바이스, 예컨대 2차 배터리 또는 커패시터에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 본 발명과 관련하여, 용어 "중량%"(wt%)는 혼합물 내의 특정 성분의 함량을 나타내며, 그 성분의 중량과 혼합물

의 총 중량 사이의 비로 계산된다. 중합체/공중합체 내의 특정 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 언급할 때, 중량%(wt%)는 중합체/공중합체의 총 중량에 대한 해당 단량체의 반복 단위의 중량 사이의 비를 나타낸다. 액체 조성물의 총 고형물 함량을 언급할 때, 중량%(wt%)는 액체 내 모든 비휘발성 성분들의 중량 사이의 비를 나타낸다.

- [0031] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "접착한다" 및 "접착"은 2개의 층이 접촉 표면을 통해 서로 영구적으로 부착됨을 나타낸다.
- [0032] 본 명세서에서, 용어 "전기화학 디바이스"는, 양극, 음극 및 액체 전해질을 포함하며, 단층 또는 다층 세퍼레이터가 상기 전극들 중 하나의 적어도 한쪽 표면에 접촉되어 있는 전기화학 전지/조립체를 나타내고자 한다. 적합한 전기화학 디바이스의 비제한적인 예에는 특히, 2차 배터리, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 2차 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리, 납-산 배터리, 및 커패시터, 특히 리튬 이온-기반 커패시터 및 전기 이중층 커패시터 (슈퍼커패시터)가 포함된다. 전기화학 전지의 비제한적인 예에는, 특히 배터리, 바람직하게는 2차 배터리, 및 전기 이중층 커패시터가 포함된다.
- [0033] 본 발명의 목적상, "2차 배터리"는 재충전가능 배터리를 나타내고자 한다. 2차 배터리의 비제한적인 예에는, 특히 알칼리 또는 알칼리-토류 2차 배터리가 포함된다.
- [0034] 본 명세서에 기재된 각각의 중합체(A)는, 220°C 미만, 바람직하게는 180°C 미만인 적어도 하나의 용융 온도, 및 250°C 초과, 심지어는 300°C 초과인 하나의 용융 온도를 갖는다.
- [0035] 본 출원인은 놀랍게도, 중합체(A)의 적어도 하나의 용점이 220°C 미만인 경우, 설령 적어도 또 다른 더 높은 용점(250°C 초과, 또는 심지어 300°C 초과)이 존재하더라도, 중합체는 금속에 대한 높은 접착력을 나타내며, 그럼으로써 금속 집전체에 대한 높은 접착력을 갖는 전극의 제조를 위한 바인더로 사용하기에 적합하다는 것을 알아내었다.
- [0036] 중합체(A)의 용융 온도는 시차 주사 열량측정법(이하, DSC로도 지칭됨)에 의해 얻은 DSC 곡선으로부터 결정될 수 있다.
- [0037] 중합체(A)는 바람직하게는 반결정질 플루오로수지이다.
- [0038] 본 명세서에서, 용어 "반결정질"은, 백본(backbone) 내에 적어도 하나의 결정화 가능한 부분 및 적어도 하나의 비결정질 부분을 포함하고, 적어도 1차 가역적 상변화 온도, 예컨대 용점(고체-액체 전이)를 나타내는 중합체(A)를 나타내고자 한다.
- [0039] 중합체(A)는 바람직하게는 다수의 흡열 피크를 갖는 반결정질 플루오로수지이며, 더 낮은 흡열 피크의 용해열은 적어도 1 J/g이다.
- [0040] 추가적으로, 중합체(A)는 적어도 약 5 몰%의 VDF 단량체를 함유한다.
- [0041] 중합체(A)는 선택적으로 적어도 하나의 다른 단량체를 함유할 수 있다. 중합체(A) 내에 포함될 수 있는 적합한 공단량체는 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, 플루오린화 공단량체, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 플루오로디옥솔, 플루오로디옥살란, 퍼플루오로알킬 에틸렌 단량체(예를 들어, 퍼플루오로부틸에틸렌(PFBE), 퍼플루오로헥실에틸렌(PFHE) 및 퍼플루오로옥틸에틸렌(PFOE)), 및 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 단량체(예를 들어, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐 에테르)(PEVE), 및 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르)(PPVE))를 포함하지만 이로 한정되지 않는다. 선택적인 공단량체(들)는 약 0.001 몰% 내지 약 10 몰%, 약 0.01 몰% 내지 약 7 몰%, 또는 약 0.1 몰% 내지 약 5 몰%의 양으로 중합체(A)에 존재할 수 있다.
- [0042] 다른 구현예에 따르면, 중합체(A)는 VDF 및 TFE로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성된다.
- [0043] 중합체(A) 내의 VDF 및 TFE 단량체 반복 단위의 양의 결정은 임의의 적합한 방법에 의해 수행될 수 있다. NMR 방법이 특히 언급될 수 있다.
- [0044] 중합체(A)는 기타 다른 모이어티, 예컨대 결합, 말단 기 등을 여전히 포함할 수 있으며, 이는 물리적-화학적 특성에 영향을 미치거나 손상시키지 않는다.
- [0045] 중합체(A)는 문헌에 알려진 절차에 따라 유기 매질의 현탁액, 또는 수성 에멀전 중에서, VDF 단량체, TFE와 선택적으로 상기에 정의된 바와 같은 추가의 공단량체의 중합에 의해 수득될 수 있다.

- [0046] 중합체(A)의 제조 절차는 반응 용기 내에서, 선택적으로 사슬 전달제 및 분산제의 존재 하에서, VDF, TFE와, 선택적으로 상기에 정의된 바와 같은 추가의 공단량체를 라디칼 개시제의 존재 하에서 수성 매질 중에서 중합하는 단계를 포함한다.
- [0047] 일반적으로, 본 발명의 공정은 적어도 40°C, 바람직하게는 적어도 50°C, 더 바람직하게는 적어도 60°C의 온도에서 수행된다.
- [0048] 중합이 현탁액 중에서 수행되는 경우, 중합체(A)는 통상적으로 분말의 형태로 제공된다.
- [0049] 중합체(A)를 수득하기 위한 중합이 에멀전 중에서 수행되는 경우, 중합체(A)는 통상적으로 수성 분산액(D)의 형태로 제공되며, 이는 유화 중합에 의해 직접 수득된 그대로 또는 농축 단계 후에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 분산액(D) 내의 중합체(A)의 고형물 함량은 10 중량% 내지 50 중량%에 포함되는 범위이다.
- [0050] 유화 중합에 의해 수득되는 중합체(A)는 분산액의 농축 및/또는 응고에 의해 수성 분산액(D)으로부터 단리되고, 후속 건조에 의해 분말 형태로 수득될 수 있다.
- [0051] 본 발명의 중합체(A)는 바람직하게는, 예를 들어 WO 2018/189090, WO 2018/189091 및 WO 2018/189092에 기재된 절차에 따라 수성 중합 매질 중에서의 유화 중합에 의해 수득 가능하다.
- [0052] 본 발명의 일 구현예에서, 중합체(A)는 유리하게는, 예를 들어 WO 2019/076901에 기재된 절차에 따라 임의의 플루오로계면활성제의 부재 하에서 수행되는 방법에 의해 유화 중합에 의해 수득된다.
- [0053] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "용점", "용융 온도", 및 "녹는 온도"는 시차 주사 열량측정법(이하, DSC로도 지칭됨)으로부터 결정된 용융 흡열의 피크를 정의하는 것을 의미한다. DSC 곡선이 복수의 용융 피크(흡열 피크)를 나타내는 경우, 복수의 용융 온도(T_m)가 결정된다.
- [0054] 본 발명의 공정의 단계 B)에 사용될 수 있는 중합체(A)의 양은 다양한 요인에 의존한다. 그러한 요인 중 하나는 전극-형성 조성물에 첨가되는 활성 물질의 표면적 및 양, 및 임의의 전기전도성-부여 첨가제의 표면적 및 양이다. 바인더 입자는 전도체 입자들 및 전도성 물질 입자들 사이의 가교를 제공하여 이들을 접촉 상태로 유지하기 때문에, 이들 요인은 중요한 것으로 여겨진다.
- [0055] 본 발명의 목적상, 용어 "전극 활성 물질"은 전기화학 전지의 충전 단계 및 방전 단계 동안 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 그의 구조 내로 통합하거나 삽입하고, 그로부터 실질적으로 방출할 수 있는 화합물을 나타내고자 한다. 전극 활성 물질은 바람직하게는 리튬 이온을 통합하거나 삽입하고 방출할 수 있다.
- [0056] 전극-형성 조성물(C)에서 전극 활성 물질의 성질은 상기 조성물이 음극(애노드) 또는 양극(캐소드)의 제조에 사용되는지 여부에 따라 달라진다.
- [0057] 리튬-이온 2차 배터리를 양극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질(AM)은 화학식 LiM₂Q₂의 복합 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있으며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, 및 V와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 칼코겐, 예컨대 O 또는 S이다. 이들 중에서, 화학식 LiM₂Q₂의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기에 정의된 것과 동일하다. 이의 바람직한 예에는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ (0 < x < 1), 및 스피넬-구조 LiMn₂O₄가 포함될 수 있다.
- [0058] 대안으로서, 여전히 리튬-이온 2차 배터리를 양극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질(AM)은 화학식 M₁M₂(JO₄)_fE_{1-f}의 리튬화 또는 부분 리튬화된 전이 금속 옥시음이온계 전기-활성 물질을 포함할 수 있으며, 여기서 M₁은 리튬이며, 이는 M₁ 금속의 20% 미만을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분 치환될 수 있고, M₂는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 +2의 산화 수준의 전이 금속이며, 이는, +1 내지 +5의 산화 수준이고 M₂ 금속의 35% 미만(0을 포함함)을 나타내는 하나 이상의 추가 금속에 의해 부분 치환될 수 있고, JO₄는 임의의 옥시음이온(여기서, J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합임)이고, E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는 JO₄ 옥시음이온의 몰분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.
- [0059] 상기에 정의된 바와 같은 M₁M₂(JO₄)_fE_{1-f} 전기-활성 물질은 바람직하게는 인산염계이며, 정렬되거나 변형된 올리빈 구조를 가질 수 있다.
- [0060] 더 바람직하게는, 양극을 형성하는 경우 전극 활성 물질(AM)은 화학식 Li_{3-x}M'_yM''_{2-y}(JO₄)₃를 가지며, 여기서 0 ≤

$x \leq 3$ 이고, $0 \leq y \leq 2$ 이고, M'과 M''은 동일하거나 상이한 금속이며, 이 중 적어도 하나는 전이 금속이며, JO₄는 바람직하게는 PO₄이며, 이는 또 다른 옥시음이온으로 부분 치환될 수 있으며, 여기서 J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 더욱 더 바람직하게는, 전극 활성 물질은 화학식 Li(Fe_xMn_{1-x})PO₄의 인산염계 전기-활성 물질이며, 여기서 $0 \leq x \leq 1$ 이며, 이때 x는 바람직하게는 1이다(즉, 화학식 LiFePO₄의 리튬 철 인산염).

- [0061] 리튬-이온 2차 배터리를 음극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질(AM)은 바람직하게는 하나 이상의 탄소계 물질 및/또는 하나 이상의 규소계 물질을 포함할 수 있다.
- [0062] 일부 구현예에서, 탄소계 물질은 흑연, 예컨대 천연 또는 인공 흑연, 그래핀, 또는 카본 블랙으로부터 선택될 수 있다.
- [0063] 이들 물질은 단독으로 사용되거나 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0064] 탄소계 물질은 바람직하게는 흑연이다.
- [0065] 규소계 화합물은 클로로실란, 알콕시실란, 아미노실란, 플루오로알킬실란, 규소, 염화규소, 탄화규소 및 산화규소로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0066] 더 구체적으로, 규소계 화합물은 산화규소 또는 탄화규소일 수 있다.
- [0067] 전극 활성 물질 내에 존재할 때, 규소계 화합물은 전기-활성 화합물의 총 중량에 대해 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 포함된다.
- [0068] 본 발명의 조성물로부터 제조되어 생성되는 전극의 전도도를 개선하기 위하여 하나 이상의 선택적인 전기전도성-부여 첨가제가 첨가될 수 있다. 배터리용 전도제가 당업계에 알려져 있다.
- [0069] 전도제의 예에는 탄소질 물질, 예컨대 카본 블랙, 흑연 미세 분말, 탄소 나노튜브, 그래핀, 또는 섬유, 또는 니켈 또는 알루미늄과 같은 금속의 미세 분말 또는 섬유가 포함될 수 있다. 선택적인 전도제는 바람직하게는 카본 블랙이다. 카본 블랙은, 예를 들어 브랜드명 Super P[®] 또는 Ketjenblack[®]으로 입수 가능하다.
- [0070] 존재하는 경우, 전도제는 상기에 기재된 탄소계 물질과 상이하다.
- [0071] 선택적인 전도제의 양은 바람직하게는 전극-형성 조성물 내 총 고형물의 0 내지 30 중량%이다. 구체적으로, 캐소드-형성 조성물의 경우, 선택적인 전도제는 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 5 중량%이다.
- [0072] 규소계 전기-활성 화합물이 없는 애노드-형성 조성물의 경우, 선택적인 전도제는 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 2 중량%인 한편, 규소계 전기-활성 화합물을 포함하는 애노드-형성 조성물의 경우, 더 많은 양, 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0.5 내지 30 중량%의 선택적인 전도제를 도입하는 것이 유익한 것으로 밝혀졌다.
- [0073] 단계 B)에서, 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 중합체(A), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 혼합하는 단계는 입자 혼합물에 어떠한 용매, 액체, 가공 보조제 등을 첨가하지 않고 이들 성분을 건식-블렌딩함으로써 수행된다. 균일한 건조 혼합물이 형성될 때까지, 예를 들어 밀, 혼합기 또는 블렌더(예컨대, 고강도 혼합 막대가 구비된 V-블렌더)에서 건식-블렌딩이 수행될 수 있다. 생성되는 물질은 원하는 두께 및 밀도의 전도성 필름을 생성하기 위해 여러 번 캘린더링될 수 있다. 당업자는 이 문서를 정독한 후, 블렌딩 시간이 배치(batch) 크기, 재료, 입자 크기, 밀도뿐만 아니라 기타 다른 특성에 따라 달라질 수 있지만, 여전히 이 문서의 범주 내에 유지된다는 것을 확인할 것이다.
- [0074] 본 발명의 공정의 단계 C)에서, 단계 B)에서 획득된 분말형 건조 혼합물은 기계적 압착 단계를 거쳐 자립형 건조 필름을 제공한다.
- [0075] 단계 B)에서 획득된 건조 혼합물의 압착은, 예를 들어 롤러 압착기 또는 태블릿 프레스(tablet press)에 의해 기계적 압착으로 이루어질 수 있지만, 또한 롤링, 빌드업(build-up), 또는 이 목적에 적합한 임의의 다른 기법에 의해 이루어질 수 있다.
- [0076] 기계적 압착 단계는 열 경화(thermal consolidation) 단계에 결합될 수 있다. 가해진 압력과 열처리의 조합은 단독으로 수행되는 경우보다 더 낮은 온도에서 열 경화를 가능하게 한다.

- [0077] 일 구현예에서, 기계적 압착 단계는 압축(compression)에 의해, 적합하게는 단계 B)에서 수득된 건조 혼합물을 2개의 금속 포일 사이에서 압축함으로써 수행된다.
- [0078] 압착 단계는 중합체(A)의 최고 용융 온도보다 낮은 온도에서 수행될 수 있다.
- [0079] 압착 단계는 편리하게는 200℃를 초과하지 않는 온도에서, 바람직하게는 180℃ 미만의 온도에서 수행된다.
- [0080] 단계 D)에서는, 단계 C)에서 수득된 건조 필름을 전기 전도성 기판 상에 도포하여 전극을 형성한다.
- [0081] 기판 재료의 시트는 금속 포일, 구체적으로 알루미늄 포일을 포함할 수 있다.
- [0082] 중합체(A)의 개선된 접착력으로 인해, 단계 C)에서 수득된 건조 필름은 임의의 프라이머 또는 접착 층을 필요로 하지 않으면서 전기 전도성 기판 상에 도포될 수 있다.
- [0083] 본 발명의 전극(E)은 전기화학 디바이스, 구체적으로 2차 배터리에 사용하기에 특히 적합하다.
- [0084] 일 양태에서, 본 발명은
- [0085] - 양극 및 음극
- [0086] 을 포함하는 2차 배터리인 전기화학 디바이스를 제공하며,
- [0087] 여기서, 양극 및 음극 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 전극(E)이다.
- [0088] 바람직하게는, 전기화학 디바이스는
- [0089] - 양극 및 음극
- [0090] 을 포함하는 2차 배터리이며,
- [0091] 여기서, 양극은 본 발명에 따른 전극(E)이다.
- [0092] 본 발명의 2차 배터리는 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토류 2차 배터리이다.
- [0093] 본 발명의 2차 배터리는 더 바람직하게는 리튬-이온 2차 배터리이다.
- [0094] 본 발명에 따른 전기화학 디바이스는 당업자에게 알려진 표준 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0095] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원, 및 간행물의 개시 내용이 용어를 불명확하게 할 수 있는 정도로 본 출원의 설명과 상충된다면, 본 설명이 우선시될 것이다.
- [0096] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 설명할 것이며, 이의 목적은 단지 예시적인 것일 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.
- [0097] **실시예**
- [0098] **원료**
- [0099] PTFE: ASTM D792에 따라 측정된 비중이 2160이고, ASTM D4895에 따라 측정된 유량계 압력이 9.50 MPa인 PTFE 단일중합체 분말;
- [0100] 리튬 철 인산염, LFP, Johnson Matthey로부터 Life Power로 입수 가능함;
- [0101] 카본 블랙, Imerys S.A.로부터 SC65로 입수 가능함;
- [0102] Galden HT80, Solvay Materials로부터 입수 가능함.
- [0103] **중합체(A-1)**
- [0104] 베플 및 600 rpm으로 작동하는 교반기를 구비한 2.2 리터 AISI 316 강 수직 오토클레이브 내에, 1.25 l의 탈염수를 도입하였다. 이어서, 온도를 80℃의 반응 온도까지 올리고; 이 온도에 도달하면, 압력이 최대 19.5 Bar로 증가하도록 VDF를 도입하고, 35%의 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C₆O₄ 암모늄 염 용액 50 g을 도입하였다. 다음으로, 몰량으로 VDF 20%와 TFE 80%의 순수한 가스 혼합물을 압축기를 통해 20 Bar(절대압력)의 압력에 도달할 때까지 첨가하였다. 이어서, 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 20 ml를 공급하였다. 상기 언급된 혼합물을 공급하여 중합 압력을 일정하게 유지하였고; 150 g의 가스를 공급하였을 때, 반응기를 실온에서 냉각시키고, 이어서 스트립핑하고, 중합체를 라텍스 형태로 배출하였다.

- [0105] **중합체(A-2)**
- [0106] 실시에 중합체(A-1)에서와 동일한 절차에 따르되,
- [0107] - 650 rpm으로 작동하는 교반기,
- [0108] - 3.5 Bar의 압력 변화를 발생시키도록 하는 VDF 양을 사용하고,
- [0109] - 20 Bar의 중합 압력에 도달하도록 순수한 VDF로 반응기를 가압하고,
- [0110] - 35%의 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C₆O₄ 암모늄 염 용액 20 g,
- [0111] - 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 30 ml를 사용하고,
- [0112] - 반응이 시작되면, 압력이 5 Bar(절대압력)까지 내려가도록 그대로 두었고,
- [0113] - 이 압력에 도달하면, 몰량 기준으로 TFE 80%와 VDF 20%의 혼합물로 반응기를 재가압하고, 이어서 상기 언급된 혼합물을 50 g의 양으로 공급하였다.
- [0114] **중합체(A-3)**
- [0115] 실시에 중합체(A-1)에서와 동일한 절차를 따르되,
- [0116] - 650 rpm의 교반기를 사용하고,
- [0117] - 7.8 Bar의 압력 변화를 발생시키도록 VDF를 도입하고,
- [0118] - 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C₆O₄ 암모늄 염 용액 20 g,
- [0119] - 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 30 ml를 사용하였다.
- [0120] 다음으로, 75%/25% 몰비의 VDF/TFE의 가스상 혼합물을 20 Bar(절대압력)의 압력에 도달할 때까지 압축기를 통해 첨가하였다.
- [0121] 중합이 시작되면, 상기 언급된 혼합물 250 g을 반응기에 공급하고, 이어서 가스 혼합물을 순수한 TFE로 교체하고, 250 g의 순수한 TFE를 반응기에 공급하였다.
- [0122] **중합체(A-4)**
- [0123] 실시에 중합체(A-3)에서와 동일한 절차에 따르되, c-C₆O₄ 암모늄 염의 용액을 반응기에 공급하지 않았다.
- [0124] **중합체(C-1) - 비교용**
- [0125] 실시에 중합체(A-1)에서와 동일한 절차에 따르되,
- [0126] - 1.4 리터의 탈염수를 도입하고,
- [0127] - 650 rpm로 교반하고,
- [0128] - 8 Bar의 압력 변화가 발생하도록 VDF를 도입하고,
- [0129] - 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C₆O₄ 암모늄 염 용액 30 g을 사용하고,
- [0130] - 몰량 기준으로 TFE 80%와 VDF 20%의 가스 혼합물을 도입함으로써 20 Bar(절대압력)의 작동 압력에서 가압되고,
- [0131] - 상기 언급된 가스 혼합물을 500 g 사용하였다.
- [0132] **중합체(C-2) - 비교용**
- [0133] 실시에 중합체(C-1)에서와 동일한 절차에 따르되,
- [0134] - 5 리터 반응기를 사용하고,
- [0135] - 3.5 리터의 탈염수를 도입하고,
- [0136] - 650 rpm로 교반하고,

- [0137] - 65℃의 작업 온도를 사용하고,
- [0138] - 10 bar의 압력 변화가 발생하도록 VDF를 도입하고,
- [0139] - 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C₆O₄ 암모늄 염 용액 50 g,
- [0140] - 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 35 ml를 사용하고,
- [0141] - 몰량 기준으로 TFE 80%와 VDF 20%의 가스 혼합물을 도입함으로써 20 Bar(절대압력)의 작동 압력에서 가압되고,
- [0142] - 상기 언급된 가스 혼합물 500 g을 사용하였다.
- [0143] **중합체 후처리**
- [0144] 분말 형태의 중합체(A-1), 중합체(A-2), 중합체(A-3), 중합체(A-4), 중합체(C-1) 및 중합체(C-2)를 하기를 사용하여 극저온 응고에 의해 또는 전해 응고에 의해 상응하는 라텍스로부터 수득하였다:
- [0145] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 2 g/l 농도의 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃),
- [0146] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 8 g/l의 농도의 탄산암모늄((NH₄)₂CO₃), 또는
- [0147] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 65%의 25 ml 용액인 질산(HNO₃).
- [0148] 응고가 일어난 후, 각각의 중합체를 실온에서 탈염수로 세척하였다. 응고 및 세척 후, 수득된 분말을 이어서 적어도 80℃ 및 120℃ 미만의 온도에서 통기식 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.
- [0149] ASTM D3418 표준에 따라 DSC에 의해 특성화된 중합체(A-1) 내지 중합체(A-4), 중합체(C-1) 및 중합체(C-2)의 용융 온도 및 용해 엔탈피(ΔH)가 표 1에 보고되어 있다.

표 1

| 중합체 | T _m -L (℃) | ΔH-L (J/g) | T _m -A (℃) | ΔH-A (J/g) | T _m -H (℃) | ΔH-H (J/g) |
|-----|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| A-1 | 139.3 | 1.2 | 177.3 | 0.45 | 273.5 | 8.60 |
| A-2 | 150.8 | 14.8 | 283.1 | 2.8 | 322.8 | 1.2 |
| A-3 | 132.1 | 12.6 | - | - | 321.4 | 16.3 |
| A-4 | 140.1 | 14.3 | - | - | 325.0 | 23.1 |
| C-1 | - | - | - | - | 282.2 | 23.1 |
| C-2 | | | | | 327 | 59.9 |

[0151] **금속 기관과의 라미네이션**

[0152] 2개의 알루미늄 포일 사이에 분말 조성물을 압축하여, 중합체(A-1) 내지 중합체(A-4), 중합체(C-1) 및 중합체(C-2) 중 임의의 것을 포함하는 필름을 수득하였다. 라미네이션 공정은 180℃ 미만의 온도 및 160 bar의 압력에서 일어났다. 재료를 6분 동안 가열 내에 유지하고, 이어서 총 180초 동안 (수동으로 압력을 해제하여) 6개의 탈기 단계로 실행되는 작동 압력에서 프레싱하였다. 이어서, 샘플을 냉간 프레스에 의해 실온에서 냉각시켰다. 샘플을 4분 내지 6분에 포함된 기간 동안 제1 단계와 동일한 압력에서 냉각 프레스 내에 유지하였다.

[0153] **접착력 평가 및 측정**

[0154] 상기에 명시된 바와 같이 수득된 필름과 알루미늄 포일 사이의 접착력 평가 및 측정은 라미네이션 후 수득된 3층 구조물(금속 포일/필름/금속 포일)에 대해 ASTM D 1876에 따라 수행하였다. 접착력 값이 표 2에 보고되어 있다.

표 2

| 중합체 | 접착력 시험의 온도 | 박리 강도 (N/Cm) | 최대 부하 (N) |
|-------|------------|-----------------|--------------|
| (A-1) | 180℃ | 0.6 ± 0.1 | 1.6 ± 0.4 |
| (A-2) | 180℃ | 0.3 ± 0.1 | 1.1 ± 0.4 |

| | | | |
|-------|------|-----------|-----------|
| (A-3) | 180℃ | 0.3 ± 0.1 | 1.3 ± 0.2 |
| (C-1) | 180℃ | 접착 없음 | |
| (C-2) | 180℃ | 접착 없음 | |

[0156] 동일한 조건에서 사용될 때 PTFE와의 접착은 관찰되지 않았다.

[0157] **가공성**

[0158] 다이(L/D 10, 직경 1 mm, 각도 20° 에서 실행)를 사용하는 모세관 레오미터(Goettefert Rheograph 2003)를 10 s⁻¹ 및 100 s⁻¹의 전단율 및 180℃의 온도로 사용하여 블렌드의 압출물을 수득하여, 재료의 가공성을 검증하였다.

[0159] 본 출원인은 놀랍게도 중합체(A)가 중합체(A)의 더 높은 용점보다 충분히 낮은 온도에서 적합하게 가공될 수 있으며, 그럼으로써 편리한 공정에 의해 바인더의 압출물을 수득할 수 있게 한다는 것을 알아내었다.

[0160] **실시예 1: 중합체(A-4)를 이용한 전극 제조**

[0161] 세라믹 모르타르에서 1.8 g의 LFP와 0.1 g의 SC65 두 분말을 2분 동안 막자로 그라인딩하여 이들의 건조 혼합물을 제조하였다.

[0162] 분말 혼합물에 1 ml의 Galden을 첨가하고, 복합물을 Vortex 혼합기에서 20000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 페이스트를 수득하였다.

[0163] 균질한 페이스트에 0.1 g의 중합체(A-4)를 첨가하고, 혼합물을 Vortex 혼합기에서 16000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 복합물을 수득하였다.

[0164] 이어서, 복합물을 세라믹 모르타르에서 막자로 추가 5분 동안 혼합하여 중합체를 피브릴화하였다.

[0165] 마지막으로, 0.6 g의 복합물을 평판 프레스에서 24 톤으로 5분 동안 프레싱하여 직경 20 mm 및 두께 0.9 mm의 태블릿을 수득하였다.

[0166] 이 절차를 반복하여 3개의 태블릿을 제조하였다.

[0167] 태블릿을 진공 하에서 2시간 동안 90℃의 진공 오븐(Buchi)에서 건조시켜 전극 조성물을 수득하였다.

[0168] 생성된 양극은 하기 조성을 가졌다: 90 중량%의 LFP, 5 중량%의 중합체(A-4) 및 5 중량%의 카본 블랙. 이로써, 전극 EC1을 수득하였다.

[0169] **실시예 2 - PTFE**

[0170] 세라믹 모르타르에서 1.8 g의 LFP와 0.1 g의 SC65 두 분말을 2분 동안 막자로 그라인딩하여 이들의 건조 혼합물을 제조하였다.

[0171] 분말 혼합물에 1 ml의 Galden을 첨가하고, 복합물을 Vortex 혼합기에서 20000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 페이스트를 수득하였다.

[0172] 균질한 페이스트에 0.1 g의 PTFE를 첨가하고, 혼합물을 Vortex 혼합기에서 16000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 복합물을 수득하였다.

[0173] 이어서, 복합물을 세라믹 모르타르에서 막자로 추가 5분 동안 혼합하여 중합체를 피브릴화하였다.

[0174] 마지막으로, 0.6 g의 복합물을 평판 프레스에서 24 톤으로 5분 동안 프레싱하여 직경 20 mm 및 두께 0.95 mm의 태블릿을 수득하였다.

[0175] 이 절차를 반복하여 3개의 태블릿을 제조하였다.

[0176] 태블릿을 진공 하에서 2시간 동안 90℃의 진공 오븐(Buchi)에서 건조시켜 전극 조성물을 수득하였다.

[0177] 생성된 양극은 하기 조성을 가졌다: 90 중량%의 LFP, 5 중량%의 PTFE 및 5 중량%의 카본 블랙. 이로써, 전극 CE1을 수득하였다.

[0178] **전기 저항 측정**

[0179] EC1 및 CE1의 전기 저항 측정은, 2개의 스테인리스 강관(18 mm 직경) 사이의 E1Ce1에서 1 Hz부터 200 kHz까지의 주파수에서 10 mV rms의 섭동을 가하고 주파수 10배(decade)마다 10개의 포인트를 기록함으로써 수행하였다. 전기 저항의 결과는 복소 임피던스 스펙트럼의 x-축과의 절편으로부터 얻었다. 3회 반복된 측정의 평균값으로 계산된 2개 샘플의 평균 저항이 표 3에 보고되어 있다. 값은 모든 조성물에 대해 유사하다.

표 3

[0180]

| | 전기 저항 (Ω/mm) |
|-----|---------------------------------|
| CE1 | 14,5081 |
| EC1 | 12,8 |

[0181]

이 데이터는 본 발명의 바인더가 집전체에 대한 개선된 접착력을 가지면서, 동시에 우수한 전기 특성을 유지하여, 그럼으로써 전극용 바인더로 적합하게 사용될 수 있다는 것을 보여준다.