(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0065838
(43) 공개일자 2025년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2025-7009485
(22) 출원일자(국제) 2023년09월08일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2025년03월21일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2023/074758
(87) 국제공개번호 WO 2024/052543
국제공개일자 2024년03월14일
(30) 우선권주장
22306335.5 2022년09월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
류 위안친
미국 19406 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 퍼스트 애비뉴 900 아르끄마 인코포레이티드
칸 앤드류
미국 19406 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 퍼스트 애비뉴 900 아르끄마 인코포레이티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 **폴리(비닐리덴 플루오라이드)와 친수성 중합체를 포함하는 전극용 바인더**

(57) 요 약

본 발명은 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 과, 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 독립적으로 H 및 C_1-C_{18} 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 5 내지 6-원 헤테로사이클로 치환됨) 의 하나 이상의 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 친수성 중합체 **P2** 를 포함하는 양극용 바인더 조성물에 관한 것이며; 상기 친수성 중합체 **P2** 의 중량 평균 분자량이 30000 g/mol 초과, 유리하게는 50000 g/mol 초과, 바람직하게는 65000 g/mol 초과, 보다 바람직하게는 80000 g/mol 초과인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
켄트 다니엘
미국 19406 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 퍼스트 애비뉴 900 아르끄마 인코포레이티드
리 난
미국 19406 펜실베이니아주 킹 오브 프러시아 퍼스트 애비뉴 900 아르끄마 인코포레이티드
마띠유 씨릴
프랑스 69491 피에르-베니뜨 세덱스 뤼 앙리 무아상 씨에스 42063 아르끄마 프랑스 씨알알에이

명 세 서

청구범위

청구항 1

비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 및 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 H 및 C_1-C_{18} 알킬기로 이루어진 군에서 독립적으로 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 5 내지 6-원 헤테로사이클로 치환됨) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 친수성 중합체 **P2** 를 포함하는 양극용 바인더 조성물로서; 상기 친수성 중합체 **P2** 의 중량 평균 분자량이 30000 g/mol 초과, 유리하게는 50000 g/mol 초과, 바람직하게는 65000 g/mol 초과, 보다 바람직하게는 80000 g/mol 초과인 것을 특징으로 하는 양극용 바인더 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 중합체 **P1** 과 상기 친수성 중합체 **P2** 가 침투형 중합체 네트워크를 형성하는 바인더 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 침투성 중합체 네트워크가 시드로서 사용되는 상기 중합체 **P1** 의 존재하에서 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 상기 단량체 **M1** 을 중합시킴으로써 수득되는 바인더 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 **P1** 이 폴리비닐리덴 플루오라이드 단일중합체 및 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 하나 이상의 공단량체를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드를 기반으로 하는 공중합체로 이루어진 군에서 선택되는 바인더 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 공단량체가 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 바인더 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 중합체 **P1** 이 하기의 관능기 중 하나 이상을 가지는 단량체 단위를 포함하는 바인더 조성물: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시기, 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 술파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 술폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수성 중합체 **P2** 가 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-

히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체 **M1** 으로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함하는 바인더 조성물.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 질량 비 **P1/P2** 가 99/1 에서 5/95 까지 다양한 바인더 조성물.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서, ASTM D-3835 방법에 따라서 232 ℃ 및 100 sec^{-1} 에서 측정한 용융 점도가 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 보다 바람직하게는 1000 Pa.s 초과인 상기 중합체 **P1** 을 가지는 바인더 조성물.

청구항 10

하기의 단계를 포함하는 바인더 조성물의 제조 방법:

a) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 을 포함하는 수용액을 제공하는 단계;

b) 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에서 정의한 바와 같은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 및 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 를 첨가하는 단계;

c) 개시제를 첨가하고, 상기 단량체 **M1**, 및 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 의 중합을 개시하여, 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 바인더 조성물을 제조하는 단계.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 단계 b) 가 사슬 이동제가 없는 상태에서 수행되거나, 단계 b) 에서 첨가된 모든 단량체(들) 의 총 중량을 기준으로 사슬 이동제가 1.2 중량% 미만, 바람직하게는 1.0 중량% 미만으로 존재하는 상태에서 수행되는 제조 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 바인더 조성물, 전도성 제제 및 활성 물질을 포함하는 전극 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 전도성 제제가 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유 또는 금속 분말에서 선택되는 하나 이상의 재료를 포함하는 전극 조성물.

청구항 14

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 활성 물질이 전이 금속 산화물, 황화물, 인산염 및 수산화물의 리튬 염으로 이루어진 군에서 선택되고; 바람직하게는 상기 활성 물질이 $LiMPO_4$ (M 은 Fe, Mn, Co 또는 Ni를 나타냄), $LiCoO_2$, $LiNi_xCo_{1-x}O_2$, $LiMn_2O_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_yMn_zO_m$, $LiNi_xCo_yAl_zO_m$ 및 $LiNi_xMn_yAl_zO_m$ (x+y+z = 1 이고, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 표시되는 조성을 갖는 리튬 금속 인산염으로 이루어진 군에서 선택되며; 특히 상기 활성 물질이 $LiFePO_4$ 및 $LiNi_xCo_yMn_zO_m$ (x 는 0.6 이상이고, y 는 0.2 이하이며, z 는 0.2 이상이고, x+y+z = 1 이며, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 이루어진 군에서 선택되는 전극 조성물.

청구항 15

전류 집전체 및 상기 전류 집전체의 하나 이상의 표면 상에 배치된, 제 11 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 따른 전극 조성물을 포함하는 양극.

청구항 16

음극, 제 14 항에 따른 양극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이의 분리막을 포함하는 Li-이온 2차 배터리.

청구항 17

음극, 제 14 항에 따른 양극, 및 리튬을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학 장치.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 리튬 이온 유형의 충전식 2차 배터리의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 보다 정확하게는, 본 발명은 2 개 이상의 중합체의 혼합물을 포함하는 전극용 바인더에 관한 것이며, 하나 이상은 플루오로중합체이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 금속 배터리, 리튬 이온 배터리, 리튬 중합체 배터리, 리튬 이온 중합체 배터리를 포함한 리튬 배터리는 기존 배터리 (예컨대, Ni-MH 배터리) 보다 전압이 더 높고, 에너지 밀도가 더 높아서, 사용이 증가하고 있다.

[0003] 리튬 이온 저장 배터리 또는 리튬 배터리의 기본 셀은 양극 (방전 시) 과 음극 (마찬가지로 방전 시) 을 포함하며, 양극은 일반적으로 $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ 또는 $LiNiO_2$ 와 같은 금속 산화물 유형의 리튬 삽입 화합물로 제조되며, 그 사이에 리튬 이온을 전도하는 전해질이 삽입된다.

[0004] 충전식 또는 2차 전지는 배터리의 양극과 음극에서 일어나는 관련 화학 반응이 가역적이기 때문에, 1차 (재충전 불가) 전지보다 유리하다. 2차 전지의 전극은 전하를 인가함으로써 여러번 재생할 수 있다. 전하를 저장하기 위해 많은 고급 전극 시스템이 개발되었다. 동시에, 전기화학 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 전해질의 개발에 많은 노력이 기울여졌다.

[0005] 전극은 일반적으로 하나 이상의 전류 집전체를 포함하며, 이 전류 집전체에는 리튬에 대한 전기화학적 활성을 갖는 소위 활성 물질, 바인더 역할을 하는 중합체, 일반적으로 카본 블랙 또는 아세틸렌 블랙인 하나 이상의 전자 전도성 첨가제, 그리고 임의로 계면 활성제로 이루어진 복합 재료가 필름 형태로 코팅되어 있다.

[0006] 바인더는 셀 용량에 직접적으로 기여하지 않기 때문에, 소위 비활성 성분으로 간주된다. 그러나, 전극 처리에서의 핵심 역할과 전극의 전기화학적 성능에 미치는 상당한 영향은 널리 설명되었다. 바인더의 주요 관련 물리적 및 화학적 특성은 열 안정성, 화학적 및 전기화학적 안정성, 인장 강도 (강력한 접착력 및 응집력), 유연성이다. 바인더를 사용하는 주요 목적은 전극의 고체 성분, 즉, 활성 물질과 전도성 제제 (응집력) 의 안정적인 네트워크를 형성하는 것이다. 또한, 바인더는 복합 전극과 전류 집전체의 밀접한 접촉 (접착력) 을 보장해야 한다.

[0007] 폴리(비닐리덴 플루오라이드) (PVDF) 는 우수한 전기화학적 안정성, 우수한 접합 성능, 및 전극 재료 및 전류 집전체에 대한 높은 접착력으로 인해, 리튬 이온 배터리의 바인더로서 사용된다. 전극을 제조하기 위한 습식 슬러리 방법에서, 활성 물질과 바인더는 액체 용액에 분산된다. 액체 용액은 일반적으로 유기 용매 또는 물을 기반으로 한다. 분산액은 전류 집전체에 주조한 후, 고온 오븐에서 건조시켜 전극을 생산한다. 불행히도, PVDF 와 같은 플루오로중합체가 제공하는 우수한 특성은 사용할 수 있는 응용 분야를 제한할 수도 있다. 예를 들어, 플루오로중합체를 다른 재료에 접착하는 것은 어렵다. 따라서, 유기 용매 및 기타 유기 첨가제는 일반적으로 코팅 제제에 사용되어, PVDF 기반 중합체, 다공성 분리막 또는 전극 및 임의로 첨가된 분말 입자 사이에 우수한 접착력 (비가역적 접착력) 을 제공한다. 대안적으로, 플루오로중합체 바인더는 중합체의 접착 거동을 선호하기 위해서 관능기를 가질 수 있다. 예를 들어, US 2020/0407543 은 2 개 이상의 서로 다른 상을 포함하는 중합체 바인더 조성물을 공개하는데, 여기에서 상기 상은 고결정성 플루오로중합체 상과 접착성 플루오로중합체 상을 포함하고, 상기 접착성 플루오로중합체는 관능기를 함유한다.

[0008] 또한, 비닐리덴 플루오라이드 중합체와 아크릴 중합체의 혼합물을 포함하는 바인더 조성물이 기술 분야에 공개되어 있다. 예를 들어, US 2013/252077 은 비수용성 전해질로 작동하는 리튬 이온 배터리용 전극을 설명한다. 이 전극은 활성 물질과 비닐리덴 플루오라이드 중합체와 아크릴 중합체를 포함하는 바인더를 포함한다. EP 2 953 193 은 플루오로중합체와 니트릴기를 포함하는 아크릴 중합체를 포함하는 리튬 이온 배터리용 바인더를 설명한다. WO 97/27260 은 활성 물질과 바인더를 포함하는 층으로 코팅된 금속으로 제조된 집전체를 포함하는 전극을 설명한다. 이 바인더는 다음의 3 가지 성분 중 2 가지 이상을 포함한다: 비닐리덴 플루오

라이드 중합체, 금속에 고정할 수 있는 관능기를 포함하는 아크릴 또는 메타크릴 중합체, 및 비닐리덴 플루오라이드 공중합체. EP 3 796 430 은 비닐리덴 플루오라이드 공중합체와 낮은 중량 평균 분자량을 갖는 아크릴 중합체를 포함하는 바인더 조성물을 포함하는 전극 혼합물을 공개한다. 그러나, 바인더 조성물의 접착력은 아직 만족스럽지 않으며, 개선의 여지가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 특히 니켈 함량이 높거나 리튬 금속 인산염을 기반으로 하는 활성 물질의 경우, 슬러리 안정성을 유지하면서도, 접착력을 개선한 리튬 이온 배터리용 신규 바인더 및 전극 조성물을 개발할 필요성이 여전히 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 제 1 양태에 따르면, 본 발명은 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 및 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 독립적으로 H 및 C_1-C_{18} 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 5 내지 6-원 헤테로사이클로 치환됨) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 친수성 중합체 **P2** 를 포함하는 양극용 바인더 조성물을 제공하며; 상기 친수성 중합체 P2 의 중량 평균 분자량이 30000 g/mol 초과, 유리하게는 50000 g/mol 초과, 바람직하게는 65000 g/mol 초과, 보다 바람직하게는 80000 g/mol 초과인 것을 특징으로 한다.

[0011] 본 발명은 전극 코팅 제제에 사용될 때 슬러리 안정성을 유지하면서도, 전극에 대한 접착력이 향상된 바인더를 제공한다. 본 출원인은 친수성 중합체 (본 출원에서 **P2** 로 표시) 의 분자량이 상기 바인더의 접착력에 강한 영향을 미친다는 것을 놀랍게도 발견하였다.

[0012] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 중합체 **P1** 과 상기 중합체 **P2** 는 침투성 중합체 네트워크를 형성한다. 본 출원인은 침투성 중합체 네트워크가 존재할 때, 바인더의 접착력이 더욱 향상된다는 것을 놀랍게도 관찰하였다.

[0013] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 침투성 중합체 네트워크는 시드로서 사용되는 상기 중합체 **P1** 의 존재하에서 화학식 $R_1R_2C=C(R_3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 상기 단량체 (**M1**) 을 중합시킴으로써 수득된다.

[0014] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 중합체 **P1** 은 폴리비닐리덴 플루오라이드 단일중합체 및 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 하나 이상의 공단량체를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 기반 공중합체로 이루어진 군에서 선택된다.

[0015] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 공단량체는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0016] 하나의 구현예에 따르면, 상기 중합체 **P1** 은 하기의 관능기 중 하나 이상을 가지는 단량체 단위를 포함한다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시기, 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 술파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 술폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산.

[0017] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 친수성 중합체 **P2** 는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체

M1 로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

[0018] 바람직한 구현예에 따르면, 질량비 **P1/P2** 는 99/1 에서 5/95 까지 다양하다.

[0019] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 중합체 **P1** 은 ASTM D-3835 방법에 따라서 232 ℃ 및 100 sec^{-1} 에서 측정한 용융 점도가 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 보다 바람직하게는 1000 Pa.s 초과이다.

[0020] 제 2 양태에 따르면, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 바인더 조성물의 제조 방법을 제공한다:

[0021] a) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 을 포함하는 수용액을 제공하는 단계;

[0022] b) 본 출원에서 정의한 바와 같은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 및 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 를 첨가하는 단계;

[0023] c) 개시제를 첨가하고, 상기 단량체 **M1** 및 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 의 중합을 개시하여 본 발명에 따른 바인더 조성물을 제조하는 단계.

[0024] 바람직한 구현예에 따르면, 단계 b) 는 사슬 이동제가 없거나, 사슬 이동제가 단계 b) 에서 첨가된 모든 단량체(들) 의 총 중량을 기준으로, 1.2 중량% 미만, 바람직하게는 1.0 중량% 미만으로 존재하는 상태에서 수행된다.

[0025] 제 3 양태에 따르면, 본 발명은 본 발명에 따른 바인더 조성물, 전도성 제제 및 활성 물질을 포함하는 전극 조성물을 제공한다.

[0026] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 전도성 제제는 카본 블랙, 탄소 나노튜브, 탄소 섬유 또는 금속 분말에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함한다.

[0027] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 활성 물질은 전이 금속 산화물, 황화물, 인산염 및 수산화물의 리튬 염으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, 상기 활성 물질은 $LiMPO_4$ (M 은 Fe, Mn, Co 또는 Ni를 나타냄), $LiCoO_2$, $LiNixCo_{1-x}O_2$, $LiMn_2O_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_yMn_zO_m$, $LiNi_xCo_yAl_zO_m$ 및 $LiNi_xMn_yAl_zO_m$ (식 중, x+y+z = 1 이고, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 표시되는 조성을 갖는 리튬 금속 인산염으로 이루어진 군에서 선택된다. 특히, 상기 활성 물질은 $LiFePO_4$ 및 $LiNi_xCo_yMn_zO_m$ (x 는 0.6 이상이고, y 는 0.2 이하이며, z 는 0.2 이상이고, x+y+z = 1 이며, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0028] 제 4 양태에 따르면, 본 발명은 전류 집전체와 상기 전류 집전체의 하나 이상의 표면 상에 배치된 본 발명에 따른 전극 조성물을 포함하는 양극을 제공한다.

[0029] 제 5 양태에 따르면, 본 발명은 음극, 본 발명에 따른 양극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이의 분리막을 포함하는 Li-이온 2차 배터리를 제공한다.

[0030] 제 6 양태에 따르면, 본 발명은 음극, 본 발명에 따른 양극, 및 리튬을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학 장치를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명은 이제 다음의 설명에서 보다 자세히 그리고 비제한적인 방식으로 설명된다. 다양한 구현에 따르면, 상기 바인더는 적절한 경우 조합하여 다음의 특징을 포함한다. 표시된 함량은 달리 표시되지 않는 한, 중량으로 표시된다. 표시된 모든 범위에 대해, 달리 표시되지 않는 한, 한계가 포함된다.

[0032] 본 발명의 제 1 양태에 따르면, 양극용 바인더 조성물이 제공된다. 바람직한 구현예에 따르면, 바인더 조성물은 본 출원에서 정의한 바와 같은 중합체 **P1** 과 친수성 중합체 **P2** 를 포함한다. 이 재료는 양극의 중합체 바인더 또는 접착 성분으로서 사용된다. 놀랍게도, 플루오로중합체 **P1** 과 친수성 중합체 **P2** 의 입자를 포함하는 바인더 조성물은 플루오로중합체로 이루어진 공지된 조성물에 비해 더 나은 특성 절충안을 제공한다는 것이 발견되었다.

[0033] 상기 중합체 **P1** 은 비닐리덴 플루오라이드 ($CH_2=CF_2$) 로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다. 바람직한 구현예에 있어서, 상기 중합체 **P1** 은 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 하나 이상의 공단량체를 포함하는 폴리비닐

리덴 플루오라이드를 기반으로 하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 단일중합체 및 공중합체로 이루어진 군에서 선택된다. 비닐리덴 플루오라이드와 상용성인 공단량체는 할로겐화 (불소화, 염소화 또는 브롬화) 되거나, 할로겐화되지 않을 수 있다.

[0034] 상기 공단량체는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜 및 에틸렌, 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.

[0035] 트리플루오로프로펜의 예는 특히 3,3,3-트리플루오로프로펜이다. 테트라플루오로프로펜은, 예를 들어 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜일 수 있다. 펜타플루오로프로펜은, 예를 들어 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜일 수 있다. 퍼플루오로알킬 비닐 에테르는, 예를 들어 화학식 Rf-O-CF=CF_2 의 것이며, 여기에서 Rf 는 알킬기, 바람직하게는 C_1 내지 C_4 알킬기이다 (바람직한 예는 퍼플루오로프로필 비닐 에테르 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르이다). 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌을 나타낼 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.

[0036] 상기 중합체 **P1** 은 또한 에틸렌 및/또는 아크릴 또는 메타크릴산 공단량체와 같은 비할로겐화 단량체를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 중합체 **P1** 은 비닐리덴 플루오라이드를 50 몰% 이상, 유리하게는 비닐리덴 플루오라이드를 60 몰% 이상, 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드를 70 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드를 80 몰% 이상, 특히 비닐리덴 플루오라이드를 90 몰% 이상 함유할 수 있다.

[0038] 하나의 구현예에 있어서, 상기 중합체 **P1** 은 하기의 관능기 중 하나 이상을 갖는 단량체 단위를 포함할 수 있다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시기 (예컨대, 글리시딜), 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 술파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 술폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산. 관능기는 당업자에게 충분히 공지된 기술에 따라서 플루오로단량체와 상기 관능기 중 하나 이상을 갖는 단량체 및 플루오로단량체와 공중합할 수 있는 비닐 관능기를 그래프트화시키거나 공중합시키는 화학 반응에 의해 도입된다.

[0039] 하나의 구현예에 따르면, 상기 중합체 **P1** 은 아크릴산, 메타크릴산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 히드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트에서 선택되는 (메트)아크릴산 유형의 기인 카르복실산 관능기를 갖는 반복 단위를 포함할 수 있다.

[0040] 하나의 구현예에 따르면, 카르복실산 관능기를 갖는 단위는 추가로 산소, 황, 질소 및 인에서 선택되는 헤테로원자를 포함할 수 있다.

[0041] 하나의 구현예에 따르면, 관능기는 합성 방법 동안에 사용되는 전이제를 통해 도입된다. 전이제는 몰 질량이 20,000g/mol 이하이고, 하기의 군에서 선택되는 관능기를 갖는 중합체이다: 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시기 (예컨대, 글리시딜), 아미드, 히드록실, 카르보닐, 메르캅토, 술파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 술폰산, 황산, 인산 또는 포스폰산. 이 유형의 전이제의 한가지 예는 아크릴산의 올리고머이다. 바람직한 구현예에 따르면, 전이제는 몰 질량이 20,000 g/mol 이하인 아크릴산의 올리고머이다.

[0042] 중합체 **P1** 의 관능기 함량은 0.01 몰% 이상, 바람직하게는 0.1 몰% 이상, 최대 15 몰%, 바람직하게는 최대 10 몰% 이다.

[0043] 특정한 구현예에 있어서, 상기 중합체 **P1** 은 비닐리덴 플루오라이드의 단일중합체이거나, 상기 중합체 **P1** 은 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위와 아크릴산, 메타크릴산, 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 히드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트에서 선택되는 (메트)아크릴산 유형의 기인 카르복실산 관능기를 갖는 반복 단위를 포함한다.

[0044] 중합체 **P1** 은 바람직하게는 고분자량을 가진다. 여기에서 사용되는 용어 "고분자량" 은 ASTM D-3835 방법에 따라서 232 ℃, 100 sec^{-1} 에서 측정한 용융 점도가 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 보다 바람직

하게는 1000 Pa.s 초과인 중합체 **P1** 을 의미하는 것으로 이해된다.

[0045] 본 발명에 사용되는 중합체 **P1** 은 유화 또는 현탁 중합과 같은 공지된 중합 방법에 의해 수득될 수 있다. 하나의 구현예에 따르면, 이들은 불소계 계면활성제가 없는 유화 중합 방법에 의해 제조된다.

[0046] 중합체 **P1** 의 중합은 일반적으로 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량% 의 고체 함량을 가지며, 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만, 보다 바람직하게는 600 nm 미만의 체적 평균 입자 크기를 갖는 라텍스를 생성한다. 입자의 체적 평균 크기는 일반적으로 20 nm 이상, 바람직하게는 50 nm 이상이며, 유리하게는 평균 크기는 100 내지 400 nm 의 범위 내에 있다. 중합체 입자는 응집체를 형성할 수 있으며, 이의 체적 평균 크기는 1 내지 30 마이크로미터, 바람직하게는 2 내지 10 마이크로미터이다. Nicomp CW380 입자 크기 분석기 (광 산란) 는 라텍스 입자의 체적 평균 입자 크기를 측정하는데 사용된다. 응집체는 제제화 및 기질에 적용하는 동안 개별 입자로 분해될 수 있다.

[0047] 일부 구현예에 따르면, 중합체 **P1** (단일중합체 또는 공중합체) 은 바이오기반 비닐리덴 플루오라이드로 구성된다. 용어 "바이오기반" 은 "바이오매스에서 유래됨" 을 의미한다. 이를 통해, 멤브레인의 생태적 발자국을 개선할 수 있다. 바이오기반 비닐리덴 플루오라이드는 재생 탄소, 즉, 자연적 기원의 탄소와 바이오소재 또는 바이오매스에서 유래하는 탄소의 함량이 표준 NF EN 16640 에 따라서 14C 함량으로 결정된 바와 같은 1 원자% 이상인 것으로 특징지어질 수 있다. 용어 "재생 탄소" 는 탄소가 자연적 기원이며, 하기에 표시된 바와 같은 바이오소재 (또는 바이오매스) 에서 유래한다는 것을 나타낸다. 일부 구현예에 따르면, VDF 의 바이오탄소 함량은 5 % 초과, 바람직하게는 10 % 초과, 바람직하게는 25 % 초과, 바람직하게는 33 % 이상, 바람직하게는 50 % 초과, 바람직하게는 66 % 이상, 바람직하게는 75 % 초과, 바람직하게는 90 % 초과, 바람직하게는 95 % 초과, 바람직하게는 98 % 초과, 바람직하게는 99 % 초과, 유리하게는 100 % 와 같을 수 있다.

[0048] 상기에서 언급한 바와 같이, 바인더 조성물은 친수성 중합체 **P2** 를 포함한다. 상기 친수성 중합체 **P2** 는 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 독립적으로 H 및 C_1-C_{18} 알킬기로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 하나 이상의 질소 원자를 포함하는 5 내지 6-원 헤테로사이클로 치환됨) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다.

[0049] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단량체 **M1** 은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 독립적으로 H 및 C_1-C_{15} 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 적어도 질소 원자를 포함하는 5 내지 6-원 헤테로사이클로 임의로 치환됨) 을 가진다.

[0050] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단량체 **M1** 은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 $-NHC(CH_3)_2CH_2C(O)CH_3$, -NR'R" 또는 OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 및 R" 는 독립적으로 H 및 C_1-C_{10} 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 히드록실, 티올 또는 아미노 관능기(들) 또는 고리 내에 적어도 질소 원자를 포함하는 5-6 원 헤테로사이클로 치환됨) 을 가진다.

[0051] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단량체 **M1** 은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 는 H 및 C_1-C_{10} 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 -OH 관능기로 치환됨) 을 가진다.

[0052] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단량체 **M1** 은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H 및 C_1-C_3 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 는 H 및 C_1-C_{10} 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 -OH 관능기로 치환됨) 을 가진다.

[0053] 더욱 바람직한 구현예에 있어서, 상기 단량체 **M1** 은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) (R^1, R^2 및 R^3 은 독립적으로 H

및 C_1-C_3 알킬로 이루어진 군에서 선택되고; R 은 -OR' 로 이루어진 군에서 선택되며, R' 는 H 및 C_1-C_5 알킬로 이루어진 군에서 선택되고, 이는 임의로 하나 이상의 -OH 관능기로 치환됨) 을 가진다.

[0054] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 친수성 중합체 **P2** 는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 디아세톤 아크릴아미드, 라우릴 아크릴레이트, n-옥틸 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, n-도데실 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 라우릴 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체 **M1** 로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다. 이들 중에서, 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트가 바람직하고, 1 내지 5 개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 가지는 알킬 아크릴레이트가 더욱 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다. 더욱 바람직한 구현예에 있어서, 상기 친수성 중합체 **P2** 는 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트, 이소부틸 아크릴레이트, t-부틸 아크릴레이트, 아밀 아크릴레이트, 이소아밀 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, n-부틸 메타크릴레이트, 이소부틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 아밀 메타크릴레이트, 이소아밀 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는; 특히 아크릴산, 메타크릴산, 메틸 아크릴레이트, 메틸 메타크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 프로필 아크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, 2-히드록시프로필 아크릴레이트, 4-히드록시부틸 메타크릴레이트, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체 **M1** 로부터 유도되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.

[0055] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 친수성 중합체 **P2** 의 중량 평균 분자량 Mw 는 30000 g/mol 초과, 유리하게는 40000 g/mol 초과, 바람직하게는 50000 g/mol 초과, 더욱 바람직하게는 65000 g/mol 초과, 특히 80000 g/mol 초과, 더욱 특히 100000 g/mol 초과이다.

[0056] 상기 친수성 중합체 **P2** 는 또한 상기 단량체 **M1** 과 공중합 가능한 단량체 **M2** 로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있다. 상기 단량체 **M2** 는 다음과 같을 수 있다:

[0057] - (A) 관능기를 함유하는 알케닐 화합물, 또는

[0058] - (B) 관능기가 없는 알케닐 화합물; 또는 이들의 혼합물.

[0059] 관능기를 함유하는 알케닐 화합물 (A) 은, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산 등과 같은 α,β-불포화 카르복실산; 비닐 아세테이트, 비닐 네오데카노에이트 등과 같은 비닐 에스테르 화합물; 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸아크릴아미드, N-메틸메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N-알킬아크릴아미드, N-알킬메타크릴아미드, N,N-디알킬아크릴아미드, N,N-디알킬메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드 등과 같은 아미드 화합물; 2-히드록시에틸 아크릴레이트, N-디알킬아미노에틸 아크릴레이트, 글리시딜 아크릴레이트, n-도데실 아크릴레이트, 플루오로알킬 아크릴레이트 등과 같은 아크릴산 에스테르; 디알킬아미노에틸 메타크릴레이트, 플루오로알킬 메타크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트, n-옥틸 메타크릴레이트, t-부틸 메타크릴레이트, 글리시딜 메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 등과 같은 메타크릴산 에스테르; 말레산 무수물, 및 알케닐 글리시딜 에테르 화합물, 예컨대 알릴 글리시딜 에테르 등을 포함한다. 이들 중에서, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 푸마르산, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, 디아세톤 아크릴아미드, 2-히드록시에틸 아크릴레이트, 2-히드록시에틸 메타크릴레이트 및 알릴 글리시딜 에테르가 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2 개 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0060] 관능기가 없는 알케닐 화합물 (B) 은, 예를 들어 1,3-부타디엔, 이소프렌 등과 같은 공액 디엔; 디비닐벤젠 등과 같은 디비닐 탄화수소 화합물; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등과 같은 알케닐 시안화물을 포함한다. 이들 중에서, 1,3-부타디엔 및 아크릴로니트릴이 바람직하다. 이들 화합물은 단독으로 또는 2 종 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.

[0061] 관능성 알케닐 화합물 (A) 은 단량체 혼합물의 중량에 대해서 50 중량% 미만의 비율로 사용하는 것이 바람직하

며, 관능기가 없는 알케닐 화합물 (B) 은 단량체 혼합물의 중량에 대해서 30 중량% 미만의 비율로 사용하는 것이 바람직하다.

[0062] 바람직한 구현예에 따르면, 바인더 조성물은 비-가교결합된 형태로 제공된다. 대안적인 구현예에 있어서, 본 명세서에 설명한 바와 같이, 바인더 조성물은 관능기의 자가 축합에 의해, 또는 촉매 및/또는 가교제 (예컨대, 멜라민 수지, 에폭시 수지 등), 또한 저분자량의 공지된 가교제 (예컨대, 디- 또는 그 이상의 폴리이소시아네이트, 폴리아지리딘, 폴리카르보디이미드, 폴리옥사졸린, 글리옥살과 같은 디알데히드, 아세토아세테이트, 말로네이트, 아세탈, 2- 및 3-관능성 아크릴레이트 및 티올, 지환족 에폭시 분자, 에폭시실란 및 아미노실란과 같은 유기실란, 카르바메이트, 디아민 및 트리아민), 특정한 아연 및 지르코늄 염, 티타늄, 글리코우릴 및 기타 아미노플라스트와 같은 무기 킬레이트제와의 반응에 의해 가교결합을 거칠 수 있다. 특정한 경우에 있어서, 계면활성제, 개시제, 시드 입자와 같은 다른 중합 성분에서 유래하는 관능기가 가교 반응에 관여할 수 있다. 2 개 이상의 관능기가 가교 방법에 관여하는 경우, 보완적인 반응성 기의 쌍은, 예를 들어 히드록실-이소시아네이트, 산-에폭시, 아민-에폭시, 히드록실-멜라민, 아세토아세트산-산이다. 중합 후에 가교 반응에 들어갈 수 있는 관능기를 함유하지 않는 단량체는 바람직하게는 단량체의 전체 혼합물의 70 중량% 이상을 나타내야 하며, 보다 바람직하게는 90 중량% 를 초과해야 한다. 하나의 구현예에 따르면, 바인더 조성물은 이소시아네이트, 디아민, 아디프산, 디히드라지드, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 가교제를 포함한다.

[0063] 바인더 조성물에서, **P1/P2** 질량비는 99/1 내지 5/95, 바람직하게는 95/5 내지 50/50, 유리하게는 95/5 내지 60/40 으로 다양할 수 있다.

[0064] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 바인더 조성물은 25 ℃ 에서 SC24-25 스핀들을 갖춘 Brookfield DVII 점도계에서 3.36 s^{-1} 로 측정한 용액 점도 (NMP 중 9 중량%) 가 15000 cP 미만이다. 유리하게는, 상기 바인더 조성물은 25 ℃ 에서 SC24-25 스핀들을 갖춘 Brookfield DVII 점도계에서 3.36 s^{-1} 로 측정한 NMP 중 9 중량% 용액 점도가 14000 cP 미만, 바람직하게는 13000 cP 미만, 보다 바람직하게는 12000 cP 미만, 특히 11000 cP 미만이다.

[0065] 특정한 구현예에 있어서, 본 발명의 바인더는 본 출원에서 정의한 바와 같은 상기 중합체 **P1** 과 상기 중합체 **P2** 로 구성된다.

[0066] 바람직한 구현예에 있어서, 본 발명의 바인더 조성물은 중합체 **P1** 과 친수성 중합체 **P2** 의 사슬이 얽힌 침투성 중합체 네트워크 (**IPN**) 유형의 형태를 나타낸다. 침투성 중합체 네트워크 (**IPN**) 는 분자 규모에서 적어도 부분적으로 얽혀 있지만, 서로 공유 결합되지 않고 화학 결합이 끊어지지 않는 한 분리될 수 없는 2 개 이상의 네트워크를 포함하는 중합체이다. 침투성 중합체 네트워크 (**IPN**) 유형의 형태는 또한 하나 이상의 중합체 네트워크와 하나 이상의 선형 또는 분지형 중합체를 포함하는 중합체를 지칭할 수 있으며, 이는 적어도 일부 선형 또는 분지형 거대 분자가 분자 규모에서 네트워크 중 하나 이상에 침투하는 것을 특징으로 한다. 2 개 이상의 미리 형성된 중합체 네트워크의 혼합물은 **IPN** 이 아니다. 특히, 본 발명의 바인더 조성물은 순차적인 침투성 중합체 네트워크를 나타낸다. 후자는 첫 번째 구성 요소 네트워크가 형성된 후, 두 번째 구성 요소 네트워크가 형성되는 방법에 의해 제조된 침투성 중합체 네트워크이다. 본 발명에 따른 이러한 형태를 나타내는 바인더 조성물은 해당 건조 블렌드에 비해 접착력이 향상된 것으로 관찰되었다.

[0067] 상기 침투성 중합체 네트워크는 시드로서 사용되는 상기 중합체 **P1** 의 존재하에서 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 상기 단량체 **M1** 및 임의로 상기 정의된 단량체 **M2** 를 중합시킴으로써 수득된다.

[0068] 대안적인 구현예에 있어서, 바인더 조성물은 본 출원에서 정의된 중합체 **P1** 과 친수성 중합체 **P2** 의 건조 블렌드이다.

[0069] 본 발명의 제 2 양태에 있어서, 바인더 조성물을 제조하는 방법이 제공된다.

[0070] 바람직한 구현예에 있어서, 상기 방법은 하기의 단계를 포함한다:

[0071] a) 비닐리덴 플루오라이드로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는 중합체 **P1** 을 포함하는 수용액을 제공하는 단계;

[0072] b) 본 출원에서 정의한 바와 같은 화학식 $R^1R^2C=C(R^3)C(O)R$ (I) 의 하나 이상의 단량체 **M1** 과, 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 를 첨가하는 단계;

[0073] c) 개시제를 첨가하고, 상기 단량체 **M1** 과, 임의로 친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위가 유래하는 하나 이상의 단량체(들) 의 중합을 개시하여 본 발명에 따른 바인더 조성물을 제조하는 단계. 본 방법은 특히 침투성 중합체 네트워크 (**IPN**) 유형의 형태를 나타내는 본 발명에 따른 바인더 조성물을 제조하는데 적합하다.

[0074] 바람직한 구현예에 있어서, 본 방법의 상기 단계 b) 는 사슬 이동제가 없는 상태에서, 또는 사슬 이동제가 단계 b) 에서 첨가된 모든 단량체(들) 의 총 중량을 기준으로 1.2 중량% 미만, 바람직하게는 1.0 중량% 미만으로 존재하는 상태에서 수행된다.

[0075] 사슬 이동제는 중합에 첨가되어 생성물의 분자량을 조절한다. 이들은 반응 시작 시에 단일 부분으로 중합에 첨가하거나, 반응 내내 점진적으로 또는 연속적으로 첨가할 수 있다. 사슬 이동제의 첨가량과 방식은 사용된 특정한 사슬 이동제의 활성과 중합체 생성물의 원하는 분자량에 따라 달라진다. 알코올, 탄산염, 케톤, 에스테르 및 에테르와 같은 산소화된 화합물은 사슬 이동제로서 작용할 수 있다. 사슬 이동제로서 유용한 산소화된 화합물의 예로는, 미국 특허 제4,360,652 호에 기술된 이소프로필 알코올이 있다. 할로겐 함유 단량체의 중합에서 사슬 이동제로서 작용할 수 있는 다른 종류의 화합물에는, 예를 들어 염화탄소와 같은 할로탄소 및 하이드로할로탄소, 또는 n-도데실 메르캅탄 또는 이소옥틸 3-메르캅토프로피오네이트와 같은 메르캅탄이 있다. 에탄 및 프로판과 같은 알칸도 사슬 이동제로서 작용할 수 있다. 사슬 이동제는 본 방법의 단계 b) 및/또는 c) 에서 첨가될 수 있다.

[0076] 용어 개시제는 자발적으로 유도되거나, 열이나 빛에 노출되어 자유 라디칼의 공급원을 제공할 수 있는 화학 물질을 말한다. 적합한 개시제의 예로는, 과산화물, 퍼옥시디카보네이트 및 아조 화합물이 있다. "개시제" 에는 또한 자유 라디칼의 공급원을 제공하는데 유용한 산화환원 시스템도 포함된다. 용어 "라디칼" 및 표현 "자유 라디칼" 은 하나 이상의 비공유 전자를 포함하는 화학 종을 말한다. 라디칼 개시제는 중합 반응을 원하는 반응 속도로 개시하고 유지하기에 충분한 양으로 반응 혼합물에 첨가된다. 첨가 순서는 원하는 방법 및 라텍스 에멀전 특성에 따라 달라질 수 있다. 라디칼 개시제는 과황산염, 예를 들어 과황산염 나트륨, 과황산염 칼륨 또는 과황산염 암모늄을 포함할 수 있다. 반응 혼합물에 첨가되는 과황산염의 양 (반응 혼합물에 첨가되는 단량체의 총 중량을 기준으로 함) 은, 예를 들어 약 0.002 내지 약 1.0 중량% 일 수 있다. 라디칼 개시제는 알킬, 디알킬 또는 디아실 퍼옥사이드, 퍼옥시디카보네이트 및 퍼옥시 에스테르, 또는 이들의 혼합물과 같은 유기 과산화물일 수 있다. 바람직한 알킬 퍼옥사이드는 tert-부틸 하이드로퍼옥사이드다. 바람직한 디알킬 퍼옥사이드는 디-tert-부틸퍼옥사이드 (DTBP) 이다. 유기 과산화물은 전체 단량체에 대해 약 0.01 내지 약 5 중량% 의 양으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 전체 단량체에 대해 약 0.05 내지 약 2.5 중량% 의 양으로 첨가된다. 바람직한 퍼옥시디카보네이트 개시제는 디-n-프로필 퍼옥시디카보네이트 및 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트이며, 이는 전체 단량체에 대해 약 0.5 내지 약 2.5 중량% 의 양으로 반응 혼합물에 첨가될 수 있다. 퍼옥시 에스테르 개시제에는 tert-아밀 퍼옥시피발레이트, tert-부틸 퍼옥시피발레이트 및 숙신산 과산화물이 포함된다. 라디칼 개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디하이드로클로라이드와 같은 아조 개시제를 포함할 수 있다. 라디칼 개시제는 산화환원 시스템을 포함할 수 있다. "산화환원 시스템" 은 산화제, 환원제 및 임의로 전자 전달 매체로서 프로모터를 포함하는 시스템을 의미한다. 산화제에는, 예를 들어 과황산염; 과산화물, 예컨대 과산화수소; tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 및 쿠멘 하이드로퍼옥사이드와 같은 하이드로퍼옥사이드; 및 산화 금속염, 예를 들어 황산철이 포함된다. 환원제에는, 예를 들어 포름알데히드 술폭실산 나트륨, 아황산나트륨 및 아황산칼륨, 아스코르브산, 중아황산염, 메타중아황산염 및 환원 금속염이 포함된다. 프로모터는 산화환원 시스템의 구성 요소로서, 다양한 산화 상태에서 산화제와 환원제 모두와 반응하여 전체 반응을 가속화할 수 있다. 프로모터에는, 예를 들어 황산철과 같은 전이 금속염이 포함된다. 산화환원 시스템에서, 산화제와 환원제는 전체 단량체에 대해 약 0.01 내지 약 0.5 중량% 의 양으로 사용될 수 있다. 임의적인 프로모터는 전체 단량체에 대해 약 0.005 내지 약 0.025 중량% 의 양으로 사용될 수 있다. 산화환원 시스템은 G. S. Misra 및 U. D. N. Bajpai, Prog. Polym. Sci., 1982, 8(1-2), pp. 61-131 에 설명되어 있다.

[0077] 본 방법은 또한 계면활성제, 특히 비플루오르화 계면활성제의 존재하에서 수행될 수 있다. 비플루오르화 계면활성제 중에서는, 비이온성 유화제, 예컨대 특히 알콕실화 알코올, 예를 들어 에톡실레이트 알코올, 프로폭실화 알코올, 혼합 에톡실화/프로폭실화 알코올; 음이온성 계면활성제, 특히 지방산 염, 알킬 술포네이트 염 (예를 들어, 도데실 황산나트륨), 알킬아릴 술포네이트 염, 아릴알킬 술포네이트 염 등; 유기적으로 변형된 실록산, 예컨대 폴리에테르, 1차 히드록실기 또는 이중 결합을 갖는 측쇄로 변형된 실록산을 언급할 수 있다.

[0078] 본 방법에 의해 수득된 바인더 조성물은 바람직하게는 라텍스 형태이며, 이는 연속적인 (일반적으로 수성) 상에 분산된 중합체의 콜로이드 분산액으로서 정의된다. 중합 생성물은 바람직하게는 라텍스이며, 일반적으로 중

합 방법의 고체 부산물을 여과한 후, 이 형태로 사용될 수 있다. 라텍스 형태로 사용하기 위해, 라텍스는 표면 활성제를 첨가하여 안정화될 수 있으며, 이는 중합 중에 존재하는 표면 활성제와 동일하거나 상이할 수 있다 (적절한 경우). 나중에 첨가되는 이러한 표면 활성제는, 예를 들어 이온성 또는 비이온성 표면 활성제일 수 있다.

[0079] 바인더 조성물은 대안적으로 물 또는 유기 용매에 재분산되기 위해서 분말로 회수될 수 있다. 따라서, 본 방법은 또한 본 방법의 단계 c) 에서 수득된 바인더 조성물을 건조시키는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] 따라서, 본 발명의 바인더 조성물은 바람직하게는 라텍스 또는 분말이다.

[0081] 본 발명에 따른 바인더 조성물은 전극 조성물, 특히 양극 조성물의 일부이다.

[0082] 본 발명의 또다른 양태에 있어서, 전극 조성물, 특히 양극 조성물이 제공된다. 전극 조성물은 본 발명에 따른 상기 바인더 조성물, 전도성 제제 및 활성 물질을 포함한다.

[0083] 전도성 제제는 바람직하게는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙과 같은 카본 블랙; 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 증기 성장 탄소 섬유와 같은 탄소 섬유; SUS 분말 및 알루미늄 분말과 같은 금속 분말; 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된다.

[0084] 활성 물질은 바람직하게는 전이 금속 산화물, 황화물, 인산염 및 수산화물의 리튬 염으로 이루어진 군에서 선택된다. 바람직하게는, 상기 활성 물질은 $LiMPO_4$ (M 은 Fe, Mn, Co 또는 Ni 를 나타냄) 로 표현되는 조성을 갖는 리튬 금속 인산염, $LiCoO_2$, $LiNixCo_{1-x}O_2$, $LiMn_2O_2$, $LiNiO_2$, $LiNi_xCo_yMn_zO_m$, $LiNi_xCo_yAl_zO_m$ 및 $LiNi_xMn_yAl_zO_m$ (x+y+z = 1 이고, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0085] 더욱 바람직하게는, 상기 활성 물질은 $LiFePO_4$ 및 $LiNi_xCo_yMn_zO_m$ (x 는 0.6 이상이고, y 는 0.2 이하이며, z 는 0.2 이상이고, x+y+z = 1 이며, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0086] 특히, 상기 활성 물질은 $LiFePO_4$ 및 $LiNi_xCo_yMn_zO_m$ (x 는 0.8 이상이고, y 는 0.1 이하이며, z 는 0.1 이상이고, x+y+z = 1 이며, m 은 전자 균형 분자를 제공하기 위한 산화물의 산소 원자의 수를 나타내는 정수임) 으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0087] 전극 조성물은 또한 물 또는 유기 용매와 같은 용매를 포함할 수 있다.

[0088] 유기 용매는 바람직하게는 n-메틸 피롤리돈 (NMP), 디메틸 술폭시드 (DMSO), N,N-디메틸 포름아미드 (DMF), 트리에틸 포스파이트 (TEP), 아세톤, 시클로펜타논, 테트라히드로푸란, 메틸 에틸 케톤 (MEK), 메틸 이소부틸 케톤 (MiBK), 에틸 아세테이트 (EA), 부틸 아세테이트 (BA), 에틸렌 카보네이트 (EC), 프로필렌 카보네이트 (PC), 디메틸 카보네이트 (DMC), 디에틸 카보네이트 (DEC), 에틸 메틸 카보네이트 (EMC), 감마-부티로락톤 및 N-부틸 피롤리돈; 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[0089] 전극 조성물은 일반적으로 성분, 즉, 바인더 조성물, 활성 물질, 전도성 제제 및 임의로 용매를 혼합하여 제조된다. 성분을 유기 용매의 존재하에서 혼합하는 경우, 바인더는 바람직하게는 분말 형태이다.

[0090] 본 발명의 또다른 양태에 있어서, 양극이 제공된다. 상기 양극은 전류 집전체 및 상기 전류 집전체의 하나 이상의 표면 상에 배치된 본 발명에 따른 상기 전극 조성물을 포함한다. 상기 전극 조성물이 상기 전류 집전체의 하나 이상의 표면에 배치되면, 전극을 건조시켜 유기 용매 또는 물을 제거한다.

[0091] 바람직한 구현예에 따르면, 유기 용매 또는 물을 증발시킨 후, 전류 집전체에 주조된 전극 조성물은 다음의 질량 조성을 가진다:

[0092] a. 80 % 내지 99.9 %, 바람직하게는 80 % 내지 99 % 의 활성 물질,

[0093] b. 0.05 % 내지 10 %, 바람직하게는 10 % 내지 0.5 % 의 전도성 제제,

[0094] c. 0.05 % 내지 10 %, 바람직하게는 10 % 내지 0.5 % 의 본 발명의 바인더 조성물;

[0095] 이러한 모든 백분율의 합은 100 % 임.

[0096] 본 발명은 또한 리튬 이온 2차 배터리를 제공한다. 상기 리튬 이온 2차 배터리는 음극, 본 발명에 따른 양

극, 및 상기 음극과 상기 양극 사이의 분리막을 포함한다.

[0097] 본 발명의 또다른 양태에 있어서, 전기화학 장치가 제공된다. 상기 전기화학 장치는 음극, 본 발명에 따른 양극, 및 리튬을 포함하는 전해질을 포함한다.

[0098] 실시예

[0099] 하기의 실시예는 본 발명의 범위를 제한 없이 설명하는 것이다.

[0100] 바인더 조성물 (IPN 형 형태를 나타내는 바인더 1 내지 4) 의 제조

[0101] 폴리비닐리덴 플루오라이드 라텍스를 시드로서 사용하여, PVDF 와 친수성 중합체가 침투 네트워크를 형성하는 바인더 조성물을 합성하였다. 2 리터 반응기에, 1000 g 의 PVDF 라텍스와 500 g 의 탈이온수를 첨가하였다. 아크릴 단량체 혼합물 32 g (친수성 중합체 **P2** 의 반복 단위에 해당), 트리프로필렌 글리콜 메틸 에테르에 용해된 10.0 중량% VAZO-67 용액 3.2 g, 임의로 사슬 이동제 (예를 들어, 이소옥틸 3-메르캅토프로피오네이트) 를 반응기에 첨가하였다. 반응기 온도를 50 ℃ 와 100 ℃ 사이로 상승시켰다. 3.5 % tert-부틸 하이드로퍼옥사이드 11.0 g 을 반응기에 공급하였다. 혼합물을 교반하고, 실온으로 냉각시켰다. 바인더 조성물을 반응기에서 배출하였다. 제품은 분말로 분무 건조하거나 라텍스로 사용할 수 있다. 모든 실시예는 상기 절차에 따라서 제조되었다. 각각의 실시예에서 사용된 PVDF 라텍스, 친수성 단량체 및 사슬 이동제의 양은 하기 표 1 에 나와 있다.

[0102] 바인더 조성물 (바인더 5 - 건조 블렌드) 의 제조

[0103] PVDF 와 친수성 중합체의 건조 블렌드를 기반으로 한 바인더 조성물도 제조되었다. 이 바인더 조성물은 바인더 2 를 제조하기 위한 시드로서 사용된 PVDF 와 상기에서 자세히 설명한 동일한 절차에 따라서 수득한 친수성 중합체 **P2** 를 건조 혼합하여 제조되지만, PVDF 시드는 사용되지 않는다.

[0104] 친수성 중합체 **P2** 의 Mw 측정

[0105] 친수성 중합체 **P2** 의 중량 평균 분자량은 폴리비닐리덴 플루오라이드 시드를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기에서 자세히 설명한 것과 동일한 절차에 따라서 친수성 중합체를 제조하고, 이렇게 수득한 친수성 중합체를 회수하여 GPC 로 분석하여 측정한다. GPC 분석은 하기의 조건에서 2 개의 PL 겔 혼합 C 컬럼과 가드 컬럼 (7.8 mm I.D. × 30 cm, 5㎛) 이 장착된 Wyatt Wyatt NEON 굴절계에 연결된 Waters 2695e 에서 수행하였다:

[0106] - 온도: 35 ℃;

[0107] - 유속: 1.0 mL/min;

[0108] - 주입량: 100 μL.

[0109] 샘플은 고체로 제공되었고, THF (HPLC 등급) 에서 1 mg/mL 로 제조되었다. 교정에는 Mp 가 535 내지 2,210,000 g/mol 인 12 개의 폴리(메틸메타크릴레이트) 표준이 사용되었다. 교정 데이터는 R2 가 0.999 이상인 3차 다항식에 맞춰졌다.

[0110] [표 1]

실시예	PVDF 라텍스[2] (g)	MMA (g)	MAA (g)	CTA (%)[1]	Mw* (g/mol)	용액 점도**
바인더 1 - IPN	1000	29	3.3	0	1140000	10910 cP
바인더 2 - IPN	1000	29	3.3	0.3	n.d.	9086 cP
바인더 3 - IPN	1000	29	3.3	0.6	122000	8894 cP
바인더 4 - IPN	1000	29	3.3	1.2	63200	9630 cP
바인더 5 - 건조 블렌드	1000	29	3.3	0.6	122000	-
바인더 6 (비교)	1000	0	0	0	n.a.	17500 cP

[1]%메틸 메타크릴레이트 (MMA) 와 메틸 아크릴산 (MAA) 의 양을 기준으로 함; [2]PVDF 단일중합체

* 친수성 중합체 P2 (MMA 와 MAA 의 공중합체) 의 Mw; **25 ℃ 에서 SC4-25 스핀들이 장착된 Brookfield DVII 점도계에서 3.36 s^{-1} 로 측정한 NMP 중 9 %

[0111]

[0112] 전극 조성물의 제조

[0113] 활성 물질로서의 NMC

[0114] 음극용 전극 조성물은 습식 혼합법으로 제조하였다. 바인더 조성물을 NMP (NMP 중 9 % 용액 4.66 g) 에 용해시켜 바인더 용액을 제조하였다. 활성 물질 (카본 블랙 - 0.42 g) 을 첨가하고 혼합한 후, NMP 로 희석하였다. 습식 혼합 제제는 Thinky ARE-310 믹서를 사용하여 제조하였다. 카본 블랙을 Thinky 컵에 첨가한 후, NMP 용액에 바인더 조성물을 첨가하였다. 혼합물을 2000 RPM 으로 혼합하였다. 활성 물질 (NMC 811 - 27.16 g) 을 NMP 와 함께 첨가하였다. NMP 의 총량은 (3.36 mL) 이었다. 생성된 전극 조성물을 닥터 블레이드를 사용하여 알루미늄 호일에 캐스팅하였다. 전극을 120 ℃ 의 오븐에서 건조시켜 NMP 를 증발시켰다. 전극을 캘린더링한 후, 물리적 특성을 테스트하였다. 접착력은 ASTM D903 에 따라서 180° 박리 테스트로 측정하였다. 결과는 표 2 에 보고되었다.

[0115] [표 2]

실시예	CTA %	박리 (N/m)
바인더 1	0	133
바인더 2	0.3	142
바인더 3	0.6	141
바인더 4	1.2	118
바인더 5	0.6	125
바인더 6 (비교)	0	58

[0116]

[0117] 표 2 에 자세히 설명된 결과에서 명확히 입증된 바와 같이, 본 발명에 따른 바인더 조성물은 PVDF 만으로 이루어진 바인더 조성물 (바인더 6) 에 비해 향상된 특성을 제공한다. 바인더 조성물이 건조 블렌드에 비해 IPN 형태를 나타낼 때, 박리 접착력이 더욱 향상된다.

[0118] 활성 물질로서의 $LiFePO_4$

[0119] 박리 접착력

[0120] 박리 접착력은 NMC 811 대신 활성 물질로서 $LiFePO_4$ 를 포함하는 전극 조성물에 대해서도 평가되었다. 모든

제제에 대해 전극 조성물은 양극 활성 물질로서 Lenergy N2 리튬 철 인산염 ($LiFePO_4$ 또는 LFP) 과 전도성 물질로서 카본 블랙 (Super P C65) 으로 제조되었다. 활성 물질/전도성 물질/바인더의 중량 비율은 94/3/3 이었다. 모든 절차는 건조한 실내 환경 (온도 = 20 ℃, 이슬점 = -50 내지 -60 ℃) 에서 수행되었다. 전극 조성물은 조절 가능한 150 mm 너비의 필름 도포기 (닥터 블레이드, Elcometer 3580/5) 를 사용하여 알루미늄 호일에 주조함으로써 전극을 제조하였다. 모든 전극은 120 ℃ 의 대류 오븐에서 30 분 이상 동안 건조되었고, 각 전극은 박리 접착력 측정을 위해 1 인치 너비의 스트립 3 개로 슬라이스되었다. 각 전극 스트립은 HSTK-1515H 롤 프레스로 0.1 MPa 에서 캘린더링하여 10.5 내지 11.5 mg/㎠ 의 질량 로딩과 2 내지 2.1 g/㎤ 의 전극 밀도를 달성하였다. 각 제제의 박리 평가를 위해 동일한 전극 시트에서 잘라낸 3 개의 전극 스트립을 3 일 동안 건조실에서 컨디셔닝한 후, 10 N 로드 셀이 있는 Instron 3340 로드 프레임으로 180° 박리 접착력을 측정하였다 (방법은 ASTM D903 에 따름). 값은 평균화하여, 각 바인더 샘플의 박리 접착력을 결정한다.

[0121] 결과는 하기 표 3 에 자세히 나와 있다.

[0122] [표 3]

실시예	**P1/P2** 질량비	박리 접착력 (N/m)
바인더 2	90/10	56.7
바인더 3	90/10	53.9
바인더 4	90/10	52.2
바인더 6 (비교)	100/0	30.3

[0123]

[0124] 표 3 의 결과에서 명확하게 입증된 바와 같이, 본 발명에 따른 바인더를 사용하여 제조된 전극 조성물은 PVDF 만을 사용한 경우에 비해 박리 접착력이 향상되었다.

[0125] 슬러리 안정성

[0126] 슬러리 안정성은 또한 점도를 기록하는 동안, 전단 속도를 0.1 에서 20 s^{-1} 로 변화시키는 회전 방식의 Brookfield Cone Plate LVDV-III Ultra 점도계를 사용하여 평가되었다. 초기 슬러리 점도는 제조 당일에 측정되었다 (0d 점도). 샘플링은 Thinky 에서 슬러리를 2000 rpm 으로 30 초 동안 혼합한 직후에 수행되었다. 그런 다음, 슬러리 샘플을 3 일 점도 측정 시간이 될 때까지, 건조한 방에서 동일한 밀폐된 Thinky 병에 보관하였다. 모든 점도 측정은 비건조실 실험실 흄 후드 내부에서 수행된다. 결과는 하기 표 4 에 자세히 나와 있다.

[0127] [표 4]

바인더	**P1/P2** 질량비	10 s^{-1} 에서 초기 슬러리 점도 (cPs)	10 s^{-1} 에서 3-일 슬러리 축적
바인더 1	90/10	6667	205.7 %
바인더 2	90/10	6885	120.2 %
바인더 6 (비교)	100/0	5099	281.80 %

[0128]

[0129] 본 발명에 따른 바인더 조성물은 PVDF 단독 (바인더 6 - 비교) 에 비해 시간 경과에 따른 안정성이 더 우수함을 보여준다.