



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0121284
(43) 공개일자 2017년11월01일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/136</i> (2010.01) <i>H01M 4/1391</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/1397</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/131</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2017-7027880</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2016년03월03일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2017년09월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/FR2016/050481</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2016/139426
 국제공개일자 2016년09월09일</p> <p>(30) 우선권주장
 1551763 2015년03월03일 프랑스(FR)</p> | <p>(71) 출원인
 아르끄마 프랑스
 프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 뤼 데스띠엔느
 도르브 420</p> <p>(72) 발명자
 쇼보, 제롬
 프랑스 27410 메스닐 엔 아쉬 란테페레우스 루트
 뒤 멘히르 764
 슈미트, 그레고리
 프랑스 69700 세인트-안테올-르-샤토 임파쎈 캐리
 촌 15
 비제트, 슈테판
 프랑스 27170 바르크 뤼 두 발 모니에르 8</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 남앤드남</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 개선된 전도도를 갖는 Li-이온 배터리 전극

(57) 요약

본 발명은 Li-이온 타입의 2차 리튬 배터리에서 전기 에너지를 저장하는 분야에 관한 것이다. 보다 명확하게는, 본 발명은 Li-이온 배터리용 전극 물질, 이의 제조 방법, 및 이의 Li-이온 배터리에서의 용도에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 전극 물질을 사용하여 생성된 Li-이온 배터리에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/624 (2013.01)

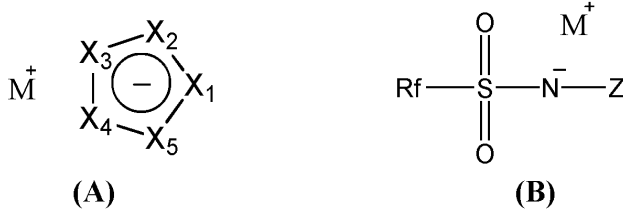
H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 복합 물질의 총 중량에 대해, 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 4 중량% 또는 1 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 2.2 중량%의 함량 범위의 적어도 하나의 전자-전도성 첨가제;
- b) Li/Li^+ 쌍에 대해 2V 초과와 전기화학 포텐셜을 갖는, 리튬을 지닌 삽입 화합물을 가역적으로 형성시킬 수 있는 전극 활성 물질로서 리튬 옥사이드, 포스페이트, 플루오로포스페이트 또는 실리케이트;
- c) 플루오르화된 폴리머 바인더;
- d) 적어도 하나의 유기 염을 포함하는, 배터리 전극 복합 물질, 바람직하게는 양극 물질로서,
- 상기 유기 염이 하기 화학식(A) 및/또는 화학식(B)를 나타내고, 상기 바인더가 고분자량을 갖고/거나 금속 기관에 접착성을 발달시킬 수 있는 작용기(들)을 지닌 플루오로폴리머임을 특징으로 하는 물질:



상기 화학식(A)에서, $-\text{Xi}-$ 는 독립적으로 $-\text{N}=$, $-\text{N}^-$, $-\text{C}(\text{R})=$, $-\text{C}^-(\text{R})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}(=\text{O})(\text{R})=$ 또는 $-\text{S}(\text{R})=$ 의 기 또는 원자를 나타내고, R은 F, CN, NO_2 , S-CN, $\text{N}=\text{C}=\text{S}$, $-\text{OC}_n\text{H}_m\text{F}_p$, $-\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_p$ 로 이루어진 군으로부터의 기를 나타내며, n, m 및 p는 정수이고, 상기 화학식(B)에서, R_f 는 F, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}_2$, C_2F_5 , C_3F_6 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_3$, C_4F_9 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_5$, C_5F_{11} , $\text{C}_3\text{F}_5\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_4\text{OCF}_3$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2\text{OCF}_3$ 또는 CF_2OCF_3 를 나타내고, Z는 F, CN, SO_2R_f , CO_2R_f 또는 COR_f 로부터 선택된 전자-끌리는 기를 나타내고, M^+ 는 리튬, 나트륨, 3차 암모늄 또는 이미다졸륨 양이온을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 화학식(A)의 화합물이 이미다졸레이트, 바람직하게는 리튬 이미다졸레이트임을 특징으로 하는 물질.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 유기 염(들)이 물질의 총 중량에 대해, 0.01 내지 10 중량% 및 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%를 나타냄을 특징으로 하는 물질,

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 고분자량의 플루오로폴리머, 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 및 클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머, 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)로부터 선택된 매우 고분자량의 플루오로폴리머임을 특징으로 하는 물질.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 표준 ASTM D3825에 따라 100 s^{-1} 의 전단 하에 232°C 에서 측정되는 경우, 2000 Pa.s 또는 그 초과와 용융 점도(melt viscosity)를 갖는 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 또는 PVDF임을 특징으로 하는 물질.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더가 카복실산, 카복실산 무수물, 카복실산 에스테르, 에폭시 기(예컨대 글리시딜), 아미드 기, 알코올 기, 카보닐 기, 머캡토 기, 설파이드, 옥사졸린 기 및 페놀 기의 작용기들 중 적어도 하나를 지닌 PVDF임을 특징으로 하는 물질.

청구항 7

제6항에 있어서, 카복실산 작용기가 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택됨을 특징으로 하는 물질.

청구항 8

제5항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, PVDF가 비닐리덴 플루오라이드 (VDF) 호모폴리머, 또는 VDF가 적어도 50 mol%를 나타내는, VDF와 적어도 하나의 다른 코모노머와의 코폴리머에 상응하고, 상기 코모노머는 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 (CTFE), 1,2-디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌 (TFE), 헥사플루오로프로필렌 (HFP), 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 예컨대 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르 (PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르 (PEVE) 또는 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르 (PPVE), 퍼플루오로(1,3-디옥솔), 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) (PDD), 화학식 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ 의 생성물(여기서, X는 SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN 또는 CH_2OPO_3H 임), 화학식 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ 의 생성물, 화학식 $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4 또는 5임)의 생성물, 화학식 $R1CH_2OCF=CF_2$ (여기서 R1은 수소 또는 $F(CF_2)_z$ 이고, z는 1, 2, 3 또는 4의 값을 가짐)의 생성물, 화학식 $R3OCF=CH_2$ (여기서 R3는 $F(CF_2)_z$ 이고, z는 1, 2, 3 또는 4의 값을 가짐)의 생성물, 또는 또한 퍼플루오로부틸에틸렌 (PFBE), 플루오르화된 에틸렌 프로필렌 (FEP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234yf, E-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zeE, Z-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zeZ, 1,1,2,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234yc, 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234ye, 1,1,1,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zc, 및 클로로테트라플루오로프로펜 또는 HCF0-1224로부터 선택됨을 특징으로 하는 물질.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 전자-전도성 첨가제가 탄소의 상이한 동소체 형태 또는 전도성 유기 폴리머로부터 선택됨을 특징으로 하는 물질.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 물질을 제조하는 방법으로서,

i) 적어도,

- 화학식(A) 및/또는 (B)의 하나 이상의 유기 염;
- 전자-전도성 첨가제;
- 제4항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 폴리머 바인더;
- 하나 이상의 휘발성 용매;
- 리튬 옥사이드, 포스페이트, 플루오로포스페이트 또는 실리케이트로부터 선택된 전극 활성 물질을 포함하는 현탁액을 제조하는 단계, 및

ii) 단계(i)에서 제조된 현탁액으로부터 출발하여 필름을 제조하는 단계를 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 휘발성 용매(들)이 유기 용매 및 물이거나 이들로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 유기 용매가 N-메틸피롤리돈 또는 디메틸 설펍사이드로부터 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 물질을 포함하는 Li-이온 배터리.

청구항 14

전극 복합 물질의 제조시 이온-전도성 첨가제로서의, 화학식(A) 및/또는 (B)의 적어도 하나의 염의 용도.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 일반적으로 Li-이온 타입의 리튬 축전지(storage battery)의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 Li-이온 배터리 전극 물질, 이의 제조 방법 및 이의 Li-이온 배터리에서의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 다른 요지는 이러한 전극 물질을 포함함으로써 제조된 Li-이온 배터리이다.

배경 기술

[0002] Li-이온 축전지 또는 리튬 배터리의 기본적인 전지는 일반적으로 리튬 금속으로 제조되거나 탄소를 기반으로 한 애노드(anode)(방전시에), 및 일반적으로 금속 옥사이드 타입의 리튬 삽입 화합물, 예컨대 LiMn_2O_4 , LiCoO_2 또는 LiNiO_2 로 제조된 캐소드(cathode)(유사하게, 방전시에)를 포함하며, 이들 사이에 리튬 이온을 전도하는 전해질이 삽입된다.

[0003] 캐소드 또는 애노드는 일반적으로 리튬에 대해 전기화학 활성을 나타내기 때문에 활성인, 하나 이상의 "활성" 물질, 바인더로서 작용하고, 일반적으로 작용성화된 또는 비작용성화된 플루오로폴리머, 예컨대 폴리비닐리덴 플루오라이드, 또는 카복시메틸셀룰로즈 타입의 수계 폴리머 또는 스티렌/부타디엔 라텍스인 하나 이상의 폴리머, 및 일반적으로 탄소의 동소체 형태인 하나 이상의 전자-전도성 첨가제로 이루어진 복합 물질이 증착되어 있는 적어도 하나의 집전체를 포함한다.

[0004] 음극에서 통상적인 활성 물질은 일반적으로 리튬 금속, 그래파이트, 규소/탄소 복합물, 규소, CF_x 타입의 플루오로그라파이트(여기서, x는 0 내지 1임), 및 $\text{LiTi}_5\text{O}_{12}$ 타입의 티타네이트이다.

[0005] 양극에서 통상적인 활성 물질은 일반적으로 LiMO_2 타입의, LiMPO_4 타입의, $\text{Li}_2\text{MPO}_3\text{F}$ 타입의, Li_2MSiO_4 타입의, LiMn_2O_4 타입의 또는 S_8 타입의 물질이며, 여기서 M은 Co, Ni, Mn, Fe 또는 이들의 조합이다.

[0006] 최근, 전극 코어로의 전해질의 침투성을 향상시킬 수 있게 하는 첨가제가 사용되었다. 고에너지 배터리, 다시 말해 보다 높은 전기 저장 용량을 갖는 배터리에 대한 수요 증가의 결과로서, 전극의 두께가 증가하고 있으며, 이에 따라 전해질의 침투성이 배터리의 전체 저항에서 중요하게 되고 있다. 이러한 침투성을 개선시킬 목적으로, 문헌 W02005/011044는 금속 옥사이드의 "무기" 충전제, 예컨대 Al_2O_3 및 SiO_2 를 첨가하는 것을 기술하고 있다. 이들 무기 충전제는 전극을 제조하기 위한 통상적인 공정 동안에 첨가된다. 이러한 통상적인 공정은 용매 또는 용매들, 예컨대, 이를 테면, N-메틸피롤리돈, 아세톤, 물 또는 에틸렌 카보네이트의 혼합물 중에 여러 구성성분들을 혼합하는 것으로 이루어진다:

[0007] 1. 복합 물질의 총 중량에 대해, 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 4 중량% 또는 1 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 2.2 중량%의 함량 범위의 적어도 하나의 전도성 첨가제;

[0008] 2. Li/Li^+ 쌍에 대해 2V 초과와 전기화학 포텐셜을 갖는, 리튬을 지닌 삽입 화합물을 가역적으로 형성시킬 수 있는 전극 활성 물질로서 리튬 옥사이드, 포스페이트, 플루오로포스페이트 또는 실리케이트;

[0009] 3. 폴리머 바인더.

[0010] 얻어진 잉크는 이후 집전체 상으로 코팅되고, 용매 또는 용매들은 30 내지 200°C 범위로 가열함으로써 증발된다.

[0011] 이들 무기 충전제의 결점은 이들이 전극 내 활성 물질의 양을 감소시키고, 이에 따라 배터리의 용량을 감소시킨

다는 점이지만, 또한 이들 충전제 만이 전해질의 거시적 확산을 향상시키는 것을 가능하게 한다.

[0012] 사실, 전극에서, 배터리 성능을 제한하는 것은 활성 물질/전해질 인터페이스의 충전 저항이다. 이 저항은 거시적 무기 충전제의 첨가에 의해서는 향상될 수 없는 미시적 효과이다.

[0013] 본 출원인은 활성 물질의 표면에서 유리한 상호작용을 갖도록 선택된 유기 음이온으로 이루어진 염의 첨가가 전극의 이온 전도도를 증가시킬 수 있게 함을 발견하였다.

[0014] 또한, 폴리머 바인더의 특정 선택에 의해 금속 상의 전극의 응집 및 접착 성질이 향상됨을 발견하였다.

발명의 내용

[0015] 발명의 요약

[0016] 본 발명은 캐소드에서 낮은 함량으로 우수한 응집 및 접착 성질을 보장할 수 있는 고성능 플루오로폴리머 바인더 및 전극의 이온 전도도를 향상시키는 특정 유기 염의 동시 존재에 의해 특징되는 전극 조성물에 관한 것이다.

[0017] 본 발명은 먼저 Li-이온 축전지의 전극 포물레이션(formulation)에, 바람직하게는 캐소드 포물레이션에 이온 전도도 첨가제로서 유기 염의 용도에 관한 것이다. 또한, 이들 염은 Na-이온 배터리의 전극 포물레이션에 사용될 수 있다.

[0018] 본 발명의 또 다른 요지는 상기 포물레이션의 배터리 전극으로서의 용도이다.

[0019] 이온-전도성 첨가제는 상기 기술된 전극을 제조하기 위한 공정의 조건을 견뎌낼 수 있어야 한다. 예를 들어, 최근 대다수의 전해질에 사용되는 리튬 염인 LiPF_6 는, 온도 불안정성 및 친핵성 용매에 대한 불안정성으로 인해 이온 전도도 첨가제로서 사용될 수 없다.

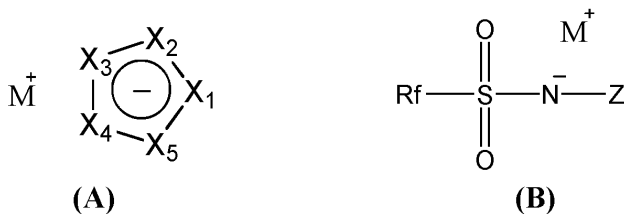
[0020] 본 발명은 또한

[0021] a) 복합 물질의 총 중량에 대해, 1 내지 5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 4 중량% 또는 1 내지 2.5 중량%, 바람직하게는 1.5 내지 2.2 중량%의 함량 범위의 적어도 하나의 전자-전도성 첨가제;

[0022] b) Li/Li^+ 쌍에 대해 2V 초과와 전기화학 포텐셜을 갖는, 리튬을 지닌 삽입 화합물을 가역적으로 형성시킬 수 있는 전극 활성 물질로서 리튬 옥사이드, 포스페이트, 플루오로포스페이트 또는 실리케이트;

[0023] c) 폴리머 바인더;

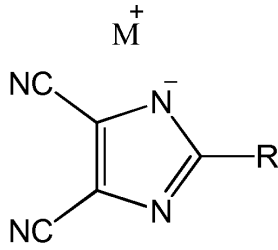
[0024] d) 하기 화학식(A) 및/또는 (B) 중 적어도 하나의 유기 염



[0025]

[0026] 을 포함하는, Li-이온 배터리 전극 복합 물질, 바람직하게는 양극 물질에 관한 것이다.

[0027] 화학식(A)에서, $-\text{Xi}-$ 는 독립적으로 $-\text{N}=$, $-\text{N}^-$, $-\text{C}(\text{R})=$, $-\text{C}^-(\text{R})-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}(=\text{O})(\text{R})=$ 또는 $-\text{S}(\text{R})=$ 의 기 또는 원자를 나타내고, R은 F, CN, NO_2 , S-CN , N=C=S , $-\text{OC}_n\text{H}_m\text{F}_p$, $-\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_p$ 로부터 선택된 기를 나타내며, n, m 및 p는 정수이다. 특히 바람직한 화학식(A)의 화합물은 하기에 표현된 이미다졸레이트 및 유리하게는 리튬 이미다졸레이트이다:



[0028]

[0029]

상기 식에서, R은 F 또는 $-C_nH_mF_p$ 를 나타낸다. 이들 리튬 염은 이들의 물에 대한 불감성(insensitivity)으로 인해 특히 유리한데, 이는 전극을 제조하기 위한 공정에서 단순화된 사용을 가능하게 한다.

[0030]

화학식(B)에서, R_f 는 F, CF_3 , CHF_2 , CH_2F , C_2HF_4 , $C_2H_2F_4$, $C_2H_3F_2$, C_2F_5 , C_3F_6 , $C_3H_2F_5$, $C_3H_4F_3$, C_4F_9 , $C_4H_2F_7$, $C_4H_4F_5$, C_5F_{11} , $C_3F_5OCF_3$, $C_2F_4OCF_3$, $C_2H_2F_2OCF_3$ 또는 CF_2OCF_3 을 나타내고, Z는 F, CN, SO_2R_f , CO_2R_f 또는 COR_f 로부터 선택된 전자-끄는 기를 나타낸다.

[0031]

상기 일반식에서, M^+ 는 리튬 양이온, 나트륨 양이온, 3차 암모늄 또는 이미다졸륨을 나타낸다. 바람직하게는, M^+ 는 리튬 양이온 또는 나트륨 양이온을 나타낸다.

[0032]

바람직하게는, 구성성분(d)은 물질의 총 중량에 대해 0.01 내지 10 중량% 및 유리하게는 0.05 내지 5 중량%에서 달라질 수 있다,

[0033]

전자-전도성 첨가제는 바람직하게는 탄소의 상이한 동소체 형태 또는 전도성 유기 폴리머로부터 선택된다.

[0034]

특정적으로, 폴리머 바인더는 고분자량을 갖고/거나 전극을 구성하는 물질의 금속 기판에 대해 접착성 및 우수한 응집성을 발달시킬 수 있는 작용기(들)을 지닌 플루오로폴리머 바인더로부터 선택된다.

[0035]

일 구체예에 따르면, 상기 바인더는 고분자량의 플루오로폴리머, 바람직하게는 매우 고분자량의 플루오로폴리머이다. 플루오로폴리머는 비닐리덴 플루오라이드 및 클로로트리플루오로에틸렌 코폴리머, 및 폴리(비닐리덴 플루오라이드)로부터 선택된다.

[0036]

그 중에서, 100 s^{-1} 의 전단 하에, 232°C 에서 $2000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ 또는 그 초과인 용융 점도(melt viscosity)를 갖는 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 또는 PVDF가 바람직하다. 점도는 표준 ASTM D3825에 따라, 모세관 레오미터(capillary rheometer) 또는 평행판 레오미터(parallel-plate rheometer)를 사용하여 100 s^{-1} 의 전단 구배로 232°C 에서 측정된다. 두 방법은 유사한 결과를 제공한다.

[0037]

여기서 사용되는 용어 "PVDF"는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 호모폴리머, 또는 VDF가 적어도 50 mol%를 나타내는, VDF와 적어도 하나의 다른 코모노머의 코폴리머를 포함한다. VDF와 중합될 수 있는 코모노머는 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 1,2-디플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 퍼플루오로(알킬 비닐) 에테르, 예컨대 퍼플루오로(메틸 비닐) 에테르(PMVE), 퍼플루오로(에틸 비닐) 에테르(PEVE) 또는 퍼플루오로(프로필 비닐) 에테르(PPVE), 퍼플루오로(1,3-디옥솔), 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD), 화학식 $CF_2=CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ 의 생성물(여기서, X는 SO_2F , CO_2H , CH_2OH , CH_2OCN 또는 CH_2OPO_3H 임), 화학식 $CF_2=CFOCF_2CF_2SO_2F$ 의 생성물, 화학식 $F(CF_2)_nCH_2OCF=CF_2$ (여기서, n은 1, 2, 3, 4 또는 5임)의 생성물, 화학식 $R1CH_2OCF=CF_2$ (여기서 R1은 수소 또는 $F(CF_2)_z$ 이고, z는 1, 2, 3 또는 4의 값을 가짐)의 생성물, 화학식 $R3OCF=CH_2$ (여기서 R3는 $F(CF_2)_z$ 이고, z는 1, 2, 3 또는 4의 값을 가짐)의 생성물, 또는 또한 퍼플루오로부틸에틸렌(PFBE), 플루오르화된 에틸렌 프로필렌(FEP), 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234yf, E-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zeE, Z-1,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zeZ, 1,1,2,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234yc, 1,2,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234ye, 1,1,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 HFO-1234zc, 및 클로로테트라플루오로프로펜 또는 HCFO-1224로부터 선택된다.

[0038]

일 구체예에 따르면, 코폴리머는 터폴리머(terpolymer)이다.

[0039]

또 다른 구체예에 따르면, 상기 바인더는 전극을 구성하는 물질의 금속 기판에 접착성 및 우수한 응집성을 발달

시킬 수 있는 작용기(들)을 지닌 플루오로폴리머이다. 이는 추가로 하기 작용기 중 적어도 하나를 지닌 단위를 포함하는, VDF를 기반으로 한(적어도 50 mol%의 VDF 함유하는) 폴리머일 수 있다: 카복실산, 카복실산 무수물, 카복실산 에스테르, 에폭시 기(예컨대 글리시딜), 아마이드 기, 알코올 기, 카보닐 기, 머캡토 기, 설파이드, 옥사졸린 기 및 페놀기. 작용기는, 플루오로폴리머가 당업자들에게 널리 공지되어 있는 기술에 따라, 상기 작용기들 중 적어도 하나를 지닌 화합물과 그래프팅하거나 공중합할 수 있는 화학 반응에 의해 플루오로폴리머 상에 도입된다.

[0040] 일 구체예에 따르면, 카복실산 작용기는 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 (메트)아크릴산 타입의 친수성 기이다.

[0041] 일 구체예에 따르면, 카복실산 작용기를 지닌 단위는 추가로 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택된 헤테로원자를 포함한다.

[0042] 플루오로폴리머가 작용성화되는 경우, 금속으로의 바인더의 접착을 보장하는 작용기의 함량은 적어도 0.05 mol% 및 바람직하게는 적어도 0.15 mol%이다.

[0043] 전극의 금속 지지체는 일반적으로 캐소드에 대해 알루미늄으로 제조되고, 애노드에 대해 구리로 제조된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 전극의 제조

[0045] 본 발명의 또 다른 요지는 상기 기술된 전극 복합 물질을 제조하는 공정으로서,

[0046] i) 적어도,

[0047] - 화학식(A) 및/또는 (B)의 하나 이상의 유기 염;

[0048] - 전자-전도성 첨가제;

[0049] - 본 발명에 따른 폴리머 바인더;

[0050] - 하나 이상의 휘발성 용매;

[0051] - 리튬 옥사이드, 포스페이트, 플루오로포스페이트 또는 실리케이트로부터 선택된 전극 활성 물질을 포함하는 현탁액을 제조하는 단계, 및

[0052] ii) 단계 (i)에서 제조된 현탁액으로부터 출발하여 필름을 제조하는 단계를 포함하는 공정이다.

[0053] 현탁액은 예를 들어 회전자-정류자(rotor-stator) 또는 앵커 교반기(anchor stirrer)를 사용하는 어떠한 기계적 수단에 의한 또는 초음파에 의한 분산 및 균질화에 의해 얻어질 수 있다.

[0054] 현탁액은 순수한 상태의 또는 하나 이상의 휘발성 용매(들) 중의 용액 형태의 폴리머로부터, 순수한 상태의 또는 하나 이상의 휘발성 용매(들) 중의 현탁액 형태의 유기 염으로부터, 전자-전도성 첨가제로부터, 그리고 순수한 형태의 활성 물질로부터, 임의로 50 내지 150°C의 온도에서 건조시키는 단계 후에, 제조될 수 있다.

[0055] 바람직하게는, 휘발성 용매(들)는 유기 용매 또는 물이거나 이들로부터 선택된다. 유기 용매로서, 특히 유기 용매 N-메틸피롤리돈 (NMP) 또는 디메틸 설폭사이드 (DMSO)가 언급될 수 있다.

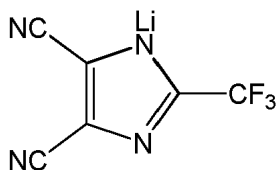
[0056] 현탁액은 단일 단계로, 2 또는 3 개의 연속 단계로 제조될 수 있다. 현탁액이 2개의 연속 단계로 제조되는 경우, 일 구체예는 제1 단계에서, 기계적 수단을 사용하여 용매, 유기 염(들), 및 임의로 폴리머 바인더 중 일부 또는 전부를 함유하는 분산액을 제조하고, 이후, 2 단계에서, 복합 물질의 나머지 구성성분들을 이러한 제1 분산액에 첨가하는 것으로 이루어진다. 이후, 제2 단계의 종료시 현탁액으로부터 필름이 얻어진다.

[0057] 현탁액이 3개의 연속 단계로 제조되는 경우, 일 구체예는 제1 단계에서, 용매 중 유기 염(들), 및 임의로 폴리머 바인더 중 일부 또는 전부를 함유하는 분산액을 제조하고, 제2 단계에서, 분말을 얻기 위해 활성 물질을 첨가하고, 용매를 제거하고, 이어서 현탁액을 얻기 위해, 용매 및 복합 물질의 나머지 구성성분을 첨가하는 것으로 이루어진다. 이후, 제3 단계의 종료시 현탁액으로부터 필름이 얻어진다.

[0058] 화학식(A) 및/또는 (B)의 유기 염의 용해는 0 내지 150°C, 바람직하게는 10 내지 100°C 범위의 온도에서 수행될 수 있다.

[0059] 추가로, 본 발명의 요지는 상기 물질을 포함하는 Li-이온 배터리이다.

[0060] 실시예 1: 본 발명에 따른 캐소드 및 캐소드의 조성물을 제조하는 공정



[0061]

[0062] 회전자-정류자를 사용하여 교반을 수행하였다. 0.0197 g의 LiTDI (상기 화학식)를 플라스크 안에 넣었다. 7.08 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)과 함께 용해를 수행하고, 용액을 10분 동안 25℃에 교반되게 두었다. 0.1974 g의 본 발명에 따른 바인더(하기 정의된 바인더로부터 선택됨)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 50℃에서 교반되게 두었다. 이후, 0.1982 g의 Super P 탄소 (Timcal[®])을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반되게 두었다. 끝으로, 4.5567 g의 LiMn₂O₄ 및 2.52 g의 NMP를 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반되게 두었다. 이후, 현탁액을 알루미늄 시트 상에 100 μm 두께를 갖는 필름의 형태로 스프레딩(spreading)하였다. 필름을 5시간 동안 130℃에서 건조시켰다.

[0063] 본 발명에 따른 플루오르화된 바인더:

[0064] 1a - Kynar[®] HSV900: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 4000 Pa.s 초과 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

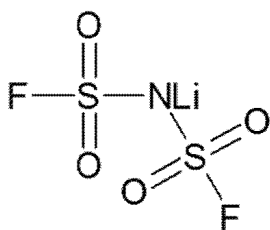
[0065] 2a - Kynar[®] HSV500: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3000 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0066] 3a - Kynarflex[®] LBG: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3300 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 VDF과 HFP의 코폴리머

[0067] 4a - Kureha[®] 7200: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과의 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Kureha에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0068] 5a - Solef[®] 5130: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과의 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Solvay에 의해 판매되는 작용성화된 PVDF

[0069] 실시예 2: 본 발명에 따른 캐소드 및 캐소드의 조성물을 제조하는 공정



[0070]

[0071] 회전자-정류자를 사용하여 교반을 수행하였다. 0.0183 g의 LiFSI (상기 화학식)를 플라스크 안에 넣었다. 6.56 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)과 함께 용해를 수행하고, 용액을 10분 동안 25℃에 교반되게 두었다. 0.1831 g의 본 발명에 따른 바인더(하기 정의된 바인더로부터 선택됨)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 50℃에서 교반되게 두었다. 이후, 0.1838 g의 Super P 탄소 (Timcal[®])을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반되게 두었다. 끝으로, 4.2257 g의 LiNi_{1/3}CoO₂(Ni, Mn 및 Co의 비율: 1/1/1) 및 2.34 g의 NMP를 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반되게 두었다. 이후, 현탁액을 알루미늄 시트 상에 100 μm 두께를 갖는 필름의 형태로 스프레딩하였다. 필름을 4시간 동안 130℃에서 건조시켰다.

[0072] 본 발명에 따른 플루오르화된 바인더:

[0073] 1a - Kynar[®] HSV900: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 4000 Pa.s 초과 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

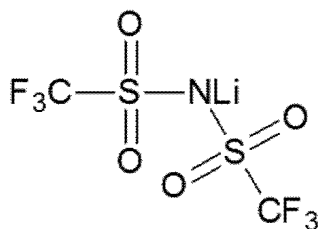
[0074] 2a - Kynar[®] HSV500: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3000 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0075] 3a - Kynarflex[®] LBG: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3300 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 VDF과 HFP의 코폴리머

[0076] 4a - Kureha[®] 7200: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Kureha에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0077] 5a - Solef[®] 5130: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Solvay에 의해 판매되는 작용성화된 PVDF

[0078] 실시예 3: 본 발명에 따른 캐소드 및 캐소드의 조성물을 제조하는 공정



[0079]

[0080] 회전자-정류자를 사용하여 교반을 수행하였다. 0.0203 g의 LiTFSI (상기 화학식)를 플라스크 안에 넣었다. 7.30 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)과 함께 용해를 수행하고, 용액을 10분 동안 25℃에 교반되게 두었다. 0.2038 g의 본 발명에 따른 바인더(하기 정의된 바인더로부터 선택됨)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 50℃에서 교반되게 두었다. 이후, 0.2046 g의 Super P 탄소 (Timcal[®])을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반되게 두었다. 끝으로, 4.7037 g의 LiNi_mCoO₂(Ni, Mn 및 Co의 비율: 5/3/2) 및 2.60 g의 NMP를 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반되게 두었다. 이후, 현탁액을 알루미늄 시트 상에 100 μm 두께를 갖는 필름의 형태로 스프레딩하였다. 필름을 4시간 동안 130℃에서 건조시켰다.

[0081] 본 발명에 따른 플루오르화된 바인더:

[0082] 1a - Kynar[®] HSV900: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 4000 Pa.s 초과 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

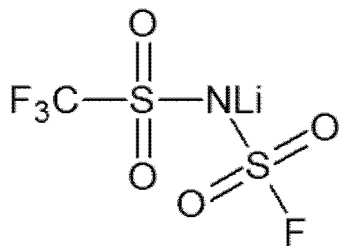
[0083] 2a - Kynar[®] HSV500: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3000 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0084] 3a - Kynarflex[®] LBG: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3300 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 VDF과 HFP의 코폴리머

[0085] 4a - Kureha[®] 7200: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Kureha에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0086] 5a - Solef[®] 5130: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Solvay에 의해 판매되는 작용성화된 PVDF

[0087] 실시예 4: 본 발명에 따른 캐소드 및 캐소드의 조성물을 제조하는 공정



[0088]

[0089] 회전자-정류자를 사용하여 교반을 수행하였다. 0.0201 g의 LiTFSI (상기 화학식)를 플라스크 안에 넣었다. 7.23 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)과 함께 용해를 수행하고, 용액을 10분 동안 25℃에 교반되게 두었다. 0.2016 g의 본 발명에 따른 바인더(하기 정의된 바인더로부터 선택됨)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 50℃에서 교반되게 두었다. 이후, 0.2025 g의 Super P 탄소 (Timcal[®])을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반되게 두었다. 끝으로, 4.6547 g의 LiCoO₂ 및 2.57 g의 NMP를 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반되게 두었다. 이후, 현탁액을 알루미늄 시트 상에 100 μm 두께를 갖는 필름의 형태로 스프레딩하였다. 필름을 4시간 동안 130℃에서 건조시켰다.

[0090] 본 발명에 따른 플루오르화된 바인더:

[0091] 1a - Kynar[®] HSV900: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 4000 Pa.s 초과 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

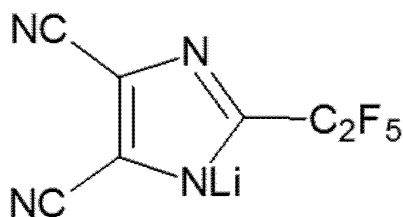
[0092] 2a - Kynar[®] HSV500: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3000 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0093] 3a - Kynarflex[®] LBG: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3300 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 VDF과 HFP의 코폴리머

[0094] 4a - Kureha[®] 7200: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과의 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Kureha에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머

[0095] 5a - Solef[®] 5130: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과의 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Solvay에 의해 판매되는 작용성화된 PVDF

[0096] 실시예 5: 본 발명에 따른 캐소드 및 캐소드의 조성물을 제조하는 공정



[0097]

[0098] 회전자-정류자를 사용하여 교반을 수행하였다. 0.0182 g의 LiPDI (상기 화학식)를 플라스크 안에 넣었다. 6.53 g의 NMP (N-메틸피롤리돈)과 함께 용해를 수행하고, 용액을 10분 동안 25℃에 교반되게 두었다. 0.1821 g의 본 발명에 따른 바인더(하기 정의된 바인더로부터 선택됨)를 첨가하고, 혼합물을 30분 동안 50℃에서 교반되게 두었다. 이후, 0.1829 g의 Super P 탄소 (Timcal[®])을 첨가하고, 혼합물을 2시간 동안 교반되게 두었다. 끝으로, 4.2045 g의 LiFePO₄ 및 2.32 g의 NMP를 첨가하고, 혼합물을 3시간 동안 교반되게 두었다. 이후, 현탁액을 알루미늄 시트 상에 100 μm 두께를 갖는 필름의 형태로 스프레딩하였다. 필름을 4시간 동안 130℃에서 건조시켰다.

[0099] 본 발명에 따른 플루오르화된 바인더:

- [0100] 1a - Kynar[®] HSV900: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 4000 Pa.s 초과 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머
- [0101] 2a - Kynar[®] HSV500: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3000 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머
- [0102] 3a - Kynarflex[®] LBG: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 3300 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Arkema France에 의해 판매되는 VDF과 HFP의 코폴리머
- [0103] 4a - Kureha[®] 7200: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Kureha에 의해 판매되는 PVDF 호모폴리머
- [0104] 5a - Solef[®] 5130: 232℃ 및 100 s⁻¹에서 2700 초과 Pa.s의 용융 점도를 갖는, Solvay에 의해 판매되는 작용성화된 PVDF