(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월23일
(11) 등록번호 10-2812039
(24) 등록일자 2025년05월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7009469
(22) 출원일자(국제) 2019년09월27일
심사청구일자 2022년09월05일
(85) 번역문제출일자 2021년03월30일
(65) 공개번호 10-2021-0062643
(43) 공개일자 2021년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/CA2019/051389
(87) 국제공개번호 WO 2020/061710
국제공개일자 2020년04월02일
(30) 우선권주장
62/738,690 2018년09월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150115538 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 44 항

(73) 특허권자
하이드로-퀘벡
캐나다 에치2제트 1에이4 퀘벡 몬트리올 불바르 르네레베스크 웨스트 75
가부시키가이샤 무라타 세이사쿠쇼
일본국 교토후 나가오카쿄시 히가시코타리 1초메 10반 1고
(72) 발명자
대글르, 쟝-크리스토프
캐나다, 지3베 1베7 퀘벡, 쌩-브뤼노-드-몽따르빌, 뤼 씨꼬 270
아사카와, 유이치로
일본, 155-0031 도쿄, 세타가야구, 키타자와 2-21, 코트 아이리스 아파트먼트 301
자그힙, 까림
캐나다, 지4엔 1떼8 퀘벡, 롱거일, 뤼 마르셀르 페롱 2006
(74) 대리인
특허법인오리진

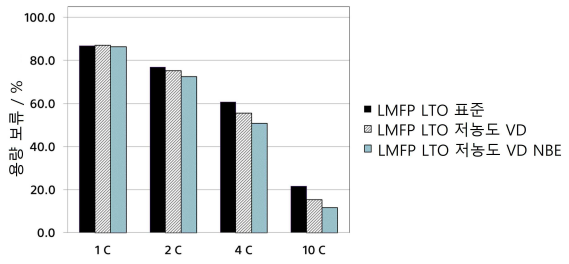
심사관 : 김준규

(54) 발명의 명칭 **폴리머 첨가제 및 전극 물질과 전기화학적 전지에서의 이의 용도**

(57) 요 약

전극 물질 첨가제로서 사용하기 위한 노르보넨-기반 모노머의 중합에서 파생되는 노르보넨-기반 모노머성 단위를 포함하는 폴리머, 첨가제로서 상기 폴리머를 포함하는 결합제 조성물, 첨가제로서 상기 폴리머를 포함하는 전극 물질, 상기 결합제 조성물을 포함하는 전극 물질, 이들의 제조 방법 및 전기화학적 전지, 예를 들어, 리튬 또는 리튬 이온 배터리에서의 이들의 용도가 기술된다.

대 표 도 - 도1a



(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)

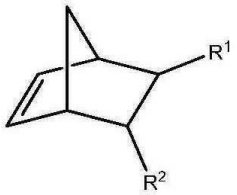
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160127482 A*
KR1020130019339 A
KR1020050053096 A
WO2013065738 A2*
JP2004221014 A
KR1020170089333 A
KR1020170076298 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기화학적으로 활성인 물질, 결합제, 및 전극 물질 첨가제로서 폴리머를 포함하는 전극 물질로, 상기 폴리머가 하기 화학식 I의 노르보넨-기반 모노머의 중합에서 파생되는(derived) 노르보넨-기반 모노머성 단위들을 포함하는, 전극 물질:



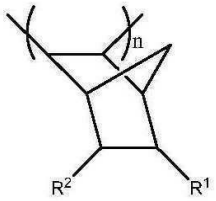
화학식 I

여기에서,

R^1 및 R^2는 독립적으로 각각 발생 시에 수소 원자, -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택되고, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나가 -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리머가 화학식 II의 폴리머인, 전극 물질:



화학식 II

여기에서,

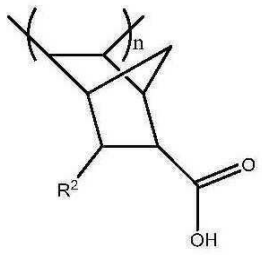
R^1 및 R^2는 독립적으로 각각 발생 시에 수소 원자, -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택되고, R^1 및 R^2 중의 적어도 하나가 -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택되고; 그리고 n은 수 평균 분자량이 경계를 포함하여 10000 g/mol 내지 100000 g/mol이 되도록 선택되는 정수임.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 수 평균 분자량이 경계를 포함하여 12000 g/mol 내지 85000 g/mol 또는 15000 g/mol 내지 75000 g/mol 또는 20000 g/mol 내지 65000 g/mol 또는 25000 g/mol 내지 55000 g/mol 또는 25000 g/mol 내지 50000 g/mol인, 전극 물질.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 폴리머가 화학식 II(a)의 폴리머인, 전극 물질:



화학식 II(a)

여기에서, R^2가 독립적으로 각각 발생 시에 수소 원자, -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택되고, n이 수 평균 분자량이 경계를 포함하여 10000 g/mol 내지 100000 g/mol이 되도록 선택되는 정수임.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 R^2가 -COOH인, 전극 물질.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 R^2가 수소 원자인, 전극 물질.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 폴리머가 호모폴리머인, 전극 물질.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적으로 활성인 물질이 금속 산화물 입자, 리튬화 금속 산화물 입자, 금속 인산염 입자 및 리튬화 금속 인산염 입자로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 전극 물질.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 금속이 철(Fe), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 이들 중 적어도 둘의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속인, 전극 물질.

청구항 10

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적으로 활성인 물질이 망간-함유 산화물 또는 인산염인, 전극 물질.

청구항 11

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 전기화학적으로 활성인 물질이 적어도 하나의 도핑 원소를 추가로 포함하는, 전극 물질.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 도핑 원소가 마그네슘인, 전극 물질.

청구항 13

제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에 있어서, 전기적으로 전도성인 물질을 추가로 포함하는, 전극 물질.

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 전기적으로 전도성인 물질이 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 전극 물질.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전기적으로 전도성인 물질이 아세틸렌 블랙과 탄소 섬유의 조합인, 전극 물질.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 탄소 섬유가 기상 성장 탄소 섬유인, 전극 물질.

청구항 17

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제 대 폴리머의 비율이 6:1 내지 2:1의 범위 이내인, 전극 물질.

청구항 18

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결합제가 폴리에테르 형태의 폴리머성 결합제, 합성 또는 천연 고무 및 불화 폴리머로 이루어지는 군으로부터 선택되는, 전극 물질.

청구항 19

제18항에 있어서, 상기 결합제가 불화 폴리머인, 전극 물질.

청구항 20

제19항에 있어서, 상기 불화 폴리머가 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)인, 전극 물질.

청구항 21

제19항에 있어서, 상기 불화 폴리머가 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)인, 전극 물질.

청구항 22

제18항에 있어서, 상기 결합제가 합성 또는 천연 고무인, 전극 물질.

청구항 23

제22항에 있어서, 상기 합성 또는 천연 고무가 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 고무(EPDM)인, 전극 물질.

청구항 24

전류 수집기 상에 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는, 전극.

청구항 25

음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 음극 또는 양극 중의 적어도 하나가 제1항 내지 제6항 중의 어느 한 항에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는, 전기화학적 전지(electrochemical cell).

청구항 26

제25항에 있어서, 상기 전해질이 용매 중에 염을 포함하는 액체 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 27

제26항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 28

제25항에 있어서, 상기 전해질이 용매 중에 염을 포함하는 겔 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 29

제28항에 있어서, 상기 겔 전해질이 용매화 폴리머를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 30

제28항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 31

제25항에 있어서, 상기 전해질이 용매화 폴리머 중에 염을 포함하는 고체 폴리머 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 33

제25항에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 배터리.

청구항 34

제33항에 있어서, 상기 배터리가 리튬-이온 배터리인, 배터리.

청구항 35

음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 양극 및 음극 중의 적어도 하나가 제24항에서 정의되는 바와 같은 것인, 전기화학적 전지.

청구항 36

제35항에 있어서, 상기 전해질이 용매 중에 염을 포함하는 액체 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 37

제36항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 38

제35항에 있어서, 상기 전해질이 용매 중에 염을 포함하는 겔 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 39

제38항에 있어서, 상기 겔 전해질이 용매화 폴리머를 추가로 포함하는, 전기화학적 전지.

청구항 40

제38항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 41

제35항에 있어서, 상기 전해질이 용매화 폴리머 중에 염을 포함하는 고체 폴리머 전해질인, 전기화학적 전지.

청구항 42

제41항에 있어서, 상기 염이 리튬 염인, 전기화학적 전지.

청구항 43

제35항에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 배터리.

청구항 44

제43항에 있어서, 상기 배터리가 리튬-이온 배터리인, 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] **연관된 출원**

[0002] 본원은 적용가능한 법률들에 따라 그 내용이 모든 목적들에 대하여 그 전체로 참조로 본 명세서에 포함되는, 2018년 9월 28일자로 출원된 미국 가출원 제62/738,690호의 우선권을 주장한다.

[0003] **기술분야**

[0004] 본 기술은 폴리머 첨가제, 폴리머 결합제, 이들을 포함하는 전극 물질, 이들의 제조 방법 및 전기화학적 전지에서의 이들의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

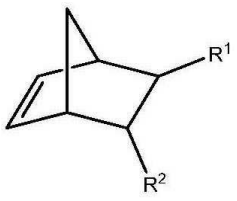
[0005] 고-전압 전극 물질들이 고출력 및 고에너지 배터리들에서 사용된다. 고-출력을 얻기 위해서는, 높은 작동 전압들이 적용되어야 한다. 폴리(비닐리덴 디플루오라이드)(PVdF)와 같은 통상의 불소-함유 폴리머 결합제들은 우수한 전기화학적 안정성 및 결합 강도를 나타낸다. 그러나, 상승된 작동 전압들(예를 들어 3.8 V 이상)에서 불소-함유 폴리머 결합제들을 사용하면 불소 원자들이 반응하여 불화리튬(LiF) 및 불화수소(HF)가 형성되어 점진적으로 배터리 성능이 저하되고 전기화학적 성능(예를 들어 사이클링 성능, 전지 임피던스, 용량 보류 및 방전용량비(rate capability))이 감소될 수 있다(Markevich, E. *et al.*, *Electrochemistry communications* 7.12 (2005): 1298-1304; Zhang, Z. *et al.*, *Journal of Power Sources* 247 (2014): 1-8; 및 Lee, S. *et al.*, *Journal of Power Sources* 269 (2014): 418-423).

[0006] 따라서, 무-불소 결합제들이 원치않는 반응들을 경감시키는 데 적절할 수 있다(JP 2009110883A). 예를 들어, Pieczonka, N.P.W.와 그의 동료들은 단순히 다관능 결합제로서 리튬 폴리아크릴레이트(LiPAA)를 사용하여 고-전압 전극 물질의 인터페이스에서 안정한 전극-전해질 계면상(electrode-electrolyte interphase)을 수득하였다. 이들은 고-전압 전극 물질과 전기화학적으로 활성인 물질(electronically active particle) 상에 부동화 피막을 효율적으로 형성시켜 전통적인 PVdF 결합제를 사용하여 수득되는 것에 비하여 배터리 성능 저하를 감소시키고 전기화학적 성능을 유의미하게 개선시킨다는 것을 성공적으로 입증하였다. 이러한 계면상은 폴리(아크릴 산)으로 형성되었다(Pieczonka, N.P.W. *et al.*, *Advanced Energy Materials* 5.23 (2015): 1501008).

[0007] 따라서, 통상의 불소 함유 폴리머 결합제들의 하나 이상의 단점들을 배제하는 고-전압 전극 물질들을 위한 지속가능한 결합제들에 대한 요구가 존재하고 있다.

발명의 내용

[0008] 하나의 양태에 따르면, 본 기술은 화학식 I의 노르보넨-기반 모노머의 중합에서 파생되는 노르보넨-기반 모노머성 단위들을 포함하는, 전극 물질 첨가제로서 사용하기 위한 폴리머에 관한 것이다:

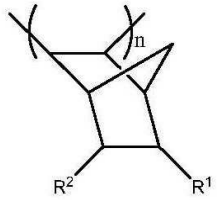


[0009] 화학식 I

[0010] 여기에서,

[0011] R^1 및 R^2는 독립적으로 각각 발생 시에 수소 원자, -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택됨.

[0012] 하나의 구현예에서, 폴리머는 화학식 II의 폴리머이다:



화학식 II

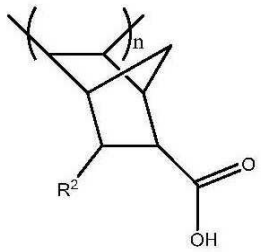
[0013]

[0014] 여기에서,

[0015] R^1 및 R^2는 본 명세서에서 정의되는 바와 같고; 그리고

[0016] n이 수 평균 분자량이 경계를 포함하여 약 10000 g/mol 내지 약 100000 g/mol이 되도록 선택되는 정수임.

[0017] 다른 구현예에서, 폴리머는 화학식 II(a)의 호모폴리머이다:



화학식 II(a)

[0018]

[0019] 여기에서,

[0020] R^2 및 n이 본 명세서에서 정의되는 바와 같음.

[0021] 다른 구현예에서, R^1 및 R^2 둘 모두는 카르복실 기(-COOH)이다.

[0022] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 결합제와 함께 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 폴리머를 포함하는 결합제 조성물에 관한 것이다. 하나의 구현예에서, 폴리머는 결합제 첨가제이다.

[0023] 다른 양태에 따르면, 결합제는 폴리에테르 형태의 폴리머성 결합제, 합성 또는 천연 고무, 불화 폴리머 및 수용성 결합제로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0024] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 전극 물질에서의 사용을 위한 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 결합제 조성물에 관한 것이다.

[0025] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 폴리머 및 전기화학적으로 활성인 물질을 포함하는 전극 물질에 관한 것이다.

[0026] 하나의 구현예에서, 전기화학적으로 활성인 물질은 금속 산화물 입자들, 리튬화 금속 산화물 입자들, 금속 인산염 입자들 및 리튬화 금속 인산염 입자들로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 금속은 철(Fe), 티타늄(Ti), 망간(Mn), 바나듐(V), 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 이들 중 적어도 둘의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속이다. 예를 들어, 전기화학적으로 활성인 물질은 망간-함유 산화물 또는 인산염이다.

[0027] 다른 구현예에서, 전기화학적으로 활성인 물질은 적어도 하나의 도핑 원소(예를 들어 마그네슘)를 추가로 포함한다.

[0028] 다른 구현예에서, 전극 물질은 전기적으로 전도성인 물질을 추가로 포함한다. 예를 들어, 전기적으로 전도성인 물질은 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 탄소 나노튜브 및 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 전기적으로 전도성인 물질은 아세틸렌 블랙과 탄소 섬유(예를 들어 기상 성장 탄소 섬유(VGCF))의 조합이다.

[0029] 다른 구현예에서, 전극 물질은 결합제를 포함하는 전극 물질은 첨가제로서 폴리머를 추가로 포함한다.

[0030] 다른 구현예에서, 결합제는 폴리에테르 형태의 폴리머성 결합제, 합성 또는 천연 고무, 불화 폴리머 및 수용성 결합제로 이루어지는 군으로부터 선택된다.

[0031] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 전류 수집기 상에 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는 전극에 관한 것이다.

[0032] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 여기에서 음극 또는 양극 중의 적어도 하나가 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것이한다.

[0033] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 여기에서 양극 및 음극 중의 적어도 하나가 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 것인 전기화학적 전지에 관한 것이이다.

[0034] 하나의 구현예에서, 전해질은 용매 중의 염을 포함하는 액체 전해질이다. 하나의 대안에 따르면, 전해질은 용매 중의 염 및 임의선택적으로 용해화 폴리머를 포함하는 겔 전해질이다. 다른 대안에 따르면, 전해질은 용매화 폴리머 중의 염을 포함하는 고체 폴리머 전해질이다. 예를 들어, 염은 리튬 염이다.

[0035] 다른 양태에 따르면, 본 기술은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 배터리에 관한 것이다. 하나의 구현예에서, 배터리는 리튬-이온 배터리이다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 서로 다른 사이클링 속도들에서의 전기화학적 성능들을 표시하고 있으며, 실시예 2에서 기술되는 바와 같은 전지 1(우측, 밝은 청색 채움), 전지 2(중간, 사선 패턴 채움) 및 전지 3(좌측, 흑색 채움)에 대하여 도 1a에서 방전 용량 보류(%) 결과들을 그리고 도 1b에서 방전 용량 보류(%) 결과들을 나타내고 있다.

도 2는 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험들을 표시하며 실시예 2에서 기술되는 바와 같은 전지 1(사각형 선) 및 전지 2(다이아몬드형 선)에 대한 300회 사이클들 이후의 용량 보류를 효과적으로 나타내고 있다.

도 3은 실시예 2에서 기술되는 바와 같은 전지 5에 대하여 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 3가지의 첫 번째 충전 및 방전 사이클들의 그래프이다.

도 4는 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험들을 표시하고 있고 실시예 2에서 기술되는 바와 같은 전지 5에 대하여 425회 사이클들 이후의 용량 보류를 효과적으로 나타내고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 하기 상세한 설명 및 실시예들은 예시이고 발명의 범주를 더욱 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0038] 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들 및 표현들은 본 기술과 연관되는 경우 당해 기술 분야에서 통상의 기술자에 의해 통상적으로 이해되는 정의들과 동일한 정의들을 갖는다. 그럼에도 불구하고 본 명세서에서 사용된 일부 용어들 및 표현들의 정의가 명료성 목적들을 위하여 이하에서 제공된다.

[0039] 용어 "대략(approximately)" 또는 그의 등가의 용어 "약(about)"이 본 명세서에서 사용되는 경우, 이는 대략 또는 범위 이내를 의미한다. 용어 "대략" 또는 "약"이 수치 값과 연관되어 사용되는 경우, 이 용어는 수치 값을 조정하며; 예를 들어, 이 용어는 10%의 편차로 수치 값의 초과 및 미만의 명목 값을 의미한다. 이 용어는 또한 수의 반올림(rounding) 또는, 예를 들어, 실험 한계들로 인한 실험적인 측정들에서의 무작위 오류의 가능성을 고려할 수 있다.

[0040] 본 명세서에서 값들의 범위가 언급되는 경우, 달리 표시되지 않는 한, 범위의 하한과 상한들은 항상 정의에 포함된다. 따라서 값들의 범위가 본원에서 언급되는 경우, 모든 중간 범위들 및 하위 범위들과 마찬가지로 그 범위들 내에 포함되는 모든 개별 값들이 포함되는 것으로 의도된다.

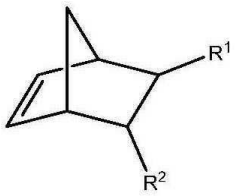
[0041] 보다 더 명확하게 하기 위하여, 본 명세서에서 사용된 바와 같은 "로부터 파생되는 모노머성 단위들(monomeric units derived from)"이라는 표현 및 등가의 표현들은 중합가능한 모노머의 중합으로부터 수득되는 폴리머 반복 단위들을 의미한다.

[0042] 본 명세서에서 기술된 화학 구조들은 통상적인 표준들에 따라 도시되었다. 또한, 도시된 바와 같은 탄소 원자와

같이 하나의 원자가 불완전한 원자가를 포함하도록 보이는 경우, 반드시 명시적으로 도시되지 않더라도 그 원자가는 하나 이상의 수소 원자들로 만족되는 것으로 가정된다.

[0043] 본 기술은 폴리머 첨가제들, 보다 구체적으로는 예를 들어 리튬 이온 배터리(LIB)에서 사용되는 고-전압 전극 물질과 같은 전극 물질에서 사용하기 위한 폴리머 첨가제들에 관한 것이다. 폴리머 첨가제는 탄소-기반 폴리머 골격(carbon-based polymer backborn) 또는 탄소-헤테로원자-기반 골격을 포함한다. 대상의 하나의 변형예에서, 폴리머 첨가제는 탄소-기반 폴리머 골격, 예를 들어, 환형 또는 지방족 올레핀-기반 골격과 같은 환형 또는 지방족 탄소-기반 골격을 포함하며, 따라서 폴리머 첨가제는 올레핀-기반 폴리머 또는 사이클로올레핀-기반 폴리머를 포함한다. 예를 들어, 폴리머는 노르보넨-기반 폴리머일 수 있다. 예를 들어, 폴리머 골격은 하나 이상의 관능 기들(극성 또는 비-극성)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 골격은 하이드록실 관능 기(-OH), 카르복실 기(-COOH), 술폰산 기($-SO_3H$) 또는 불소(-F)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 폴리머 첨가제들은, 예를 들어, LiF 또는 HF의 형성과 같은 기생 반응들(parasitic reactions) 또는 C-F 결합들의 분해에 의해 유도되는 다른 부반응들을 감소시키거나 완전히 억제할 수 있다.

[0044] 본 기술은 화학식 I의 노르보넨-기반 모노머의 중합에서 파생되는 노르보넨-기반 모노머성 단위들을 포함하는, 전극 물질 첨가제로서 사용하기 위한 폴리머에 관한 것이다:



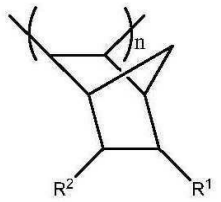
[0045] 화학식 I

[0046] 여기에서,

[0047] R^1 및 R^2는 독립적으로 각각 발생 시에 수소 원자, -COOH, $-SO_3H$, -OH 및 -F로부터 선택됨.

[0048] 하나의 예에 따르면, R^1 또는 R^2의 적어도 하나는 -COOH, $-SO_3H$ -OH 및 -F로부터 선택되어 R^1 또는 R^2의 적어도 하나가 수소 원자 이외의 것임을 의미한다. 하나의 예에서, R^1 또는 R^2의 적어도 하나는 -COOH이고 노르보넨-기반 모노머성 단위들은 카르복실 산-관능화 노르보넨-기반 모노머성 단위들이다. 다른 예에서, R^1 및 R^2 둘 모두는 -COOH이다. 다른 예에서, R^1이 -COOH이고 그리고 R^2가 수소 원자이다. 예를 들어, R^1 및/또는 R^2들은 전극 물질 내에서의 폴리머 첨가제의 분산을 촉진하고/하거나 폴리머 첨가제의 보다 나은 접착, 예를 들어, 금속성 표면 상에의 폴리머 첨가제의 보다 나은 접착을 제공할 수 있는 관능 기들이다.

[0049] 다른 예에 따르면, 폴리머는 화학식 II의 노르보넨-기반 폴리머이다:



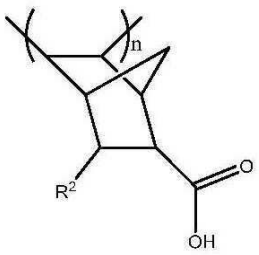
[0050] 화학식 II

[0051] 여기에서 R^1 및 R^2는 본 명세서에서 정의되는 바와 같고; 그리고 n이 수 평균 분자량이 경계를 포함하여 약 10000 g/mol 내지 약 100000 g/mol이 되도록 선택되는 정수임.

[0052] 예를 들어, 수 평균 분자량은 경계를 포함하여 약 12000 g/mol 내지 약 85000 g/mol 또는 약 15000 g/mol 내지 약 75000 g/mol 또는 약 20000 g/mol 내지 약 65000 g/mol 또는 약 25000 g/mol 내지 약 55000 g/mol 또는 약 25000 g/mol 내지 약 50000 g/mol이다.

[0053] 대상의 하나의 변형예에 따르면, R^1 및 R^2 둘 모두는 -COOH이다.

[0054] 다른 예에 따르면, 폴리머는 화학식 II(a)의 노르보넨-기반 폴리머이다:

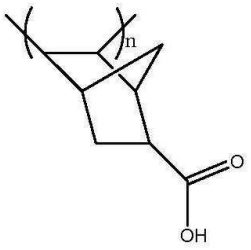


화학식 II(a)

[0055]

[0056] 여기에서 R^2 및 n이 본 명세서에서 정의되는 바와 같음.

[0057] 다른 예에 따르면, 폴리머는 화학식 II(b)의 노르보넨-기반 폴리머이다:



화학식 II(b)

[0058]

[0059] 여기에서 n이 본 명세서에서 정의되는 바와 같음.

[0060] 다른 예에 따르면, 화학식 II, II(a) 또는 II(b)들의 노르보넨-기반 폴리머는 호모폴리머이다.

[0061] 다른 예에 따르면, 노르보넨-기반 모노머들의 중합은 임의의 공지된 절차 및 개신의 방법, 예를 들어, 제한 없이, Commarieu, B. *et al.*(Commarieu, B. *et al.*, *Macromolecules* 49.3 (2016): 920-925)에 의해 기술된 합성법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 노르보넨-기반 모노머들의 중합은 첨가 중합에 의해 수행될 수 있다.

[0062] 예를 들어, 첨가 중합에 의해 제조되는 노르보넨-기반 폴리머들은 가혹 조건들(예를 들어 산성 및 염기성 조건들) 하에서 고도로 안정하다. 노르보넨-기반 폴리머들의 첨가 중합은 저렴하고 재생가능한 노르보넨-기반 모노머들을 사용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 이러한 중합 경로에 의해 제조되는 노르보넨-기반 폴리머들로 수득되는 유리 전이 온도(T_g)는 300℃, 예를 들어, 350℃와 같거나 또는 그 이상일 수 있다.

[0063] 본 기술은 또한 결합제와 함께 본 명세서에서 정의되는 폴리머를 포함하는 결합제 조성물에 관한 것이다.

[0064] 하나의 예에 따르면, 폴리머들은 결합제 첨가제들로서의 사용이 고려된다. 예를 들어, 폴리머 첨가제에 대한 결합제의 비율은 약 6:1 내지 약 2:1의 범위 이내이다. 예를 들어, 결합제 대 폴리머의 비율은 또한 경계를 포함하여 약 5.5:1 내지 약 2.5:1 또는 약 5:1 내지 약 3:1 또는 약 4.5:1 내지 약 3.5:1일 수 있다. 예를 들어, 결합제 대 폴리머의 비율은 약 4:1이다.

[0065] 다른 예에 따르면, 결합제는 폴리머 결합제일 수 있고 그리고, 예를 들어, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 폴리머를 용해시킬 수 있고 효과적으로 혼합될 수 있는 용매 중에 용해될 수 있는 능력으로 선택될 수 있다. 예를 들어, 용매는 유기 용매(예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(NMP))일 수 있다. 용매는 또한, 예를 들어, 폴리머를 용해시킬 수 있는 극성 양성자성 용매(예를 들어 이소프로판올)을 포함할 수 있다.

[0066] 폴리머 결합제들의 비-제한적인 예들은 불소 함유 폴리머들(예를 들어 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 및 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)), 합성 또는 천연 고무(예를 들어 에틸렌 프로필렌 디엔 모노머 고무(EPDM)) 및 폴리에테르와 같은 적어도 하나의 리튬-이온 용매화 단편 및 적어도 하나의 가교-결합가능한 단편(예를 들어 메틸 메타크릴레이트 단위들을 포함하는 PEO-기반 폴리머들)로 구성되는 코폴리머와 같은 이온-전도성 폴리머 결

합제들을 포함한다. 대상의 하나의 변형예에 따르면, 폴리머 결합제는 불소 함유 폴리머 결합제이다. 예를 들어, 불소 함유 폴리머 결합제는 PTFE이다. 대안으로, 불소 함유 폴리머 결합제는 PVdF이다. 대상의 다른 변형예에 따르면, 폴리머 결합제는 무-불소 폴리머 결합제이다. 예를 들어, 폴리머 결합제는 EPDM이다.

[0067] 본 기술은 또한 전극 물질 중에서의 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 결합제 조성물의 용도이다.

[0068] 본 기술은 또한 전기화학적으로 활성인 물질과 함께 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 결합제 조성물을 포함하는 전극 물질에 관한 것이다. 대안으로, 전극 물질은 전기화학적으로 활성인 물질과 함께 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 폴리머를 포함한다.

[0069] 전기화학적으로 활성인 물질의 예들은 금속 산화물 입자들, 리튬화 금속 산화물 입자들, 금속 인산염 입자들 및 리튬화된 금속 인산염 입자들을 포함한다. 예를 들어, 금속은, 예를 들어, 티타늄(Ti), 철(Fe), 망간(Mn), 바나듐(V), 니켈(Ni), 코발트(Co) 등 또는 적용가능한 경우 이들의 조합으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 전이 금속이다. 전기화학적으로 활성인 물질들의 비-제한적인 예들은 또한 티탄산염 및 티탄산 리튬(예를 들어 TiO_2, Li_2TiO_3, $Li_4Ti_5O_{12}$, $H_2Ti_5O_{11}$, $H_2Ti_4O_9$ 또는 이들의 조합), 리튬 금속 인산염들 및 금속 인산염들(예를 들어 $LiM'PO_4$ 및 $M'PO_4$ 여기에서 M'는 Fe, Ni, Mn, Mg, Co 또는 이들의 조합임), 바나듐 산화물들(예를 들어 LiV_3O_8, V_2O_5, LiV_2O_5 등) 및 $LiMn_2O_4$, $LiM''O_2$(M''는 Mn, Co, Ni 또는 이들의 조합) 및 $Li(NiM''')O_2$(M'''는 Mn, Co, Al, Fe, Cr, Ti, Zr 등 또는 이들의 조합)와 같은 다른 리튬 및 금속 산화물들 또는 적합한 경우 상기 물질들의 임의의 조합을 포함한다.

[0070] 일부 구현예들에서, 전기화학적으로 활성인 물질은, 예를 들어, 전이 금속으로 부분적으로 치환되거나 도핑될 수 있다.

[0071] 대상의 하나의 변형예에서, 전극 물질은 양극 물질이다. 하나의 예에서, 전기화학적으로 활성인 물질은 상기 기술되는 바와 같은 망간-함유 산화물 또는 망간-함유 인산염이다. 다른 예에서, 전기화학적으로 활성인 물질은 리튬 망간 산화물이고, 여기에서 Mn은 리튬 니켈 망간 코발트 산화물(NMC)과 같이 제2의 전이 금속으로 부분적으로 치환될 수 있다. 대안으로, 대상의 하나의 변형예에서, 전기화학적으로 활성인 물질은 상기 기술되는 바와 같은 망간-함유 리튬 금속 인산염이고, 예를 들어, 망간-함유 리튬 금속 인산염은 리튬 망간 철 인산염($LiMn_{1-x}Fe_xPO_4$, 여기에서 x는 0.2 내지 0.5임)이다.

[0072] 다른 예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 물질은 적어도 하나의 도핑 원소를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 전기화학적으로 활성인 물질은 전이 금속(예를 들어 Fe, Co, Ni, Mn, Zn 및 Y), 전이후 금속(post-transition-metal, 예를 들어 Al) 및 알칼리 토금속(예를 들어 Mg)으로부터 선택되는 적어도 하나의 도핑 원소로 약하게 도핑될 수 있다. 예를 들어, 전기화학적으로 활성인 물질은 마그네슘-도핑된다.

[0073] 다른 예에 따르면, 전기화학적으로 활성인 물질은 새롭게 형성된 것이거나 상용적인 공급원의 것일 수 있고 추가로 코팅 물질, 예를 들어, 탄소 코팅을 추가로 포함할 수 있는 입자들(예를 들어 마이크로입자들 및/또는 나노입자들)의 형태일 수 있다.

[0074] 다른 예에 따르면, 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 전극 물질은 전기적으로 전도성인 물질을 추가로 포함할 수 있다. 전극 물질은 또한 염들, 무기 입자들, 유리 입자들, 세라믹 입자들 등과 같은 임의선택적으로 추가의 구성 성분들 및/또는 첨가제들을 포함할 수 있다.

[0075] 전기적으로 전도성인 물질의 비-제한적인 예들은 카본 블랙(예를 들어 케첸™ 블랙(Ketjen™ black)), 아세틸렌 블랙(예를 들어 쇼우니건 블랙(Shawinigan black) 및 덴카™ 블랙(Denka™ black)), 흑연, 그래핀, 탄소 섬유들(예를 들어 기상 성장 탄소 섬유들(VGCF)), 탄소 나노섬유들, 탄소 나노튜브들(CNTs) 및 이들의 조합을 포함한다. 예를 들어, 전기적으로 전도성인 물질은 아세틸렌 블랙 또는 아세틸렌 블랙과 VGCF의 조합이다.

[0076] 다른 예에 따르면, 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 전극 물질은 첨가제로서 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 폴리머를 포함하는 결합제(예를 들어 상기 정의되는 바와 같은)를 추가로 포함할 수 있다. 하나의 예에서, 폴리머는 결합제 첨가제이다. 예를 들어, 결합제 대 폴리머 비율은 상기 정의되는 바와 같다.

[0077] 예를 들어, 전극 물질의 제조는 용매의 사용을 추가로 포함한다. 예를 들어, 용매는 유기 용매일 수 있다. 예를 들어, 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)일 수 있다. 용매는 또한 극성 양성자성 용매(예를 들어 이소프로판올)을 포함할 수 있다. 용매 중에의 전극 물질의 혼합 후 수득되는 슬러리는 서브스트레이트(예를 들어 전류 수

집기) 상에 적용되고 계속해서 건조되어 실질적으로 용매가 제거될 수 있다.

[0078] 따라서 본 기술은 또한 전류 수집기 상에 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는 전극에 관한 것이다. 예를 들어, 전극은 음극 또는 양극이다. 대상의 하나의 변형예에 따르면, 전극은 양극이다.

[0079] 본 기술은 또한 음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 여기에서 음극 또는 양극 둘 중의 적어도 하나는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학적 전지에 관한 것이다. 대상의 하나의 변형예에서, 양극은 본 명세서에서 정의되는 바와 같다.

[0080] 본 기술은 또한 음극, 양극 및 전해질을 포함하고, 여기에서 음극 또는 양극 둘 중의 적어도 하나는 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함하는 전기화학적 전지에 관한 것이한다. 대상의 하나의 변형예에서, 양극은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전극 물질을 포함한다.

[0081] 다른 예에 따르면, 전해질은 전기화학적 전지의 여러 구성 성분들과의 적합성(compatibility)에 대하여 선택될 수 있다. 임의의 적합한 전해질이 고려될 수 있다. 하나의 예에 따르면, 전해질은 전해질 용매 중에 염을 포함하는 액체 전해질일 수 있다. 대안으로, 전해질은 용매화 폴리머를 추가로 포함할 수 있는 전해질 용매 중에 염을 포함하는 겔 전해질일 수 있다. 예를 들어, 액체 전해질 또는 겔 전해질은 세퍼레이터(separatorseparator)에 함침될 수 있다. 대안으로, 전해질은 용매화 폴리머 중에 염을 포함하는 고체 폴리머 전해질일 수 있다.

[0082] 하나의 예에서, 염은 리튬 염일 수 있다. 리튬 염의 비-제한적인 예들은 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$), 리튬 비스 (트리플루오로메탄술포닐) 이미드(LiTFSI), 리튬 비스 (플루오로술포닐) 이미드(LiFSI), 리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트(LiTDI), 리튬 4,5-디시아노-1,2,3-트리아졸레이트(LiDCTA), 리튬 비스 (펜타플루오로에틸술포닐) 이미드(LiBETI), 리튬 테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬 비스 (옥살라토) 보레이트(LiBOB), 질산 리튬($LiNO_3$), 염화 리튬(LiCl), 리튬의 브롬화물(LiBr), 불화 리튬(LiF), 과염소산 리튬($LiClO_4$), 리튬 헥사플루오로아르세네이트($LiAsF_6$), 리튬 트리플루오로메탄술포네이트($LiSO_3CF_3$)(LiTf), 리튬 플루오로알킬포스페이트 Li $[PF_3(CF_2CF_3)_3]$(LiFAP), 리튬 테트라키스 (트리플루오로아세트옥시) 보레이트 $Li[B(OCOCF_3)_4]$(LiTFAB), 리튬 비스 (1,2-벤젠디올레이토 (2-)-O,O') 보레이트 $[B(C_6O_2)_2]$(LBBB) 및 이들의 조합을 포함한다. 대상의 하나의 변형예에 따르면, 리튬 염은 $LiPF_6$이다.

[0083] 예를 들어, 전해질 용매는 비-수성 용매이다. 비-수성 용매들의 비-제한적인 예들은 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 및 비닐렌 카보네이트(VC)와 같은 환형 카보네이트들; 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디프로필 카보네이트(DPC)와 같은 비환형 카보네이트드들; 감마-부티로락톤(γ-BL) 및 감마-발레로락톤(γ-VL)과 같은 락톤들; 1,2-디메톡시에탄(DME), 1,2-디에톡시에탄(DEE), 에톡시메톡시에탄(EME), 트리메톡시메탄 및 에틸모노글라임과 같은 사슬형 에테르들; 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥솔란 및 디옥솔란 유도체들과 같은 환형 에테르들; 및 디메틸술폭사이드, 포름아미드, 아세트아미드, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 프로피니트릴, 니트로메탄, 에틸모노글라임, 인산 트리에스테르, 술포란, 메틸술포란, 프로필렌 카보네이트 유도체들과 같은 다른 용매들 및 이들의 혼합물들을 포함한다. 대상의 하나의 변형예에 따르면, 비-수성 용매들은 PC/EMC/DMC(4/3/3)와 같은 둘 이상의 카보네이트들의 혼합물이다.

[0084] 다른 예에 따르면, 전해질은 겔 폴리머 전해질이다. 겔 폴리머 전해질은, 예를 들어, 폴리머 전구체 및 염(예를 들어 상기 정의되는 바와 같은), 용매 및 필요한 경우 중합 및/또는 가교 개시제를 포함할 수 있다. 겔 전해질들의 예들은, 제한 없이, PCT 출원 번호 WO2009/111860(Zaghib *et al.*) 및 WO2004/068610(Zaghib *et al.*)에서 기술되는 겔 전해질들을 포함한다.

[0085] 다른 예에 따르면, 전해질은 고체 폴리머 전해질(SPE)이다. 예를 들어, SPE는 임의의 공지된 SPE로부터 선택될 수 있고 전기화학적 전지의 여러 구성 성분들과의 적합성에 대하여 선택된다. 예를 들어, SPE는 리튬과의 적합성에 대하여 선택될 수 있다. SPE들은 대체로 하나 이상의 임의선택적으로 가교결합된 고체상 극성 폴리머들 및 염(예를 들어 상기 정의되는 바와 같은)을 포함할 수 있다. 폴리(에틸렌 옥사이드)(PEO)에 기반하는 것들과 같은 폴리에테르-형태의 폴리머들이 사용될 수 있으나, 여러 다른 적합성 폴리머들이 SPE들의 제조를 위하여 공지되어 있고 또한 고려된다. 폴리머는 또한 추가로 가교결합될 수 있다. 이러한 폴리머들의 예들은 PCT 출원 번호 WO2003/063287(Zaghib *et al.*)에서 기술되는 것들과 같은 별-모양(star-shaped) 또는 빗-모양(comb-shaped)의 다-분지형 폴리머들(multi-branch polymers)을 포함한다.

[0086] 다른 예에 따르면, 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 전해질은 적어도 하나의 전해질 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 전해질 첨가제는 임의의 공지된 전해질 첨가제로부터 선택될 수 있고 전기화학적 전지의 여러 구성 성분들과의 적합성을 위하여 선택될 수 있다. 하나의 예에서, 전해질 첨가제는 PCT 출원 번호 WO2018/116529(Asakawa *et al.*)에서 기술되는 것들과 같은 디카르보닐 화합물이고, 예를 들어, 전해질 첨가제는 폴리(에틸렌-교호-말레 산 무수물)(PEMA)일 수 있다.

[0087] 본 기술은 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 적어도 하나의 전기화학적 전지를 포함하는 배터리에 관한 것이다. 예를 들어, 상기 배터리는 리튬 배터리, 리튬-황 배터리, 리튬-이온 배터리, 나트륨 배터리 및 마그네슘 배터리로부터 선택된다. 대상의 하나의 변형예에서, 상기 배터리는 리튬-이온 배터리이다.

[0088] 다른 예에 따르면 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 전기화학적 전지는 본 발명의 첨가제를 포함하지 않는 전기화학적 전지들에 비하여 개선된 전기화학적 성능(예를 들어 사이클성 및/또는 용량 보류)을 가질 수 있다. 예를 들어, 본 명세서에서 정의되는 바와 같은 결합제 첨가제의 사용은 심지어 높은 작동 전압들 및 본 발명의 첨가제를 수반하지 않는 통상의 결합제(예를 들어 PVdF)를 포함하는 전기화학적 전지들에 비하여 보다 더 높은 온도들과 같은 가혹한 운전 조건들 하에서 용량 보류 및/또는 사이클 성능을 유의미하게 개선시킬 수 있다.

[0089] **실시예**

[0090] 하기 비-제한적인 실시예들은 구현예들을 설명하고 그리고 본 발명의 관점을 추가로 제한하는 것으로 고려되어서는 안될 것이다. 이들 실시예들은 첨부되는 도면들을 참조로 보다 잘 이해될 수 있을 것이다.

[0091] **실시예 1: 전극 물질들 및 전기화학적 전지들의 제조**

[0092] 첨가 중합에 의하여 제조된 카르복실 산 관능화 노르보넨-기반 폴리머(PBNE-COOH)가 상용적인 공급원으로부터 수득되었고 그리고 PC/EMC/DMC(4/3/3)를 포함하는 카보네이트 용매 혼합물 중의 1 M 리튬 헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)로 이루어지는 액체 전해질을 수반하는 $LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$ - 티탄산 리튬($Li_4Ti_5O_{12}$, LTO) 전지들에서 전극 결합제 첨가제로서 사용되었다. $LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$는 탄소로 추가로 코팅되었다(즉 C-$LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$). 전지 구성들을 표 1에 제공하였다.

표 1

전지 구성들

[0093]

전극	물질	전지 1 PBNE-COOH 수반	전지 2 대조 전지 PBNE-COOH 미수반	전지 3 대조 전지 PBNE-COOH 미수반	전지 4 PBNE-COOH 수반
양극	전기화학적으로 활성인 물질 ($C\text{-}LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$)	90 중량%	90 중량%	90 중량%	90 중량%
	전기적으로 전도성인 물질 1 (아세틸렌 블랙)	4 중량%	4 중량%	4 중량 %	4 중량%
	전기적으로 전도성인 물질 2 (VGCF)	1 중량%	1 중량%	1 중량%	1 중량%
	결합제(PVdF)	4 중량%	5 중량%	5 중량%	4 중량%
	PBNE-COOH	1 중량%	-	-	1 중량%
	용적 밀도(담지량)	1.4 $mgcm^{-3}$	1.4 $mgcm^{-3}$	1.8 $mgcm^{-3}$	1.8 $mgcm^{-3}$
음극	전기화학적으로 활성인 물질 ($Li_4Ti_5O_{12}$)	90 중량%	90 중량%	90 중량%	90 중량%
	전기적으로 전도성인 물질 (아세틸렌 블랙)	5 중량%	5 중량%	5 중량%	5 중량%
	결합제(PVdF)	(5 중량%)	5 중량%	5 중량%	5 중량%

[0094] 모든 전지들은 상기 구성 성분들, 폴리에틸렌-기반 세퍼레이터들 및 알루미늄 전류 수집기들과 함께 코인 전지 케이싱들(coin cell casings) 내에서 조립되었다. 전지 2 및 전지 3들은 비교 목적들을 위하여 PBNE-COOH 결합제 첨가제를 수반하지 않고 제조되었다.

[0095] 2 Ah 파우치-형 리튬-이온 전지들이 또한 조립되었고 전기화학적으로 시험되었다. 본 명세서에서 기술되는 바와 같은 PBNE-COOH가 PC/EMC/DMC(4/3/3)를 포함하는 카보네이트 용매 혼합물 중의 1 M $LiPF_6$로 이루어지는 액체 전해질을 수반하는 $LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$ - LTO 전지들에서 전극 결합제 첨가제로서 사용되었다. 액체 전해질은 PCT 출원 번호 WO2018/116529(Asakawa *et al.*)에서 기술된 바와 같은 전해질 첨가제로서 0.5% PEMA를 추가로 포함하였다. LTO를 추가로 탄소-코팅하고(C-LTO) 그리고 PCT 출원 번호 WO2018/000099(Daigle *et al.*)에서 기술된 바와 같이 제조되었다. 전지 구성들을 표 2에 제공하였다.

표 2

전지 구성

전극	물질	전지 5 PBNE-COOH 수반
양극	전기화학적으로 활성인 물질 ($C\text{-}LiMn_{0.75}Fe_{0.20}Mg_{0.05}PO_4$)	90 중량%
	전기적으로 전도성인 물질 1(아세틸렌 블랙)	4 중량%
	전기적으로 전도성인 물질 2 (VGCF)	1 중량%
	결합제(PVdF)	4 중량%
	PBNE-COOH	1 중량%
	면적 당 질량 담지량	8 mg/cm^2
	용적 밀도(담지량)	1.8 mg/cm^3
음극	전기화학적으로 활성인 물질(C-LTO)	90 중량%
	전기적으로 전도성인 물질(아세틸렌 블랙)	5 중량%
	결합제(PVdF)	(5 중량%)

[0096]

[0097] 전지를 상기 구성 성분들, 폴리에틸렌-기반 세퍼레이터 및 알루미늄 전류 수집기들과 함께 2 Ah 파우치-형 리튬-이온 전지 내에서 조립되었다.

[0098] **실시예 2: 전기화학적 특성들**

[0099] 본 실시예는 실시예 1에서 제공된 전기화학적 전지의 전기화학적 거동을 설명하고 있다.

[0100] 도 1은 서로 다른 사이클링 속도들에서의 전기화학적 성능들을 표시하고 있으며, 전지 3(좌측-흑색 채움), 전지 2(중간-사선 패턴 채움) 및 전지 1(우측-밝은 청색 채움)에 대하여 도 1a에서 방전 용량 보류(%) 결과들을 그리고 도 1b에서 방전 용량 보류(%) 결과들을 나타내고 있다. 충전 및 방전은 1 C, 2 C, 4 C 및 10 C에서 수행되었고 25℃의 온도에서 기록되었다. 도 1은 1중량%의 PNBE-COOH가 결합제 첨가제로서 사용된 경우, 결합제 첨가제가 높은 사이클링 속도(4 C 및 10 C)에서 용량 보류에 대하여 작은 효과를 갖는 것을 나타내고 있으며, 유사한 결과들이 1 C 및 2 C에서 기록되었다.

[0101] 도 2는 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험들을 표시하며 전지 1(사각형 선) 및 전지 2(다이아몬드형 선)에 대한 300회 사이클들 이후의 용량 보류를 효과적으로 나타내고 있다. 이들 조건들 하에서, 1중량%의 PNBE-COOH를 포함하는 전지들(전지 1)의 45℃에서의 100회 사이클들 이후의 용량 보류는 본 발명의 첨가제를 포함하지 않는 PVdF 결합제를 포함하는 전지들(전지 2)과 비교하는 경우 약 3.7% 더 높았다.

[0102] 표 3은 1 C에서 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험 동안 기록된 초기 용량, 300회 사이클 이후의 용량 및 용량 보류(%)를 제공한다. 표 3은 결합제로서 PVdF를 포함하는 전지 3(본 발명의 첨가제를 포함하지 않는 대조 전지)에 비하여 결합제 첨가제로서 1중량%의 PNBE-COOH 및 결합제로서 PVdF를 포함하는 전지 4에 대한 개선된 용량 보류를 효과적으로 표시하고 있다.

표 3

1 C (45℃)에서의 사이클 시험 동안의 용량 보류

	초기 용량 (mAh)	300 사이클들에서의 용량 (mAh)	용량 보류 (%)
전지 3	2.59	1.81	70
전지 4	2.63	1.94	74

[0103]

[0104] 도 3은 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 3가지의 첫 번째 충전 및 방전 사이클들을 나타내는 그래프이며, 전지 5에 대한 전압 대 용량(mAh)의 그래프이다.

[0105] 도 4는 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험들을 표시하며 방전 용량(mAh) 대 사이클 수의 그래프이며 전지 5에 대한 425회 사이클들 이후의 용량 보류를 효과적으로 나타내고 있다.

[0106] 표 4는 전지 5에 대하여 1 C에서 그리고 45℃의 온도에서 수행된 장기 사이클링 실험 동안 기록된 중량 에너지 밀도(Wh/kg), 용적 에너지 밀도(Wh/ℓ), 중량 전력 밀도(Wh/kg), 용적 전력 밀도(Wh/ℓ) 및 425회 사이클 이후의 용량 보류를 제공하고 있다.

표 4

전지 5 에 대한 결과들

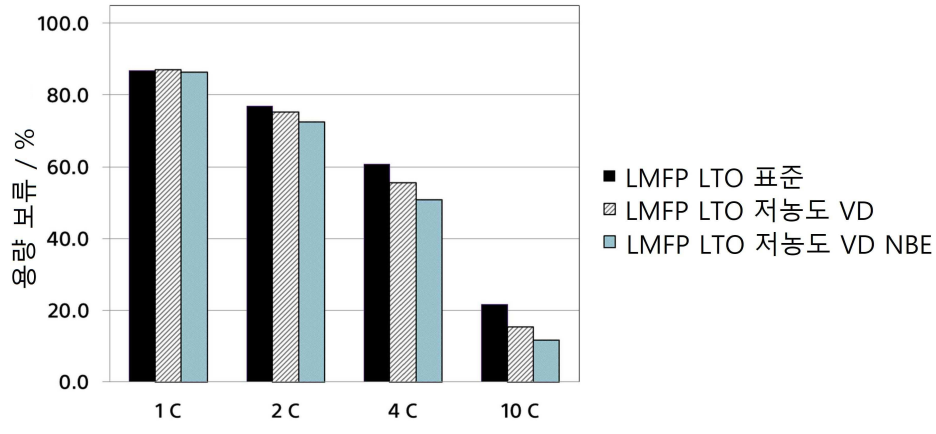
	중량 에너지 밀도 (Wh/kg)	용적 에너지 밀도 (Wh/L)	중량 전력 밀도 (Wh/kg)	용량 전력 밀도 (Wh/L)	용량 보류 (%)
전지 5	92	171	1923	3571	86

[0107]

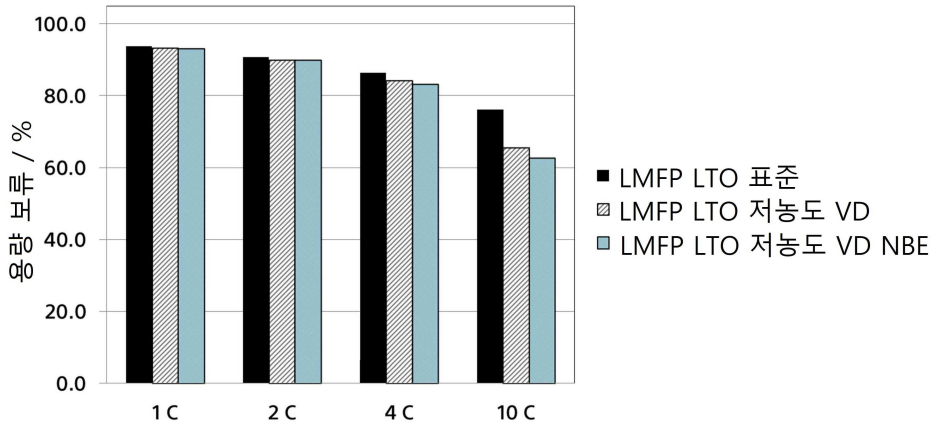
[0108] 본 발명의 범주로부터 벗어남이 없이 임의의 상기 기술된 구현예들에 대하여 여러 변형들이 이루어질 수 있다. 본원에서 언급된 임의의 참고문헌들, 특허들 또는 과학 문헌 기록들은 모든 목적들에 대하여 이들의 전체로 참조로 본 명세서에 포함된다.

도면

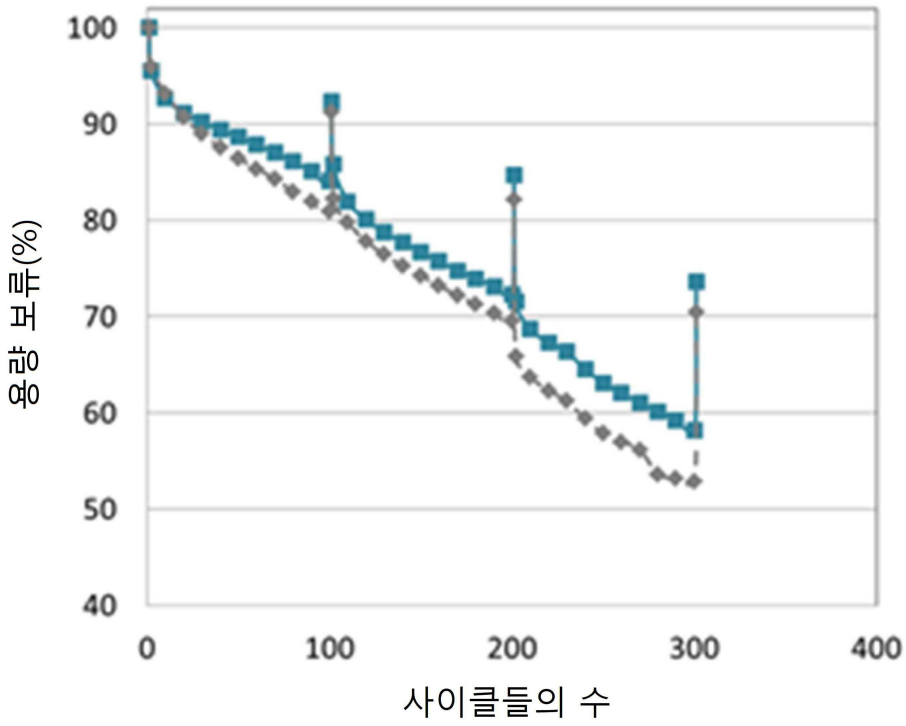
도면1a



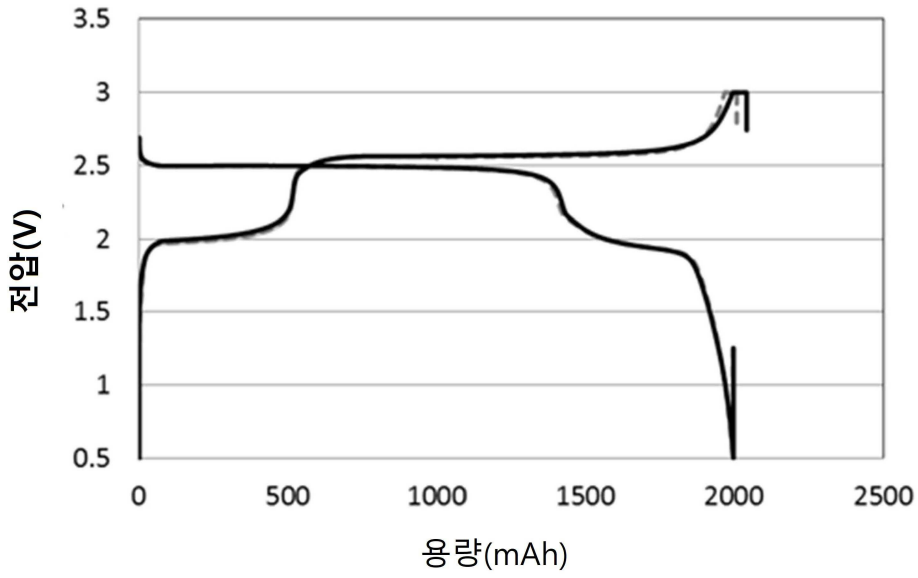
도면1b


100.0
80.0
60.0
40.0
20.0
0.0
용량 보류 / %
1 C
2 C
4 C
10 C
LMFP LTO 표준
LMFP LTO 저농도 VD
LMFP LTO 저농도 VD NBE

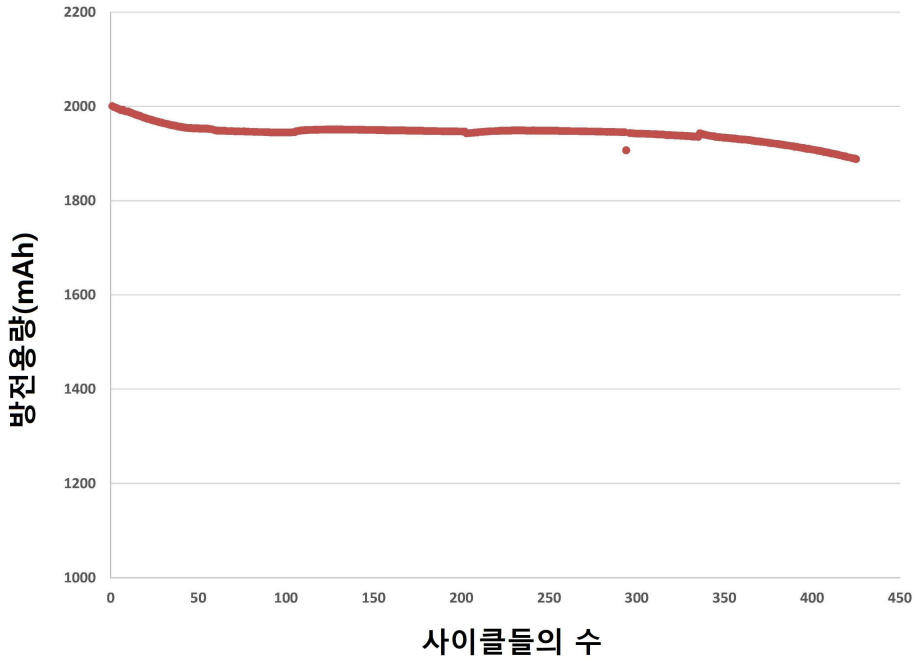
도면2


100
90
80
70
60
50
40
용량 보류(%)
0
100
200
300
400
사이클들의 수

도면3


3.5
3
2.5
2
1.5
1
0.5
전압(V)
0
500
1000
1500
2000
2500
용량(mAh)

도면4


2200
2000
1800
1600
1400
1200
1000
방전용량(mAh)
0
50
100
150
200
250
300
350
400
450
사이클들의 수