



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년05월09일
(11) 등록번호 10-2806064
(24) 등록일자 2025년05월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-7005665
(22) 출원일자(국제) 2019년07월25일
심사청구일자 2022년07월22일
(85) 번역문제출일자 2021년02월24일
(65) 공개번호 10-2021-0034075
(43) 공개일자 2021년03월29일
(86) 국제출원번호 PCT/FR2019/051842
(87) 국제공개번호 WO 2020/021204
국제공개일자 2020년01월30일
(30) 우선권주장
1857007 2018년07월27일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
JP2009529762 A*
KR1020180041086 A*
WO2017140649 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아르끄마 프랑스
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스티엔느
도르브 420
(72) 발명자
플리, 도미니크
프랑스 92705 끌롱브 세텍스 뤼 데스티엔느 도르
브 420 아르끄마 - 시즈
도밍게즈 도스 산토스, 파브리
프랑스 92705 끌롱브 세텍스 뤼 데스티엔느 도르
브 420 아르끄마 - 시즈
슈미트, 그레고리
프랑스 69493 빼에르-베니뜨 세텍스 뤼 헨리 모이
산 비피 63 씨알알에이 (아르끄마)
(74) 대리인
특허법인(유)남아이피그룹, 특허법인 남앤남

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 Li 이온 배터리용 애노드

(57) 요약

본 발명은 Li 이온 재충전 가능한 배터리용 애노드에 관한 것으로, 상기 애노드는 플루오르화 코폴리머(들)을 기
반으로 하는 보호 필름으로 덮인다. 또한, 본 발명은 이러한 애노드를 제조하는 공정에 관한 것이다. 또한, 본
발명은 본 발명에 따른 애노드를 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리에 관한 것이다. 끝으로, 본 발명은 음
극 활물질을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 덮기 위한 필름으로서 플루오르화 코폴리머(들)의 용도에
관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

음극 활물질을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드로서, 상기 애노드는

- 화학식 P(VDF-TrFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머,
- 화학식 P(VDF-TFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 및
- 화학식 P(VDF-TrFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(Vdf-TrFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 및 화학식 P(Vdf-TFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머로부터 선택된 플루오르화 터폴리머로부터 선택된 적어도 하나의 코폴리머, 또는

P(VDF-TrFE) 코폴리머와 P(VDF-TFE) 코폴리머의 블렌드; P(VDF-TrFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드; P(VDF-TFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드, 및 전술한 것들 중 두 개의 터폴리머의 블렌드로부터 선택된 블렌드를 포함하는 필름으로 덮이고,

화학식 P(VDF-TrFE)의 코폴리머에서, 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 55 몰% 미만 및 18 몰% 초과이고,

화학식 P(VDF-TFE)의 코폴리머에서, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 60 몰% 미만 및 10 몰% 초과이고,

상기 음극 활물질이 알칼리 금속인 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서, 음극 활물질이 리튬인 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 필름이 1 내지 14 μm 범위의 두께를 갖는 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 필름이 1.2 내지 2 g/cm^3 범위의 밀도를 갖는 애노드.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 음극 활물질 상에 증착된 플루오르화 필름이 코폴리머와 터폴리머의 블렌드로 형성되는 경우, 이들이 50:50 내지 1:99의 중량비로 존재하는 애노드.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서, 터폴리머에서 TrFE 또는 TFE 단위에 대한 VDF 단위의 몰비가 85/15 내지 30/70의 값을 갖는 애

노드.

청구항 9

제1항에 있어서, CFE, HFP 또는 CTFE 모노머로부터 유도된 단위의 비율이 터폴리머의 모든 단위에 대해 1 내지 15 mol%인 애노드.

청구항 10

제1항 내지 제5항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 플루오르화 코폴리머(들)의 필름으로 덮인 음극 활물질 층을 포함하는 음극을 제조하는 방법으로서, 상기 방법이 상기 음극 활물질의 표면에 상기 플루오르화 코폴리머(들)의 필름을 증착시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 필름의 증착이 용매 경로(solvent route)를 통해 발생하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 플루오르화 코폴리머 또는 플루오르화 터폴리머를 카보네이트, 카바메이트, 니트릴, 아미드, 설폭사이드, 설포란, 니트로메탄, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 용매 중에 용해시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 필름의 증착이 건조 경로(dry route)를 통해 발생하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제5항, 제8항 및 제9항 중 어느 한 항에 따른 음극, 양극 및 전해질을 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리.

청구항 15

음극 활물질 내 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하기 위해, 상기 음극 활물질을 포함하는 리튬 이온 배터리용 애노드를 덮기 위한 필름으로서,

- 화학식 P(VDF-TrFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머,
- 화학식 P(VDF-TFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 및
- 화학식 P(VDF-TrFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(Vdf-TrFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 및 화학식 P(Vdf-TFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머로부터 선택된 플루오르화 터폴리머로부터 선택된 코폴리머, 또는

P(VDF-TrFE) 코폴리머와 P(VDF-TFE) 코폴리머의 블렌드; P(VDF-TrFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드; P(VDF-TFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드, 및 전술한 것들 중 두 개의 터폴리머의 블렌드를 포함하고,

화학식 P(VDF-TrFE)의 코폴리머에서, 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 55 몰% 미만 및 18 몰% 초과이고,

화학식 P(VDF-TFE)의 코폴리머에서, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율이 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 60 몰% 미만 및 10 몰% 초과인, 필름.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 Li 이온 유형의 리튬 재충전 가능한 배터리의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 Li 이온 재충전 가능한 배터리용 애노드에 관한 것으로, 상기 애노드는 플루오르화 코폴리머(들)를 기반으로 하는 보호 필름을 포함한다. 또한, 본 발명은 이러한 애노드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 끝으로, 본 발명은 본 발명에 따른 애노드를 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적인 리튬 이온 배터리는 용매 및 리튬 염을 기반으로 한 가연성 액체 전해질을 포함한다. 컴퓨터, 태블릿 또는 휴대폰(스마트폰)과 같은 전자 소비재 분야에서, 특히 전기 자동차를 이용한 운송 분야에서도, 이러한 유형의 배터리의 사용이 증가함에 따라, 이러한 리튬 배터리의 안전성을 개선하고, 제조 비용을 줄이는 것이 주요 과제가 되었다. 이러한 배터리는 충전시 리튬 이온이 삽입되는 그래파이트 애노드를 사용한다. 형성되는 화합물은 C_6Li (즉, 그래파이트 72 g 당 Li 1 당량)이다.

[0003] 그래파이트를 Li 금속 애노드로 대체하는 것이 에너지 밀도를 크게 높일 수 있다는 것은 오랫동안 알려져 왔지만, 리튬 금속으로 제조된 애노드를 사용하는 데 있어서 주요 과제는 금속의 환원 동안 Li 덴드라이트가 형성되는 것과 관련이 있으며, 이는 낮은 쿨롱 효율, 셀 부피 증가, 전해질 분해 가속, 세퍼레이터 천공, 및 이에 따른 단락 및 열 폭주를 포함할 수 있다.

[0004] 첨가제를 사용하여 계면을 안정화시키거나, 보호막(shield) 역할을 하는 제제에 의해 또는 그 밖에 세라믹에 의해 기계적으로 성장을 차단함으로써 침착물을 치유하는 것이 가능하다.

[0005] Li 애노드의 안정화는 용매/염 쌍을 기반으로 하는 배터리, 및 액체 용매가 없는 고체 폴리머 전해질(solid polymer electrolyte)(SPE) 기반 배터리 둘 모두에 이점이 있으므로, 기존 Li 이온 배터리에서와 같은 가연성 액체 성분의 사용을 피하고, 더 얇고, 가능하게는 더 유연한 배터리 생산의 생산을 가능하게 한다.

[0006] 따라서, 간행물("Dendrite-Free Lithium Deposition for Lithium Metal Anodes with Interconnected Microsphere Protection" by Yong-Gun Lee et al., **Chem. Mater.**, 2017, 29 (14), pp 5906-5914)에서는 해결책이 제안되었다. 이 문서는 폴리스티렌-코-디비닐벤젠 P(S-DVB)의 미소구체로 보호되는 Li 금속 애노드에 대해 기술하고 있다. 이러한 미소구체는 이온을 특정 영역으로 유도하고, 성장하는 동안 덴드라이트에 기계적 압력을 가한다.

[0007] Y. Liu와 Y. Cui에 의한 간행물("Lithium Metal Anodes: A Recipe for Protection" published in **Joule** 1, 2017, p. 643-650)에서 제안된 다른 접근법에서는, 보호 층이 배터리 작동 중에 형성되어 SEI(Solid Electrolyte Interface)를 형성할 수 있다. 이 인터페이스는 디메톡시에탄(DME) 중에서 특이적인 고분자 종을 생성하기 위해 복합화된, Li_2S_6 과 P_2S_5 의 혼합물(LSPS로서 표시됨)로 형성된 이온 전도체이다. 첨가제는 Li 금속 표면 상에서 환원되어 Li_3PS_4 의 고밀도 층을 제공한다. 이 물질의 무정형 특성은 양호한 보호를 위해 중요하다. SEI는 높은 결합 밀도없이 균일하고 컴팩트하다.

[0008] 앞서 언급한 두 가지 방법은 구현하기가 복잡하다. 미소구체는 덴드라이트가 압력을 가할 수 있는 약점 영역을 방지하기 위해 높은 균질성의 크기 및 가교를 가져야 한다. 또한, Li_3PS_4 의 구조가 최상의 보호를 제공하기 위해 잘 제어되어야 한다. 이 제어는 쉽지 않다. 또한, 이 구조는 수분 및 산소에 매우 민감하고, 그것의 취급은 까다롭다.

[0009] 간행물("Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism" published in **J. Am. Chem. Soc.** 2013, 135, 4450-4456)에서 Ding 등은 양이온의 환원 전위가 Li/Li+보다 낮은 양이온(Rb, Cs)을 통해 리튬 덴드라이트의 형성을 감소시키는 정전기 자가 치유 메커니즘을 제안하였다. 이러한 양이온은 첫 번째 Li 클러스터 근처에 축적되어 정전기 보호막을 생성한다. 이 보호막은 이미 존재하는 클러스터에서 새로운 리튬 원자의 성장을 방해한다. 이것은 리튬 층이 더 나은 품질을 가지며, 보다 유연하다는 것을 의미한다. 이 방법의 단점은 Rb 및 Cs의 비용 및 가용성 및 불량한 SEI(고체 전극 인터페이스)로 인한 낮은 쿨롱 효율이다.

- [0010] 애노드와의 계면을 안정화시키는 또 다른 해결책은 전극을 폴리머 또는 고체 층으로 덮는 것이다. I. S. Kang 등의 간행물("Improved Cycling Stability of Lithium Electrodes in Rechargeable Lithium Batteries" published in **J. Electrochem. Soc.** 2014, 161, A53-A57)은 Li 금속 애노드 상에 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)-코-폴리(에틸렌 글리콜) 코폴리머 층을 적용하는 것을 기술하고 있다.
- [0011] 문헌 KR20110082289는 리튬 분말을 포함하는 폴리머 필름이 전극과 세퍼레이터 사이에 배치된 Li 이온 배터리를 기술하고 있다. 상기 필름은 폴리머 바인더 용액에 리튬 금속이 분산된 용액을 전극에 적용한 후 건조 단계를 거쳐 제조된다. 바인더 용액은 불소 기반 폴리머, 아크릴계 폴리머, SBR(스티렌-부타디엔) 고무 및 폴리아크릴로니트릴 기반 폴리머 중 적어도 하나의 폴리머를 비수성 용매에 용해시킴으로써 제조된다.
- [0012] 그러나, 이러한 접근법은 제한을 기반으로 하고 고유의 덴드라이트 성장 거동을 변경하지 않는다.
- [0013] 따라서, 덴드라이트 형성에 대한 효과적인 수단으로 보호되고 산업적 구현과 호환되는 Li 이온 재충전 가능한 애노드를 제공하는 것이 필요하다.
- [0014] 따라서, 본 발명의 목적은 특히 높은 충전/방전율의 경우에 주목할 만한, 적어도 하나의 종래 기술의 단점, 즉 덴드라이트 형성을 해결하는 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명은 플루오르화 코폴리머 필름의 증착에 의해 안정화되는 이러한 애노드를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목표로 한다. 끝으로, 본 발명은 안정화된 애노드를 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리를 제공하는 것을 목표로 한다.

발명의 내용

- [0016] 발명의 개요
- [0017] 본 발명은 우선 집전체 및 플루오르화 코폴리머(들)의 필름으로 덮인 음극 활물질의 층을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 음극(또는 애노드)에 관한 것이다. 용어 "플루오르화 코폴리머"는 하기 기술되는 코폴리머 및 터폴리머를 포함한다.
- [0018] 특징적으로, 상기 필름은 하기 코폴리머 중 적어도 하나를 포함한다:
- [0019] - 화학식 P(VDF-TrFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 또는
- [0020] - 화학식 P(VDF-TFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 또는
- [0021] - 하기로부터 선택된 플루오르화 터폴리머:
 - [0022] - 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머,
 - [0023] - 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머,
 - [0024] - 화학식 P(VDF-TrFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머,
 - [0025] - 화학식 P(VDF-TFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 1,1-클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머,
 - [0026] - 화학식 P(VDF-TFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머,
 - [0027] - 화학식 P(VDF-TFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머.
- [0028] 다양한 구체예에 따르면, 상기 애노드는 조합이 필요한 경우 다음 특징을 포함한다.
- [0029] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 P(VDF-TrFE) 코폴리머와 P(VDF-TFE) 코폴리머의 블렌드를 포함한다.
- [0030] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 P(VDF-TrFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드를 포함한다.
- [0031] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 P(VDF-TFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드를 포함한다.

- [0032] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 상기 열거된 것들로부터 선택된 2개의 터폴리머의 블렌드를 포함한다.
- [0033] 음극 활물질은 알칼리 금속이다. 일 구체예에 따르면, 음극 활물질은 리튬이다.
- [0034] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 1 내지 14 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm , 및 더욱 바람직하게는 2 내지 10 μm 범위의 두께를 가지며, 한계값이 포함된다.
- [0035] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 1.2 내지 2 g/cm^3 범위의 밀도를 갖는다.
- [0036] 본 발명은 또한 전술한 바와 같이 플루오르화 코폴리머(들)의 필름으로 덮인 음극 활물질 층을 포함하는 음극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 공정은 상기 음극 활물질의 표면에 플루오르화 코폴리머(들)의 필름을 증착 또는 형성하는 단계를 포함한다.
- [0037] 일 구체예에 따르면, 필름의 형성은 플루오르화 코폴리머(들)의 용액으로부터 용매를 증발시킴으로써 용매 경로를 통해 발생한다.
- [0038] 일 구체예에 따르면, 필름의 증착은 적합한 지지체 상에 플루오르화 필름을 제조하고, 이 플루오르화 필름을 음극 활물질 층으로 전사하는 건조 경로를 통해 발생한다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 음극, 양극 및 전해질을 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 주제는 음극 활물질 내 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하기 위한, 음극 활물질을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 애노드를 덮기 위한 필름으로서,
- [0041] - 화학식 P(VDF-TrFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머,
- [0042] - 화학식 P(VDF-TFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 및
- [0043] - 화학식 P(VDF-TrFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(Vdf-TrFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 및 화학식 P(Vdf-TFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머로부터 선택된 플루오르화 터폴리머로부터 선택된 코폴리머, 또는
- [0044] P(VDF-TrFE) 코폴리머와 P(VDF-TFE) 코폴리머의 블렌드; P(VDF-TrFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드; P(VDF-TFE) 코폴리머와 전술한 터폴리머 중 하나의 블렌드, 및 전술한 것들 중 두 개의 터폴리머의 블렌드의 용도이다.
- [0045] 본 발명은 최신 기술의 단점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 이는 보다 구체적으로 음극 활물질의 표면에 증착된 플루오르화 코폴리머(들)의 필름의 존재로 인해 안정화된 애노드를 제공하며, 상기 필름은 음극 활물질 내 덴드라이트의 형성을 억제한다. 이는 리튬 이온 재충전 가능한 배터리의 제조에 특히 적합하며, 상기 음극 활물질은 리튬이다. 이 전극의 안정성은 배터리의 성능 및 서비스 수명을 개선한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 본 발명은 이제 하기 설명에서 보다 상세하고 비제한적인 방식으로 기술된다.
- [0047] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 집전체 및 플루오르화 코폴리머(들)의 필름으로 덮인 음극 활물질의 층을 포함하는, 리튬 이온 배터리용 음극에 관한 것이다. 특징적으로, 상기 필름은 적어도 화학식 P(VDF-TrFE) 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 또는 화학식 P(VDF-TFE)의 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌 단위를 포함하는 코폴리머, 또는 화학식 P(VDF-TrFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 1,1-클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TrFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(Vdf-TrFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 클로로플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 화학식 P(VDF-TFE-CTFE)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및

클로로트리플루오로에틸렌 단위를 포함하는 터폴리머, 및 화학식 P(VDF-TFE-HFP)의 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌 및 헥사플루오로프로필렌 단위를 포함하는 터폴리머로부터 선택된 플루오르화 터폴리머, 또는 상기 코폴리머 중 하나와 상기 터폴리머 중 하나의 블렌드, 또는 두 코폴리머의 블렌드 또는 두 터폴리머의 블렌드를 포함한다.

- [0048] 음극 활물질은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 붕소 그룹으로부터 선택된 원소일 수 있다. 본 발명에서 청구되는 음극 활물질은 알칼리 금속이다.
- [0049] 다양한 구체예에 따르면, 상기 애노드는 조합이 필요한 경우 다음 특징을 포함한다.
- [0050] 일 구체예에 따르면, 상기 음극 활물질은 리튬이다.
- [0051] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 1 내지 14 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm , 및 더욱 바람직하게는 2 내지 10 μm 범위의 두께를 가지며, 한계값이 포함된다. 플루오르화 필름의 두께는 배터리의 전원 작동에 불리한 인터페이스 임피던스 생성을 방지하기 위해 제한되어야 한다. 너무 두꺼운 필름에서는 리튬의 확산이 느려진다.
- [0052] 일 구체예에 따르면, 상기 플루오르화 필름은 1.2 내지 2 g/cm^3 범위의 밀도를 갖는다.
- [0053] 일 구체예에 따르면, 상기 플루오르화 필름은 100 nm 내지 1 μm 의 기공 크기를 갖는 다공성 필름이다.
- [0054] 음극 활물질 층 상에 플루오르화 필름이 존재하면 리튬 덴드라이트의 형성을 방지하거나 적어도 크게 줄일 수 있다. 목표로 하는 코폴리머 또는 터폴리머는 본래 극성이다: FE 상(코폴리머의 경우 강유전성 상) 및/또는 RFE 상(터폴리머의 경우 릴랙서(relaxor) 강유전성 상), 이들은 매우 특별한 조건 하에 PVDF에 대해 얻어진 베타 상과 유사하다(예를 들어, 필름 드로잉(film drawing) 또는 특정 용매 중 용해, 느린 증발 또는 첨가제 첨가에 의해, 이러한 해결책은 산업 적용 가능한 공정과 호환되지 않음). 기술적인 세부 사항으로 들어가기 바라지 않고, 출원인은 기술된 코폴리머 및 터폴리머로부터 얻은 플루오르화 필름의 극성이 덴드라이트의 형성에 유리하게 작용하는 수직 방향에서보다는 집전체 및 Li 금속 필름에 평행한 평면에서 리튬 양이온의 배향을 가능케 하는 데 충분한 것으로 믿는다.
- [0055] 따라서, 본 발명은 음극 활물질의 표면에 증착된 필름 형태의 플루오르화 코폴리머 또는 터폴리머 또는 이들의 블렌드를 사용하는 것에 기초한다. 용어 "플루오르화"는 -F 기를 포함하는 폴리머를 의미하는 것으로 이해된다.
- [0056] 바람직하게는, 코폴리머 및 터폴리머는 강유전성 또는 릴랙서 강유전성 폴리머이다. 강유전성 코폴리머 또는 터폴리머는 높은 보자력 장(전형적으로 20 $\text{V}/\mu\text{m}$ 또는 심지어 50 $\text{V}/\mu\text{m}$ 정도) 및 높은 잔류 분극(전형적으로 60 mC/m^2 정도)을 갖는 분극 곡선(전하 대 인가된 장)의 큰 히스테리시스(hysteresis)를 갖는다. 릴랙서 터폴리머 또는 코폴리머는 낮은 보자력 장(전형적으로 10 $\text{V}/\mu\text{m}$ 미만), 낮은 잔류 분극(전형적으로 20 mC/m^2 미만)을 갖거나 심지어 잔류 분극이 없고, 높은 포화 분극(전형적으로 60 mC/m^2 정도 또는 심지어 70 mC/m^2) 및 전기장의 주파수에 따른 온도의 함수로서 최대 유전체 유전율(maximum dielectric permittivity)을 갖는다.
- [0057] 또한, 또 다른 장점은 코폴리머 및 특히 터폴리머의 유전율이 높아 리튬과의 계면에서보다 뚜렷한 분극화 및 전해질의 보다 뚜렷한 해리를 얻을 수 있다는 점이다.
- [0058] 코폴리머 및 터폴리머의 23°C 및 1 kHz에서 비유전체 유전율(relative dielectric permittivity)은 10초과이다. 온도의 함수로서 최대 유전체 유전율은 적어도 30 또는 심지어 40이다. 비유전체 유전율은 유전 분광법(dielectric spectroscopy)으로 측정할 수 있다.
- [0059] P(VDF-TrFE) 코폴리머의 큐리 온도는 50°C 내지 140°C이다. 본 발명의 폴리머의 큐리 온도는 시차 주사 열량계 또는 유전체 분광법에 의해 측정될 수 있다.
- [0060] 일 구체예에 따르면, 화학식 P(VDF-TrFE)의 코폴리머에서, 트리플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 55 몰% 미만 및 18 몰% 초과이다.
- [0061] 일 구체예에 따르면, 화학식 P(VDF-TFE)의 코폴리머에서, 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 비율은 비닐리덴 플루오라이드 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 유도된 단위의 합에 대해 60 몰% 미만 및 10 몰% 초과이다.
- [0062] 본 발명의 코폴리머 및 터폴리머는 에멀전 중합, 마이크로에멀전 중합, 현탁 중합 및 용액 중합과 같은 임의의 공지된 공정을 사용하여 생성될 수 있다. 터폴리머의 경우, 문헌 WO 2010/116105에 기술된 방법을 사용하는 것

이 특히 바람직하다. 이 공정은 고분자량 및 적합한 구조화의 터폴리머를 얻을 수 있게 한다.

- [0063] 일 구체예에 따르면, 본 특허 출원의 맥락에서 "분자량"(Mw)으로도 표시되는 터폴리머의 중량 평균 몰 질량은 200,000 내지 1,500,000 g/mol, 바람직하게는 250,000 내지 1,000,000 g/mol, 및 더욱 특히 300,000 내지 700,000 g/mol의 값을 갖는다.
- [0064] 후자는 반응기의 온도와 같은 공정의 특정 파라미터를 수정하거나 전사제(transfer agent)를 첨가함으로써 조정될 수 있다.
- [0065] 분자량 분포는 다공성이 증가하는 3개의 컬럼 세트를 갖는, 디메틸포름아미드(DMF)를 용리제로서 사용하는 SEC (크기 배제 크로마토그래피)에 의해 추정될 수 있다. 고정상은 스티렌-DVB 겔이다. 검출 방법은 굴절률 측정을 기반으로 하며, 보정은 폴리스티렌 표준으로 수행된다. 샘플은 DMF 중에 0.5 g/l 로 용해되고, 0.45 μm 나일론 필터를 통해 여과된다.
- [0066] 분자량은 또한 ASTM D1238(ISO 1133)에 따라 10 kg의 하중 하에 230°C에서 용융 흐름 지수(MFI)를 측정하여 평가될 수 있다. MFI는 0.1 내지 100, 바람직하게는 0.5 내지 50, 및 더욱 특히 1 내지 10이다.
- [0067] 더욱이, 분자량은 또한 표준 ISO 1628에 따라 용액의 점도 측정에 의해 특징화될 수 있다. 메틸 에틸 케톤(MEK)은 점도 지수 측정을 위한 터폴리머의 바람직한 용매이다.
- [0068] 보다 일반적으로, 본 발명의 터폴리머의 몰 조성은 다양한 수단에 의해 결정될 수 있다. 탄소, 불소 및 염소 또는 브롬 원소의 원소 분석을 위한 기존 방법은 두 개의 독립 미지수를 갖는 2개 또는 3개의 독립 방정식 시스템을 생성하며(예를 들어, % VDF 및 % TrFE, % Y = 100 - (% VDF + % TrFE)), 이는 몰 조성이 추론되는 폴리머의 중량에 의해 조성을 분명하게 계산할 수 있게 한다.
- [0069] 또한, 적합한 중수소화된 용매에서의 폴리머 용액의 분석에 의해, 다핵, 이 경우에, 양성자(¹H) 및 불소(¹⁹F), NMR 기술을 사용할 수 있다. NMR 스펙트럼은 다핵 프로브가 장착된 FT-NMR 분광계에 기록된다. 이후, 하나 또는 다른 핵에 따라 생성된 스펙트럼의 상이한 모노머에 의해 제공되는 특정 신호를 찾아 낸다. 따라서, 예를 들어 TrFE(CFH = CF₂) 단위는 양성자 NMR에서, CFH 기의 특정 신호 특징을 제공한다(약 5 ppm에서). VDF의 CH₂ 기에 대해서도 동일하다(3 ppm 중심의 브로드 미해결 피크(broad unresolved peak)). 두 신호의 상대 적분(relative integration)은 두 모노머의 상대 풍부도(relative abundance), 즉 VDF/TrFE 몰비를 제공한다.
- [0070] 양성자 NMR 및 불소 NMR에서 얻은 다양한 신호의 상대 적분의 조합은 방정식 시스템을 생성하며, 그 해상도는 얻어지는 다양한 모노머 단위의 몰 농도를 생성한다.
- [0071] 끝으로, 예를 들어, 염소 또는 브롬과 같은 헤테로원자에 대한 원소 분석과 NMR 분석을 조합할 수 있다. 따라서, CTFE 또는 CFE의 함량이 원소 분석에 의한 염소 함량 측정에 의해 결정될 수 있다.
- [0072] 따라서, 당업자는 본 발명의 터폴리머의 조성을 모호함 없이 필요한 정확성으로 결정할 수 있도록 하는 다양한 방법 또는 방법들의 조합을 이용할 수 있다.
- [0073] 일 구체예에 따르면, 터폴리머에서 TrFE 또는 TFE 단위에 대한 VDF 단위의 몰비는 85/15 내지 30/70, 및 바람직하게는 75/25 내지 40/60의 값을 갖는다.
- [0074] 일 구체예에 따르면, CFE, HFP 또는 CTFE 모노머로부터 유도된 단위의 비율은 터폴리머의 모든 단위에 대해 1 내지 15 mol%, 더욱 바람직하게는 1 내지 12 mol%이다.
- [0075] 일 구체예에 따르면, 플루오르화 코폴리머 또는 터폴리머는 0.1 내지 10 mol%, 바람직하게는 0.2 내지 8 mol%, 및 특히 0.5 내지 5 mol%의 라디칼 중합 동안 도입된 추가 단위를 함유할 수 있다. 이 추가 단위는 전기 활성 성질을 저하시키지 않으면서 산, 알코올, 글리시딜, 포스포네이트 유형, 예컨대 트리플루오로메타크릴산의 작용 단위를 도입하여 접착성과 같은 필름의 특징의 특별한 성질을 개선할 수 있게 한다.
- [0076] 일 구체예에 따르면, 플루오르화 코폴리머 또는 터폴리머는 작용성화될 수 있다. 즉, 폴리머 사슬을 따라 화학적 작용기를 도입하여, 예를 들어 아지드 작용기를 갖는 터폴리머로 필름의 가교를 가능하게 하거나, 예를 들어, 이미다졸리딘, 트리아졸릴, 트리아지닐, 비스우레일, 우레이도피리미딜 기와 같은 연관 작용기를 갖는 터폴리머로 전극에 대한 필름의 접착력을 향상시키기 위해, 중합 단계 후에 화학적으로 개질된다.
- [0077] 화학식 P(VDF-TrFE) 또는 P(VDF-TFE)의 코폴리머는 상기 열거된 터폴리머와 상용성이고, 터폴리머의 유리 온도와 다른 유리 온도를 갖는다. 용어 "상용성"은 2개의 폴리머의 블렌드가 단일 유리 전이 온도를 갖는 균질한 상

을 형성함을 의미하는 것으로 이해된다.

- [0078] 일 구체예에 따르면, 상기 음극 활물질 상에 증착된 플루오르화 필름이 코폴리머와 터폴리머의 블렌드로 형성되는 경우, 이들이 50:50 내지 1:99, 바람직하게는 45:55 내지 1:99, 더욱 특히 바람직하게는 40:60 내지 5:95의 중량비로 존재한다.
- [0079] 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 또한 아크릴 및/또는 메타크릴 유형의 상용성 폴리머를 포함한다. 이들은 필름을 안정화시키거나 접착을 촉진하거나 가교를 가능하게 하는 효과를 갖는다.
- [0080] 제2 양태에 따르면, 본 발명은 전술한 바와 같은 플루오르화 코폴리머(들)의 필름으로 덮인 음극 활물질의 층을 포함하는 음극의 제조 방법에 관한 것이다. 이 공정은 상기 음극 활물질의 표면 상에 플루오르화 코폴리머(들)의 필름을 증착 또는 형성하는 단계를 포함한다.
- [0081] 일 구체예에 따르면, 필름의 증착은 용매 경로를 통해 발생한다. 용매 경로 방법은 특히 Li 금속으로 제조되는 경우 애노드를 손상시키지 않는 용매 또는 용매 혼합물에 플루오르화 코폴리머 및/또는 플루오르화 터폴리머를 용해시키는 것이다. 특히, 케톤 또는 에스테르를 포함하여, 많은 용매는 화학 반응을 통해 Li 금속을 손상시킨다.
- [0082] 비닐리덴 플루오라이드 및 트리플루오로에틸렌을 기반으로 하는 코폴리머 및 터폴리머는 많은 용매에 용해된다. PVDF 호모폴리머와 달리, 이들은 쉽게 결정화되어 용액에서 극성(강유전성 또는 락세서 강유전성) 상을 제공한다. 따라서, 이들은 덴드라이트의 형성을 억제하는 침착물을 간단하고 빠르고 저렴하게 생성할 수 있게 한다.
- [0083] 본 발명에 사용되는 용매는 카보네이트, 카바메이트, 니트릴, 아미드, 설폭사이드(예컨대, 디메틸 설폭사이드), 설포란, 니트로메탄, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 1,3-디메틸-3,4,5,6-테트라하이드로-2(1H)-피리미디논, 3-메틸-2-옥사졸리디논 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0084] 니트릴 중에서는, 예를 들어, 아세토니트릴, 피루보니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 디메틸아미노프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 피발로니트릴, 이소발레로니트릴, 글루타로니트릴, 메톡시글루타로니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 3-메틸글루타로니트릴, 아디포니트릴, 말로노니트릴, 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.
- [0085] 카보네이트 중에서는, 예를 들어, 사이클릭 카보네이트, 예컨대, 이를테면 에틸렌 카보네이트(EC)(CAS: 96-49-1), 프로필렌 카보네이트(PC)(CAS: 108-32-7), 부틸렌 카보네이트(BC)(CAS: 4437-85-8), 디메틸 카보네이트(DMC)(CAS: 616-38-6), 디에틸 카보네이트(DEC)(CAS: 105-58-8), 메틸 에틸 카보네이트(EMC)(CAS: 623-53-0), 디페닐 카보네이트(CAS 102-09-0), 메틸페닐 카보네이트(CAS: 13509-27-8), 디프로필 카보네이트(DPC)(CAS: 623-96-1), 메틸 프로필 카보네이트(MPC)(CAS: 1333-41-1), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 비닐렌 카보네이트(VC)(CAS: 872-36-6), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)(CAS: 114435-02-8), 트리플루오로프로필렌 카보네이트(CAS: 167951-80-6) 또는 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.
- [0086] 이들 용매는 유리하게는 0 내지 100°C, 바람직하게는 10-80°C, 및 유리하게는 15-70°C의 온도 범위에 걸쳐 1 이상의 유전 상수를 갖는다. 유전체 유전율 측정은 유전율에 비례하는 커패시턴스를 측정할 수 있는 Sefelec LCR 819 LCR 미터를 사용하여 수행될 수 있다.
- [0087] 음극 활물질 상에 코폴리머 및/또는 터폴리머 및 용매(들)의 용액을 필름 형태로 증착하는 단계 후에 용매를 증발시키는 단계(필름 건조)가 수행된다. 건조 후, 일 구체예에 따르면, 상기 필름은 2 내지 14 μm, 바람직하게는 2 내지 10 마이크로미터 범위의 두께를 가지며, 한계값이 포함된다.
- [0088] 일 구체예에 따르면, 필름의 증착은 적합한 지지체 상에 플루오르화 필름을 제조하고, 이 플루오르화 필름을 음극 활물질 층으로 전사하는 것인 건조 경로를 통해 발생한다. 플루오르화 필름의 전사는 롤러 또는 라미네이션에 의한 기계적 공정에 의해 이루어지며, 이어서 100°C를 초과하지 않는 열 공급으로 압착된다.
- [0089] 일 구체예에 따르면, 용액은 반응성 이중 결합의 관점에서 이작용성 또는 다작용성인 (메트)아크릴 모노머와 같은 공동-가교제; 이작용성 또는 다작용성 1차 아민; 아지드 작용기를 갖는 이작용성 또는 다작용성 화합물; 유기 과산화물; 이작용성 또는 다작용성 알릴 화합물을 함유한다. 필름 형태로 증착한 후, 본 발명에 따른 공정은 필름을 30°C 내지 200°C, 바람직하게는 50°C 내지 180°C, 및 특히 60°C 내지 160°C에서 열적으로, 또는 복사적으로, 바람직하게는 자외선으로, 및 특히 250 내지 405 nm의 파장으로 가교시키는 단계를 포함한다. 필름을 가교시킨 후, 후자는 용액을 생성하는 데 사용될 수 있는 이러한 용매의 일부 또는 전부에 불용성이어서, 전해질

의 사용이 더 이상 필름의 용해도에 의해 제한되지 않기 때문에 가교된 필름에 특별한 이점을 제공한다.

- [0090] 본 발명의 또 다른 주제는 상기 음극, 양극 및 전해질을 포함하는, Li 이온 재충전 가능한 배터리이다.
- [0091] 실시예
- [0092] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 비제한적으로 설명한다.
- [0093] 샘플을 100℃로 가열하고 이 온도에서 3분 동안 유지하여 열 이력을 제거하였다. 이후, 프로덕트(product)를 -80℃로 냉각시킨 후, 5℃/분 내지 20℃/분의 속도로 200℃로 가열하였다.
- [0094] 실시예 1(비교)
- [0095] Li 금속 애노드, 25 μm 두께의 PP 세퍼레이터, 및 2% PVDF, 5% Ketjen Black 및 93% NMC 111(LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.32}O₂)을 함유하는 캐소드로 버튼 셀(button cell)을 조립하였다. 전해질은 EMC/EC(부피 기준으로 7/3)와의 혼합물로서 1M LiFSI였다.
- [0096] 사이클링은 300회 사이클 동안 3 내지 4.2 볼트의 충전 및 방전으로 2C에서 수행되었다.
- [0097] 실시예 2
- [0098] 부피 기준으로 3/7의 EC/EMC 혼합물에 80% VDF 및 20% TrFE의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 용액을 제조하였다. 다음으로, 건조 후 4 마이크론의 필름을 얻기에 충분한 양의 액체를 글러브박스(glovebox)의 Li 금속 호일 상에 증착시켰다. 코폴리머 용액의 상대적으로 빠른 증발을 수행하였다.
- [0099] 플루오르화 코폴리머로 처리된 Li 애노드, 25 μm 두께의 PP 세퍼레이터, 및 2% PVDF, 5% Ketjen Black 및 93% NMC 111(LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.32}O₂)을 함유하는 캐소드로 버튼 셀을 조립하였다. 전해질은 EMC/EC(부피 기준으로 7/3)와의 혼합물로서 1M LiFSI였다.
- [0100] 사이클링은 300회 사이클 동안 3 내지 4.2 볼트의 충전 및 방전으로 2C에서 수행되었다.
- [0101] 실시예 3
- [0102] 두 개의 버튼 셀을 글러브박스에서 분해하고, Li 애노드를 주사 전자 현미경(SEM)으로 조사하였다. 실시예 2의 플루오르화 코폴리머로 처리된 애노드는 덴드라이트의 매우 적은 시작을 갖고, 그 크기가 50 nm 미만이고, 표면 밀도가 낮았다.
- [0103] 비교 실시예 1의 미처리 애노드는 표면 밀도가 훨씬 더 높고, 길이가 수 nm내지 약 1 마이크론인 덴드라이트를 가졌다.
- [0104] 실시예 4
- [0105] 디메톡시에탄 중의 P(VDF-TrFE-CTFE) 터폴리머의 용액을 제조하였다. VDF 단위 대 TrFE 단위의 몰비는 67%이고 CTFE의 몰 비율은 8%였다. 다음으로, 건조 후 4 마이크론의 필름을 얻기에 충분한 양의 액체를 글러브박스의 Li 금속 호일 상에 증착시켰다. 코폴리머 용액의 비교적 빠른 증발을 수행하였다.
- [0106] 플루오르화 터폴리머로 처리된 Li 애노드, 25 μm 두께의 PP 세퍼레이터, 및 2% PVDF, 5% Ketjen Black 및 93% NMC 111(LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.32}O₂)을 함유하는 캐소드로 버튼 셀을 조립하였다. 전해질은 EMC/EC(부피 기준으로 7/3)와의 혼합물로서 1M LiFSI였다.
- [0107] 사이클링은 100회 사이클 동안 3 내지 4.2 볼트의 충전 및 방전으로 2C에서 수행되었다.
- [0108] 실시예 5
- [0109] 실시예 4의 버튼 셀을 글러브박스에서 분해하고, Li 애노드를 주사 전자 현미경(SEM)으로 조사하였다. 실시예 4의 플루오르화 터폴리머로 처리된 애노드는 덴드라이트의 매우 적은 시작을 갖고, 그 크기가 12-13 nm 미만이고, 표면 밀도가 매우 낮았다. 조사는 터폴리머가 실시예 2의 코폴리머보다 더 효과적임을 나타낸다는 것을 보여준다.
- [0110] 실시예 6
- [0111] 1,3-디옥솔란 중의 80% VDF 및 20% TrFE의 몰 조성을 갖는 P(VDF-TrFE) 코폴리머의 용액을 제조하였다. 이후, 그것을 유리 지지체 상에 증착하고, 용매를 제거하는 데 필요한 시간 동안 건조되게 둔 후, 플루오르화 코폴리

며 필름을 분리시키고, 글러브박스에서 Li 금속 스트립에 기계적으로 적용하였다. 60°C의 온도에서 1 MPa의 압력을 어셈블리에 적용하고, 조작 가능한 플루오르화 필름-Li 애노드 복합체를 얻었다. 플루오르화 코폴리머로 처리된 Li 애노드, 25 μm 두께의 PP 세퍼레이터, 및 2% PVDF, 5% Ketjen Black 및 93% NMC 111($\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.32}\text{O}_2$)을 함유하는 캐소드로 버튼 셀을 조립하였다. 전해질은 EMC/EC(부피 기준으로 7/3)와의 혼합물로서 1M LiFSI였다. 사이클링은 100회 사이클 동안 3 내지 4.2 볼트의 충전 및 방전으로 2C에서 수행되었다.

[0112] 버튼 셀을 글러브박스에서 분해하고, Li 애노드를 주사 전자 현미경(SEM)으로 조사하였다. 처리된 애노드는 텐드라이트의 매우 적은 시작을 갖고, 그 크기가 50 미만이고, 낮은 표면 밀도를 가졌다.