

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2022-0133272
(43) 공개일자 2022년10월04일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7029681</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2021년01월29일
심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년08월26일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/FR2021/050166</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2021/152267
국제공개일자 2021년08월05일</p> <p>(30) 우선권주장
2000862 2020년01월29일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 폴롱브, 튀 데스띠엔느
도르브 420</p> <p>(72) 발명자
비젯, 스테파니
프랑스 27470 세르퀴니 루트 뒤 킬산 비피 19 세
르다토 (아르끄마)
보넛, 안토니
프랑스 92705 폴롱브 세텍스 튀 데스띠엔느 도르
브 420 아르끄마 프랑스
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인 남앤남</p> |
|--|---|

전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 Li-이온 배터리용 전극 포물레이션 및 용매 없이 전극을 제조하는 방법**(57) 요약**

본 발명은 일반적으로 재충전식 이차 Li-이온 배터리에서 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 플루오르화된 중합체의 혼합물을 기재로 하는 결합체를 포함하는 Li-이온 배터리용 전극 포물레이션에 관한 것이다. 본 발명은 또한 금속 기판 상에 무용매 증착 기술에 의해 상기 포물레이션을 사용하여 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 방법에 의해 수득된 전극 및 또한 적어도 하나의 이러한 전극을 포함하는 이차 Li-이온 배터리에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

(72) 발명자

코르젠코, 올렉산드르

프랑스 64170 락끄 알디 817-비피 34 락끄 지알엘
(아르끄마) - 센터 드 알&디

데비스메, 사무엘

프랑스 27470 세르퀴니 루트 뒤 릴산 비피 19 세르
다토 (아르끄마)

명세서

청구범위

청구항 1

에노드 또는 캐소드용 활성 충전제, 전자 전도성 충전제 및 플루오로중합체 결합제를 포함하는 Li-이온 배터리 전극으로서, 상기 결합제는

- 3 중량% 이상의 HFP 함량을 갖는, 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 A, 및

- 적어도 VDF 동중중합체 및/또는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 B로서, 상기 플루오로중합체 B는 중합체 A의 HFP의 중량 함량보다 적어도 3% 낮은 HFP의 중량 함량을 갖는, 플루오로중합체 B로 구성된 혼합물로 구성되는, 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 플루오로중합체 A의 조성물의 일부를 형성하는 상기 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체 중의 HFP 함량이 6% 이상 및 55% 이하인, 전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 플루오로중합체 A가 3% 이상의 HFP 함량을 갖는 단일 VDF-HFP 공중합체로 구성되는, 전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 플루오로중합체 A가 2개 이상의 VDF-HFP 공중합체의 혼합물로 구성되며, 각 공중합체의 HFP 함량은 3% 이상인, 전극.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로중합체 B가 비닐리덴 플루오라이드의 동중중합체인, 전극.

청구항 6

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 플루오로중합체 B가 1% 내지 10%의 HFP 함량을 갖는 단일 VDF-HFP 공중합체로 구성되는, 전극.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 혼합물이

i. 1% 이상 및 20% 이하, 우선적으로는 5% 이상 및 20% 이하의 중량 함량의 중합체 A, 및

ii. 99% 이하 및 80% 초과, 바람직하게는 95% 이하 및 80% 이상의 중량 함량의 중합체 B를 포함하는, 전극.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 충전제가 음극에 있어서 리튬 금속, 흑연, 실리콘/탄소 복합체, 실리콘, 그래핀, x가 0 내지 1인 CF_x 유형의 플루오로흑연 및 $LiTi_5O_{12}$ 유형의 티타네이트로부터 선택되는, 전극.

청구항 9

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 활성 충전제가 양극에 있어서 $LiMO_2$ 유형, $LiMPO_4$ 유형, Li_2MPO_3F 유형, Li_2MSiO_4 유형(여기서 M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 이들의 조합물임), $LiMn_2O_4$ 유형 또는 S_8 유형의 활성 물질로부터 선택되는, 전극.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 전도성 충전제가 카본 블랙, 천연 또는 합성 흑연, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 금속 섬유 및 분말, 전도성 금속 산화물, 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는, 전극.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

- 50 중량% 내지 99 중량%의 활성 충전제,
- 0.05 중량% 내지 25 중량%의 전도성 충전제,
- 0.05 중량% 내지 25 중량%의 중합체 결합제,
- 0 내지 5 중량%의, 가소제, 이온성 액체, 충전제용 분산제, 포블레이션용 유동제, 피브릴화제의 목록으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제의 조성을 가지며,

모든 이들 백분율의 합은 100%인, 전극.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 Li-이온 배터리 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은

- 무용매 공정에 의해 금속 지지체에 적용될 수 있는 전극 포블레이션을 수득 가능하게 하는 공정에 의해 활성 충전제, 중합체 결합제 및 전도성 충전제를 혼합하는 단계;
- Li-이온 배터리 전극을 수득하기 위해 무용매 공정에 의해 금속 기판 상에 상기 전극 포블레이션을 증착시키는 단계, 및
- 열 처리 및/또는 열기계적 처리에 의해 상기 전극을 고화(consolidating)시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 혼합 단계가

- 무용매 공정을 이용하여 또는 공동-분무에 의해 전도성 충전제와 중합체 결합제를 혼합하여 균질한 혼합물(intimate mixture)을 수득하는 단계, 그 후
- 무용매 혼합 공정을 이용하여 활성 충전제와 상기 균질한 혼합물을 혼합하여 전극 포블레이션을 수득하는 단계의 두 단계로 수행되는, 방법.

청구항 14

제12항 또는 제13항에 있어서, 상기 혼합 단계가 진탕, 에어-젯(air-jet) 혼합, 혼합물의 밀링(milling), 고전단 혼합, V-믹서로의 혼합, 스크류 믹서(screw mixer)로의 혼합, 이중-원뿔(double-cone) 혼합, 드럼(drum) 혼합, 원추 혼합, 이중 Z-암(double Z-arm) 혼합, 유동층에서의 혼합, 유성 믹서(planetary mixer)에서의 혼합, 압출, 캘린더링 또는 기계융합에 의해 수행되는, 방법.

청구항 15

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무용매 분말 코팅 방법이 공압 분무, 정전 분무, 유동화된 분말 층에서의 침지, 더스팅(dusting), 정전 이동, 회전 브러시(rotary brush)로의 증착, 회전 계량 롤(rotary metering roll)로의 증착 및 캘린더링으로부터 선택되는 공정에 의해 금속 기판 상에 포블레이션을 증착시킴으로써 수행되는, 방법.

청구항 16

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 무용매 분말 코팅 방법이 예비혼합 포블레이션으로부터 자체 지지 필름을 제조하는 것으로 구성된 제1 단계 및 자체 지지 필름이 금속 기판과 조립되는 제2 단계의 두 단계로 수행되는, 방법.

청구항 17

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극의 고화가 오븐 통과에 의한, 적외선 램프 하의 또는 가열된 롤이 있는 캘린더 통과에 의한 열 처리에 의해 수행되는, 방법.

청구항 18

애노드, 캐소드 및 세퍼레이터를 포함하는 이차 Li-이온 배터리로서, 전극 중 적어도 하나는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 청구된 바와 같은 조성물을 갖는, 이차 Li-이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

발명의 분야

[0002]

본 발명은 일반적으로 Li-이온 유형의 재충전식 이차 배터리에서 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 더욱 특히, 본 발명은 플루오로중합체의 혼합물을 기재로 하는 결합체를 포함하는 Li-이온 배터리를 위한 전극 포블레이션에 관한 것이다. 본 발명은 또한 금속 기관 상에 무용매 증착 기술에 의해 상기 포블레이션을 사용하여 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 마지막으로 이러한 방법에 의해 수득된 전극 및 또한 적어도 하나의 이러한 전극을 포함하는 Li-이온 이차 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

기술적 배경

[0004]

Li-이온 배터리는 구리 집전체에 결합된 적어도 하나의 음극 또는 애노드, 알루미늄 집전체에 결합된 양극 또는 캐소드, 분리기 및 전해질을 포함한다. 전해질은 이온 수송 및 해리를 최적화하기 위해 선택되는 유기 탄산염의 혼합물인 용매와 혼합된 리튬 염, 일반적으로 리튬 헥사플루오로포스페이트로 구성된다.

[0005]

재충전식 또는 이차 배터리는 배터리의 양극 및 음극에서 발생하는 관련 화학 반응이 가역적이기 때문에 일차 배터리(재충전식 아님)보다 더 유리하다. 이차 전지의 전극은 전하의 인가에 의해 여러번 재생될 수 있다. 전하를 저장하기 위한 많은 고급 전극 시스템이 개발되었다. 이와 동시에 전기화학 전지의 용량을 향상시킬 수 있는 전해질 개발에 많은 노력을 기울였다.

[0006]

이들 부분에 있어서, 전극은 일반적으로 적어도 하나의 집전체를 포함하며, 이 위에 리튬에 대해 전기화학적 활성을 나타내기 때문에 활성이라고 하는 물질, 결합체로서 작용하는 중합체와 일반적으로 카본 블랙 또는 아세틸렌 블랙인 하나 이상의 전자 전도성 첨가제, 및 임의적으로 계면활성제로 구성된 복합 물질이 필름 형태로 증착된다.

[0007]

결합체는 소위 비활성 구성요소에 포함되는데, 이들이 전지 용량에 직접적으로 기여하지 않기 때문이다. 그러나, 전극 처리에서 이들의 주요 역할과 전극의 전기화학적 성능에 미치는 상당한 영향은 널리 설명되어 있다. 결합체의 주요 관련 물리적 및 화학적 특성은 열 안정성, 화학적 및 전기화학적 안정성, 인장 강도(강한 접착성 및 응집성) 및 가요성이다. 결합체를 사용하는 주요 목적은 전극의 고체 구성요소, 즉 활성 물질 및 전도성 제제의 안정적인 네트워크(응집)를 형성하는 것이다. 또한, 결합체는 복합 전극과 집전체 사이의 밀착(접착)을 보장해야 한다.

[0008]

폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)는 이의 탁월한 전기화학적 안정성, 우수한 접착력, 및 전극 및 집전체의 물질에 대한 강한 접착성으로 인해 리튬-이온 배터리에서 가장 일반적으로 사용되는 결합체이다. 그러나, PVDF는 휘발성, 가연성, 폭발성 및 강한 독성인 N-메틸피롤리돈(NMP)과 같은 특정 유기 용매에만 용해될 수 있어 심각한 환경 문제를 일으킨다. 유기 용매를 사용하려면 생산, 재활용 및 정화 시설에 상당한 투자가 필요하다. 리튬-이온 배터리의 전극이 무용매 공정으로 생산되고 동일한 사양을 준수한다면 탄소 발자국과 생산 비용이 상당히 절감될 것이다.

[0009]

왕(Wang) 등의 글(J. Electrochem. Soc. 2019 **166** (10): A2151-A2157)은 건조 분말 코팅 공정(정전 스프레이 증착)으로 제작된 전극에 대한 PVDF 결합체의 여러 특성의 영향을 분석하였다. 금속 기관에 대한 접착성 및 전극의 응집성을 향상시키기 위해, 200°C에서 1시간의 열 처리 단계가 수행된다. 전극은 5 중량%의 결합체를 함유한다. 상이한 점도의 2개의 결합체가 사용된다: HSV900 (50 kpoise) 및 Alfa Aesar 등급 (25 kpoise).

- [0010] 유체 결합체는 최고의 접착성을 발생시키지만, 점성 결합체보다 더 나쁜 높은 방전 속도에서 거동을 발생시킨다 (이러한 조건에서 용량 유지가 개선되는데, 결합 강도 및 장기 사이클링 성능을 감소시키지 않고 17%에서 50%로 증가시킴). 결합체 층의 다공성은 PVDF의 분자량에 따라 증가한다.
- [0011] 그러나, 건식 코팅 공정에 의해 제조된 전극의 특성에 대한 다양한 PVDF 블렌디의 영향은 설명되지 않았다.
- [0012] 습식 현탁액에서 전극을 생성하는 기존의 방법과 비교하여, 건조(무용매) 생산 공정은 더 간단하다; 이러한 공정은 휘발성 유기 화합물의 방출을 제거하고, 최종 에너지 저장 장치에서 더 높은 에너지 밀도로 더 큰 두께(> 120 μm)를 갖는 전극을 생성할 가능성을 제공한다. 생산 기술의 변화는 전극의 활성 물질에 약간의 영향을 미칠 것이지만, 전극의 기계적 완전성과 이의 전기적 거동을 담당하는 중합체 첨가제는 새로운 제조 조건에 적합해야 한다.
- [0013] 유기 용매를 사용하지 않고 구현하기에 적합한 Li-이온 배터리의 새로운 전극 조성을 개발할 필요가 여전히 존재한다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 변형될 수 있는 Li-이온 배터리 전극 조성을 제공하는 것이다.
- [0015] 본 발명은 또한 금속 기관 상에 무용매 증착 기술에 의해 상기 포물레이션을 사용하여 Li-이온 배터리용 전극을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명은 마지막으로 이 방법에 의해 수득된 전극에 관한 것이다.
- [0016] 마지막으로, 본 발명은 적어도 하나의 이러한 전극을 포함하는 재충전식 Li-이온 이차 배터리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 내용

- [0017] 발명의 개요
- [0018] 본 발명에 의해 제안된 기술적 해결은 상이한 결정도를 갖는 적어도 2개의 플루오로중합체의 혼합물을 기반으로 하는 결합체를 포함하는 Li-이온 배터리용 전극 조성물이다.
- [0019] 본 발명은 먼저 애노드 또는 캐소드용 활성 충전제, 전자 전도성 충전제 및 플루오로중합체(계) 결합체를 포함하는 Li-이온 배터리 전극에 관한 것이다. 특징적으로, 상기 결합체는 적어도 2개의 플루오로중합체의 혼합물로 구성된다:
- [0020] - 3 중량% 이상의 HFP 함량을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 A, 및
- [0021] - 적어도 VDF 동중중합체 및/또는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 B로서, 플루오로중합체 B는 중합체 A의 HFP의 중량 함량보다 적어도 3% 낮은 HFP의 중량 함량을 갖는, 플루오로중합체 B.
- [0022] 플루오로중합체 A는 3 중량% 이상, 바람직하게는 6 중량% 이상, 유리하게는 9 중량% 이상의 HFP 함량을 갖는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함한다.
- [0023] 결합체 중 이의 중량 함량은 1 중량% 이상 및 20 중량% 이하, 우선적으로는 5 중량% 이상 및 20 중량% 이하이다.
- [0024] 플루오로중합체 B는 중합체 A의 HFP의 중량 함량보다 적어도 3% 낮은 HFP의 중량 함량을 갖는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함한다. 결합체 중 이의 중량 함량은 99% 이하 및 80% 이상이며; 바람직하게는 이는 95% 이하 및 80% 이상이다.
- [0025] 본 발명은 또한 Li-이온 배터리 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은 하기 작업을 포함하는, 방법에 관한 것이다:
- [0026] - "무용매" 공정에 의해 금속 지지체에 적용될 수 있는 전극 포물레이션을 수득 가능하게 하는 공정에 의해 활성 충전제, 중합체 결합체 및 전도성 충전제를 혼합하는 단계;
- [0027] - Li-이온 배터리 전극을 수득하기 위해 "무용매" 공정에 의해 금속 기관 상에 상기 전극 포물레이션을 증착시키는 단계, 및
- [0028] - 열 처리 및/또는 열기계적 처리에 의해 상기 전극을 고화(consolidating)시키는 단계.

- [0029] 본 발명은 또한 전술한 방법에 의해 제조된 Li-이온 배터리 전극에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은 또한 음극, 양극 및 세퍼레이터를 포함하고, 적어도 하나의 전극은 전술한 바와 같은 Li-이온 이차 배터리를 제공한다.
- [0031] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 더욱 특히, 이는 다음을 가능하게 하는 기술을 제공한다:
- [0032] - 활성 충전제의 표면 상의 결합제 및 전도성 충전제의 분포를 제어하기;
- [0033] - 무용매 공정에서는 달성하기 어려울 수 있는 포물레이션의 우수한 필름 형성 또는 고화를 보장하여 전극의 응집성 및 기계적 무결성을 보장하기;
- [0034] - 금속 기관 상에 접착성을 생성하기;
- [0035] - PVDF 동중중합체를 함유하는 전극과 비교하여 전극 고화 단계의 온도 및/또는 고화 단계 지속 시간을 감소시키기;
- [0036] - 전극의 두께 및 폭에서 전극 조성물의 균질성을 향상시키기;
- [0037] - 전극의 프라이버시를 제어하고, 전극의 두께와 폭에서 전극의 균질성을 보장하기;
- [0038] - 알려진 무용매 공정의 경우 표준 슬러리 공정의 것보다 더 많이 유지되는 전극 내 결합제의 전체 함량을 감소시키기;
- [0039] - 전극 포물레이션의 자체 지지 필름의 기계적 강도를 향상시키기. 이는 무용매 전극 생산 공정이 집전체 상의 조립 전에 포물레이션의 자체 지지 필름 생산의 중간 단계를 경유하여 진행될 때, 포물레이션이 취급 및 권선/해선 단계에서 충분한 기계적 거동을 달성 가능하게 함을 의미한다.
- [0040] 이 기술의 장점은 전극의 다음과 같은 특성을 향상시키는 것이다: 두께에서 조성물의 균질성, 다공성의 균질성, 응집성 및 금속 기관에 대한 접착성. 또한, 전극에 필요한 결합제의 함량을 감소시킬 수 있으며, 또한 다공성을 제어하고 접착성을 향상시키기 위해 열 처리 온도 및 시간을 감소시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0041] 발명의 구체예의 설명
- [0042] 본 발명은 이제 하기 설명에서 더욱 상세하고 비제한적인 방식으로 설명된다.
- [0043] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 애노드 또는 캐소드용 활성 충전제, 전자 전도성 충전제 및 플루오로중합체(계) 결합제를 포함하는 Li-이온 배터리 전극에 관한 것이다. 특징적으로, 상기 결합제는 적어도 2개의 플루오로중합체의 혼합물로 구성된다:
- [0044] - 3 중량% 이상의 HFP 함량을 갖는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 적어도 하나의 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 A, 및
- [0045] - 적어도 VDF 동중중합체 및/또는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함하는 플루오로중합체 B로서, 상기 플루오로중합체 B는 중합체 A의 HFP의 중량 함량보다 적어도 3% 낮은 HFP의 중량 함량을 갖는, 플루오로중합체 B.
- [0046] 다양한 구현예에 따르면, 상기 전극은 적절한 경우 조합된 아래의 특징을 포함한다. 명시된 내용은 달리 명시되지 않는 한 중량으로 표시된다.
- [0047] 플루오로중합체 A는 3 중량% 이상, 바람직하게는 6 중량% 이상, 유리하게는 9 중량% 이상의 HFP 함량을 갖는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함한다. 상기 VDF-HFP 공중합체는 55% 이하, 바람직하게는 50% 이하의 HFP 함량을 갖는다.
- [0048] 플루오로중합체 A에 존재하는 VDF-HFP 공중합체는 매우 결정질이 아니다. 이러한 공중합체의 전극 내로의 혼입은 특히 결합제에 의한 활성 충전제 표면의 피복 정도를 제어하는 것을 가능하게 한다.
- [0049] 일 구현예에 따르면, 플루오로중합체 A는 3% 이상의 HFP 함량을 갖는 단일 VDF-HFP 공중합체로 구성된다. 일 구현예에 따르면, 이러한 VDF-HFP 공중합체의 HFP 함량은 한계가 포함되는 6% 내지 55%이고, 바람직하게는 한계가 포함되는 9% 내지 50%이다.

- [0050] 일 구현예에 따르면, 플루오로중합체 A는 2개 이상의 VDF-HFP 공중합체의 혼합물로 구성되며, 각 공중합체의 HFP 함량은 3% 이상이다. 일 구현예에 따르면, 공중합체 각각은 한계가 포함되는 6% 내지 55%, 바람직하게는 한계가 포함되는 9% 내지 50%의 HFP 함량을 갖는다.
- [0051] 플루오로중합체에서 유닛의 몰 조성은 적외선 분광법 또는 라만 분광법과 같은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. X-선 형광 분광법과 같은 원소 탄소, 불소 및 염소 또는 브롬 또는 요오드의 통상적인 원소 분석 방법을 사용하면 몰 조성이 추론되는 중합체의 중량 조성을 명확하게 계산할 수 있다.
- [0052] 또한 적합한 중수소화 용매 중의 중합체 용액의 분석에 의해 다핵 NMR 기술, 특히 양성자(1H) 및 불소(19F) NMR 기술을 사용할 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 장착된 FT-NMR 분광계에서 기록된다. 그 후, 하나 또는 다른 핵에 따라 생성된 스펙트럼에서 다양한 모노머에 의해 제공된 특정 신호가 위치한다.
- [0053] 플루오로중합체 B는 중합체 A의 HFP의 중량 함량보다 적어도 3% 낮은 HFP의 중량 함량을 갖는 적어도 하나의 VDF-HFP 공중합체를 포함한다.
- [0054] 전극의 조성에서 저결정성 플루오로중합체 A와 결정질 플루오로중합체의 조합은 결합체에 의한 활성 충전제의 표면 피복 정도를 제어하는 것을 가능하게 한다. 실제로, 전극 고화 단계 동안, 각 결합체는 온도 및 압력의 영향 하에 활성 충전제의 표면 사이 및 표면 상에서 변형 및 이동하는 상이한 능력을 갖는다. 결정질 플루오르화된 결합체 B보다 더 낮은 용융점을 갖고/갖거나 변형성이 더 높은 저결정성 플루오르화된 결합체 A는 활성 충전제의 표면에 퍼지는 경향이 더 커서 전극의 응집을 촉진시킨다. 이는 활성 충전제와 전해질 사이의 리튬 이온 교환 영역을 희생시키면서 발생하며, 이는 높은 방전율에서 배터리의 성능을 제한할 수 있다. 또한, 보다 결정질이고 변형이 덜한 결합체의 첨가는 전극에 응집성을 제공하면서 활성 충전제의 피복을 제한할 수 있게 한다. 따라서, 두 결합체 사이의 비율을 제어하면 전극의 다공성 및 응집성을 제어할 수 있다.
- [0055] 일 구현예에 따르면, 플루오로중합체 B는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 동중중합체 또는 비닐리덴 플루오라이드 동중중합체의 혼합물이다.
- [0056] 일 구현예에 따르면, 플루오로중합체 B는 단일 VDF-HFP 공중합체로 구성된다. 일 구현예에 따르면, 이러한 VDF-HFP 공중합체의 HFP 함량은 중점을 포함하여 1% 내지 10%이다. 일 구현예에 따르면, 이러한 VDF-HFP 공중합체의 HFP 함량은 중점을 포함하여 1% 내지 15%이다.
- [0057] 일 구현예에 따르면, 플루오로중합체 B는 PVDF 동중중합체와 VDF-HFP 공중합체의 혼합물 또는 두개 이상의 VDF-HFP 공중합체의 혼합물이다.
- [0058] 본 발명에 사용되는 플루오로중합체는 공지된 중합 방법, 예컨대 용액, 유화 또는 현탁 중합에 의해 수득될 수 있다. 일 구현예에 따르면, 이들은 플루오르화된 계면활성제의 부재하에 유화 중합 공정에 의해 제조된다.
- [0059] 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물은
- [0060] i. 1% 이상 및 20% 이하, 우선적으로는 5% 이상 및 20% 이하의 중량 함량의 중합체 A, 및
- [0061] ii. 99% 이하 및 80% 초과, 바람직하게는 95% 이하 및 80% 이상의 중량 함량의 중합체 B를 함유한다.
- [0062] 음극의 활성 물질은 일반적으로 리튬 금속, 흑연, 실리콘/탄소 복합체, 실리콘, x가 0 내지 1인 CF_x 유형의 플루오로흑연 및 LiTi₅O₁₂ 유형의 티타네이트이다.
- [0063] 양극의 물질은 일반적으로 LiMO₂ 유형, LiMPO₄ 유형, Li₂MPO₃F 유형, Li₂MSiO₄ 유형(여기서 M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 이들의 조합물임), LiMn₂O₄ 유형 또는 S₈ 유형이다.
- [0064] 전도성 충전제는 카본 블랙, 천연 또는 합성 흑연, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 금속 섬유 및 분말, 및 전도성 금속 산화물로부터 선택된다. 이들은 우선적으로는 카본 블랙, 천연 또는 합성 흑연, 탄소 섬유 및 탄소 나노튜브로부터 선택된다.
- [0065] 이러한 전도성 충전제의 혼합물이 또한 생성될 수 있다. 특히, 카본 블랙과 같은 또 다른 전도성 충전제와 조합된 탄소 나노튜브의 사용은 카본 블랙과 비교하여 더 낮은 비표면적으로 인해 중합체 결합체의 함량을 감소시키고, 전극 내 전도성 충전제의 함량을 감소시키는 이점을 가질 수 있다.
- [0066] 일 구현예에 따르면, 상기 결합체와 상이한 중합체 분산체는 존재하는 덩어리를 분해하고 중합체 결합체 및 활성 충전제를 갖는 최종 포블레이션에서 이의 분산을 돕기 위해 전도성 충전제와의 혼합물에 사용된다. 중합체

분산제는 폴리(비닐피롤리돈), 폴리(페닐아세틸렌), 폴리(메타-페닐렌 비닐리덴), 폴리피롤, 폴리(파라-페닐렌 벤조비스옥사졸), 폴리(비닐 알콜) 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

- [0067] 전극의 중량 조성은 다음과 같다:
- [0068] - 50% 내지 99%, 바람직하게는 50% 내지 99%의 활성 충전제,
- [0069] - 25% 내지 0.05%, 바람직하게는 25% 내지 0.5%의 전도성 충전제,
- [0070] - 25% 내지 0.05%, 바람직하게는 25% 내지 0.5%의 중합체 결합제,
- [0071] - 0 내지 5%의, 가소제, 이온성 액체, 전도성 충전제용 분산제, 포물레이션용 유동제, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 피브릴화제의 목록으로부터 선택되는 적어도 하나의 첨가제,
- [0072] 모든 이들 백분율의 합은 100%이다.
- [0073] 본 발명은 또한 Li-이온 배터리 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 상기 방법은 하기 단계
- [0074] - "무용매" 공정에 의해 금속 지지체에 적용될 수 있는 전극 포물레이션을 수득 가능하게 하는 공정에 의해 활성 충전제, 중합체 결합제, 전도성 충전제 및 임의의 첨가제를 혼합하는 단계;
- [0075] - Li-이온 배터리 전극을 수득하기 위해 "무용매" 공정에 의해 금속 기판 상에 상기 전극 포물레이션을 증착시키는 단계 및
- [0076] - 열처리(기계적 압력 없이 중합체의 용융 온도보다 최대 50°C 높은 범위의 온도 적용) 및/또는 열기계적 처리, 예컨대 캘린더링 또는 열압착에 의해 상기 전극을 고화시키는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0077] "무용매" 공정은 증착 단계 뒤에 잔류 용매의 증발 단계가 필요하지 않은 공정을 의미하는 것으로 이해된다.
- [0078] 전극을 제조하기 위한 방법의 또 다른 구현에는 하기 단계를 포함한다:
- [0079] - 성분이 균질하게 혼합된 전극 포물레이션을 수득 가능하게 하는 공정에 의해 활성 충전제, 중합체 결합제 및 전도성 충전제를 혼합하는 단계;
- [0080] - 압출, 캘린더링 또는 열압착과 같은 열기계적 공정에 의해 포물레이션의 자체 지지 필름을 제조하는 단계;
- [0081] - 캘린더링 또는 열압착 공정에 의해 금속 기판 상에 자체 지지 필름을 증착시키는 단계, 및
- [0082] - 예를 들어 캘린더링과 같은 열처리 및/또는 열기계적 처리에 의해 상기 전극을 고화시키는 단계로서, 선행 단계가 이미 충분한 정도의 접착 및/또는 다공성을 달성하는 경우 후자의 단계는 선택적인, 단계.
- [0083] 전극 포물레이션을 제조하는 단계
- [0084] 중합체 A 및 B는 평균 입자 크기가 10 nm 내지 1 μm, 우선적으로는 50 nm 내지 500 μm, 더욱더 우선적으로는 50 nm 내지 50 μm인 분말 형태로 사용된다.
- [0085] 플루오로중합체 분말은 다양한 공정에 의해 수득될 수 있다. 분말은 분무 건조 또는 동결 건조에 의한 건조에 의해 유화 또는 현탁 합성 공정에 의해 직접 수득될 수 있다. 분말은 또한 크라이오밀링(cryomilling)과 같은 밀링 기술에 의해 수득될 수 있다. 분말 생성 단계 완료 시, 입자 크기는 선택 또는 스크리닝 방법에 의해 조절되고 최적화될 수 있다.
- [0086] 일 구현예에 따르면, 중합체 A 및 B는 혼합 단계 시에 활성 및 전도성 충전제와 동시에 도입된다.
- [0087] 또 다른 구현예에 따르면, 중합체 A 및 B는 활성 및 전도성 충전제와 혼합하기 전에 함께 혼합된다. 예를 들어, 중합체 A와 B의 혼합물은 분말 형태의 혼합물을 수득하기 위해 중합체 A와 B의 라티스(latices)의 공동-분무에 의해 생성될 수 있다. 이렇게 얻은 혼합물은 차례로 활성 및 전도성 충전제와 혼합될 수 있다.
- [0088] 혼합 단계의 또 다른 구현에는 2 단계로 진행되는 것으로 이루어진다. 먼저, 중합체 A 또는 중합체 B 또는 이들 모두는 무용매 공정 또는 공동-분무에 의해 전도성 충전제와 혼합된다. 이 단계는 결합제와 전도성 충전제의 친밀한 혼합물을 수득 가능하게 한다. 그 후, 두 번째 단계에서, 사전 혼합된 결합제와 전도성 충전제, 및 아직 사용되지 않은 임의적인 플루오로중합체는 활성 충전제와 혼합된다. 활성 충전제와 상기 균질한(intimate) 혼합물의 혼합은 무용매 혼합 공정을 사용하여 수행되어 전극 포물레이션을 수득한다.
- [0089] 혼합 단계의 또 다른 구현에는 2 단계로 진행되는 것으로 이루어진다. 먼저, 무용매 공정 또는 결합제 및/또는

전도성 충전제를 함유하는 액체를 활성 충전제의 유동화된 분말 베드 상에 분무하는 공정에 의해 중합체 A 또는 중합체 B 또는 이 둘 모두가 활성 충전제와 혼합된다. 이 단계는 결합제와 활성 충전제의 균질한 혼합물을 수득 가능하게 한다. 그 후, 두 번째 단계에서, 결합제, 활성 충전제 및 아직 사용되지 않은 임의적인 플루오로중합체가 전도성 충전제와 혼합된다.

- [0090] 혼합 단계의 또 다른 구현에는 2 단계로 진행되는 것으로 이루어진다. 먼저, 무용매 공정에 의해 활성 충전제는 전도성 충전제와 혼합된다. 그 후, 두 번째 단계에서, 두 중합체 A와 B는 예비혼합된 활성 충전제 및 전도성 충전제와 동시에 혼합되거나, 중합체 A와 B는 사전혼합된 활성 충전제 및 전도성 충전제와 차례로 혼합된다.
- [0091] 전극 포물레이션의 다양한 성분에 대한 무용매 혼합 공정은 다음을 포함하나 이는 완전한 목록은 아니다: 진탕에 의한 혼합, 에어-제트 혼합, 고전단 혼합, V-믹서로의 혼합, 스크류 믹서로의 혼합, 이중-콘 혼합, 드럼 혼합, 원추 혼합, 이중 Z-암 혼합, 유동층에서의 혼합, 유성 믹서로의 혼합, 기계융합 혼합, 압출 혼합, 캘린더링 혼합, 밀링 혼합.
- [0092] 다른 혼합 공정은 물과 같은 액체를 사용하는 혼합 옵션, 예를 들어 분무 건조(공동-분무) 또는 결합제 및/또는 전도성 충전제를 함유하는 액체를 활성 충전제의 유동화된 분말 베드 상에 분무하는 공정을 포함한다.
- [0093] 이러한 혼합 단계 말기에서, 수득된 포물레이션은 금속 기관 상의 증착 단계를 위해 제조시 포물레이션의 입자 크기를 최적화하기 위해 밀링 및/또는 스크리닝 및/또는 선택의 최종 단계를 거칠 수 있다.
- [0094] 분말 형태의 포물레이션은 벌크 밀도를 특징으로 한다. 저밀도 포물레이션은 이의 용도 및 적용 측면에서 매우 제한적임이 당업계에 공지되어 있다. 밀도 증가에 기여하는 주요 구성요소는 탄소계 첨가제, 예컨대 카본 블랙 (0.4 g/cm³ 미만의 벌크 밀도), 탄소 나노튜브(0.1 g/cm³ 미만의 벌크 밀도), 중합체 분말(0.9 g/cm³ 미만의 벌크 밀도)이다. 중합체 결합제/전자 전도체/기타 첨가제를 조합한 첨가제를 수득하기 위해 저밀도 구성요소의 조합은 상기 기술된 포물레이션의 증착의 다운스트림에 예비혼합 단계를 개선하기 위해 권고된다. 이러한 조합은 하기 방법에 의해 생성될 수 있다:
- [0095] a) 구성요소를 물 또는 유기 용매에 분산시킨 후 용매를 제거하는 단계(물 또는 용매의 존재하에 공동-분무, 동결-건조, 압출/복합);
- [0096] b) 볼 또는 비드 밀과 같은 공지된 밀링 방법을 사용한 건식 또는 "습식" 공동-밀링 단계 후에 필요에 따라 건조 단계.
- [0097] 이러한 방법은 벌크 밀도의 유의한 증가에 특히 유리하다.
- [0098] 지지체 상에 상기 전극 포물레이션을 증착시키는 단계
- [0099] 일 구현예에 따르면, 혼합 단계 말기에 전극은 공압 분무, 정전 분무, 유동화된 분말 베드에서의 침지, 더스팅, 정전기 이송, 회전식 브러시를 사용한 증착, 회전식 계량 롤로의 증착, 캔더링의 공정에 의한 금속 기관 상에 포물레이션을 증착시킴으로써 무용매 분말 코팅 방법에 의해 제조된다.
- [0100] 일 구현예에 따르면, 혼합 단계 말기에 전극은 두 단계 무용매 분말 코팅 공정에 의해 제조된다. 압출, 캘린더링 또는 열압착과 같은 열기계적 공정에 의해 예비혼합된 포물레이션으로부터 자체 지지 필름을 생성하는 것으로 구성된 첫 번째 단계가 수행된다. 그 후, 이러한 자체 지지 필름은 온도와 압력을 조합하는 공정, 예컨대 캘린더링 또는 열압착에 의해 금속 기관과 조립된다.
- [0101] 전극의 금속 지지체는 일반적으로 캐소드용 알루미늄 및 애노드용 구리로 만들어진다. 금속 지지체는 표면 처리될 수 있으며, 5 μm 이상의 두께를 갖는 전도성 프라이머를 갖는다. 지지체는 또한 탄소 함유 직조 또는 부직포 섬유일 수 있다.
- [0102] 전극을 고화시키는 단계
- [0103] 상기 전극의 고화는 오븐 통과에 의한, 적외선 램프 하의, 가열된 롤러가 있는 캘린더 통과에 의한 또는 가열된 플레이트가 있는 프레스 통과에 의한 열 처리에 의해 수행된다. 또 다른 대안은 2-단계 공정으로 구성된다.
- [0104] 무엇보다도 전극은 오븐에서, 적외선 램프 하에 또는 압력 없이 가열된 플레이트와의 접촉에 의해 열 처리된다. 그 후, 주변 또는 상승된 온도에서의 압축 단계는 캘린더 또는 플레이트 프레스에 의해 수행된다. 이 단계는 전극의 다공성을 조정하고 금속 기관 상에 대한 접착성을 향상시킬 수 있게 한다.

- [0105] 본 발명은 또한 전술한 방법에 의해 제조된 Li-이온 배터리 전극에 관한 것이다.
- [0106] 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 애노드이다.
- [0107] 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 캐소드이다.
- [0108] 본 발명은 또한 음극, 양극 및 세퍼레이터를 포함하고, 적어도 하나의 전극은 전술한 바와 같은 Li-이온 이차 배터리를 제공한다.
- [0109] 실시예
- [0110] 하기 실시예는 비제한적인 방식으로 본 발명의 범위를 예시한다.
- [0111] **생성물:**
- [0112] PVDF 1: 100 s⁻¹ 및 230℃에서 2500 Pa.s의 용융 점도를 특징으로 하는 비닐리덴 플루오라이드 동중중합체.
- [0113] PVDF 2: 100 s⁻¹ 및 230℃에서 2600 Pa.s의 용융 점도를 특징으로 하는 비닐리덴 플루오라이드 동중중합체.
- [0114] PVDF 3: 100 s⁻¹ 및 230℃에서 2500 Pa.s의 용융 점도를 특징으로 하는, 12 중량%의 HFP를 함유하는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 비닐리덴 헥사플루오라이드(HFP)의 공중합체.
- [0115] PVDF 4: 100 s⁻¹ 및 230℃에서 1800 Pa.s의 용융 점도를 특징으로 하는, 25 중량%의 HFP를 함유하는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 및 비닐리덴 헥사플루오라이드(HFP)의 공중합체.
- [0116] 흑연 C-ENERGY ACTILION GHDR 15-4: 17 μm의 부피 평균 직경(Dv50) 및 4.1 m²/g의 BET 비표면적을 특징으로 하는, IMERYS 사에서 판매되는 흑연.
- [0117] **플루오로중합체와 흑연의 혼합물의 제조:**
- [0118] 5 중량%의 PVDF 및 95 중량%의 흑연으로 구성된 흑연과 플루오로중합체의 혼합물을 MERRIS International 사에서 판매하는 Minimix 믹서를 사용하여 건조 공정에 의해 제조하였다. 각 포물레이션 50 그램의 혼합물을 실온에서 1분 30초 동안 블렌더에서 진탕시킴으로써 250 ml 금속 병에서 제조하였다.
- [0119] **전극의 제조**
- [0120] 전극 제조를 위해 각 플루오로중합체/흑연 혼합물을 Hohsen Corp 사에서 판매되는 18 μm 두께의 구리 집전체의 표면 상에 수동으로 스프링클시켰다. 생성된 증착물의 단위 면적당 질량은 대략 5x5 cm²의 표면에 대해 30 mg/cm²였다. 증착의 말기에, 전극은 증착된 코팅과 프레스의 상부 플레이트 사이에 실리콘 페이퍼를 위치시킴으로써 핫 플레이트 프레스 아래에서 고화시켰다. 각 코팅을 205℃, 6bar에서 10분 동안 압착하였다. 이러한 프레스 단계 말기에, 전극을 프레스에서 제거하고, 실온으로 냉각되게 두었다. 그 후, 실리콘 페이퍼를 제거하였다.
- [0121] **전극의 평가**
- [0122] 제조 방법의 목적은 전극이 코팅 균열 또는 갈라짐 없이 처리될 수 있도록 충분한 응집성을 갖는 금속 지지체 상에 약 100 마이크론의 코팅을 수득하는 것이다. 따라서 가장 먼저 확인해야 할 것은 집전체의 표면에서 응집력이 있고 균일한 코팅을 형성하는 포물레이션의 능력이다. 이 고화 정도의 지표는 이동되고 압축 단계의 말기에 실리콘 페이퍼의 표면에 부착된 채로 남아있는 분말/포물레이션의 양이다. 코팅 단편이 실리콘 페이퍼에 부착된 채로 남아있지 않은 경우 코팅은 기술된 프로토콜의 맥락에서 우수한 필름 형성 및 고화를 갖는 것으로 판단된다.
- [0123] 우수한 기계적 무결성의 또 다른 기준은 집전체 상에서 수득된 접착 정도이며, 코팅의 임의의 자발적 박리는 피해야 한다.
- [0124] 표 1은 본 발명에 따른 실시예에 사용된 PVDF의 조성물을 예시한다.

표 1

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
PVDF 1	80	100	

PVDF 2			75
PVDF 3	20		
PVDF 4			25

[0126] 표 2는 전극의 특성을 예시하며, 이의 조성은 95 중량%의 흑연 및 5 중량%의 PVDF이다.

표 2

	실시예 1	비교예 1	비교예 2
필름 형성/고화	우수함 - 압축 후 실리콘 페이퍼 상에 이송이 관찰되지 않음	우수함 - 압축 후 실리콘 페이퍼 상에 이송이 관찰되지 않음	매우 불량함 - 압축 후 실리콘 페이퍼 상에 유의한 이송이 관찰됨
접착	OK - 자발적 박리 없음	불충분 - 자발적 박리	필름 형성 불량으로 인해 평가 불가능