



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2024-0110622  
(43) 공개일자 2024년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/623 (2013.01)  
H01M 4/043 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2024-7019742  
(22) 출원일자(국제) 2022년11월25일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년06월13일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/083347  
(87) 국제공개번호 WO 2023/094623  
국제공개일자 2023년06월01일  
(30) 우선권주장  
21211090.2 2021년11월29일  
유럽특허청(EPO)(EP)  
22186754.2 2022년07월25일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인  
솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.  
이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바  
르디아 20  
(72) 발명자  
밀레판티 스테파노  
이탈리아 21049 트라다테 (브이에이) 비아 엔리코  
마테이 13  
마라니 알레시오  
이탈리아 23900 레코 비콜로 포사토 2  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 15 항

**(54) 발명의 명칭 배터리 전극 및 이의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 PTFE 및 저융점 플루오로수지를 포함하는 전극 조성물, 이의 제조 방법, 및 전기화학 전지 구성요소의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/0471* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

(72) 발명자

**비소 마우리치오**

이탈리아 20162 밀라노 (엠아이) 비알레 수차니 18

**마우리 스테파노**

이탈리아 20833 주사노 비아 산 고타르도 18

**데보르틀리 로맹**

벨기에 5660 꾸뱅 튀 드 라 팔레즈 105

**고띠 페르낭**

벨기에 1780 뵘멜 튀 피 드 베뜨 38

**카담 비자이**

인도 390008 바도다라 베말리 사마 사블리 로드 나  
라얀 그린스케이프스 비 704

**싱그트 라홀**

인도 390024 구자라트 바도다라 사마 사블리 로드  
나라얀 그린스케이프스 씨703

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 바인더 조성물[바인더(B)]로서,

- a. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE); 및
- b. 용점이 220℃ 미만인 저융점 VDF계 플루오로수지[중합체(A)]

를 포함하며,

상기 중합체(A)는

- 상기 중합체(A)의 모든 반복 단위에 대해 적어도 50 몰%의, VDF로부터 유도되는 반복 단위, 및
- 적어도 하나의 공단량체(CM)로부터 유도되는 반복 단위

를 포함하고,

상기 공단량체(CM)는 친수성 (메트)아크릴 공단량체[공단량체(MA)] 및 플루오린화 공단량체[공단량체(F)]로부터 선택되고,

상기 공단량체(F)는

- (i) 테트라플루오로에틸렌(TFE);
- (ii) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);
- (iii) 화학식 CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>1</sub>의 (퍼)플루오로알킬비닐에테르(여기서, R<sub>1</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>임); 및

(iv) 헥사플루오로프로필렌(HFP)

으로 구성되는 군으로부터 선택되고,

여기서, 적어도 하나의 공단량체(F)는 중합체(A)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 0.05 몰% 내지 30.0 몰%의 양으로 중합체(A)에 존재하는 것을 특징으로 하는, 바인더(B).

**청구항 2**

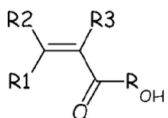
제1항에 있어서, 중합체(A)는 상기 중합체(A)의 모든 반복 단위에 대해 적어도 60 몰%, 더 바람직하게는 적어도 70 몰%의, VDF로부터 유도되는 반복 단위를 포함하는, 바인더(B).

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 중량비 PTFE/중합체(A)가 95/5 중량/중량 내지 30/70 중량/중량에 포함되는, 바인더(B).

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 공단량체(MA)는 하기 화학식에 따른 것인, 바인더(B):

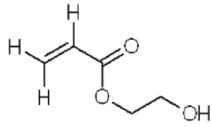


(상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R1, R2, R3은 독립적으로 수소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소 기이고, R<sub>OH</sub>는 하이드록실 기이거나, 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소 모이어티(moiety)임).

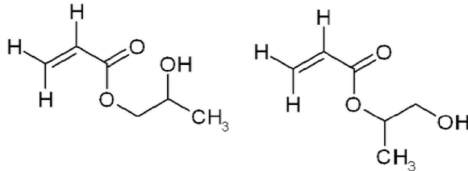
**청구항 5**

제4항에 있어서, 공단량체(MA)는,

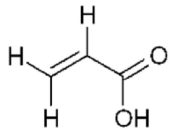
- 하기 화학식의 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA):



- 하기 화학식 중 어느 하나의 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(HPA):



- 하기 화학식의 아크릴산(AA):



및 이들의 혼합물

로 구성되는 군으로부터 선택되는, 바인더(B).

**청구항 6**

제5항에 있어서, 중합체(A)는 VDF-AA 공중합체인, 바인더(B).

**청구항 7**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(A)는 VDF-CTFE 공중합체, VDF-TFE 공중합체, VDF-HFP 공중합체 또는 VDF/TFE/PMVE 삼원공중합체로부터 선택되는, 바인더(B).

**청구항 8**

전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 전극-형성 조성물[조성물(C)]로서,

- a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);
- b) 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 바인더(B); 및
- c) 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 포함하는 것을 특징으로 하는, 조성물(C).

**청구항 9**

전기화학 전지용 전극[전극(E)]의 제조 공정으로서,

- A) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 저융점 VDF계 플루오로수지[중합체(A)]를 배합하여 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 바인더(B)를 제공하는 단계;
- B) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 용매의 부재 하에서 건식 혼합하는 단계;
- C) 단계 B)에서 수득된 분말형 건조 혼합물을 압착기(compactor)에 공급하여 자립형(self-supporting) 건조 필

름을 형성하는 단계; 및

-D) 건조 필름을 전기 전도성 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계를 포함하는, 공정.

#### 청구항 10

제9항에 있어서, 단계 B)에서, 건식 혼합은 균일한 건조 혼합물이 형성될 때까지, 예를 들어 밀(mi11), 혼합기 또는 블렌더 내에서 수행되는, 공정.

#### 청구항 11

제9항에 있어서, 단계 C)는 200℃를 초과하지 않는 온도에서, 바람직하게는 180℃ 미만의 온도에서 수행되는, 공정.

#### 청구항 12

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 공정에 의해 수득 가능한 2차 배터리를 전극(E).

#### 청구항 13

제12항에 따른 적어도 하나의 전극(E)을 포함하는, 2차 배터리와 같은, 전기화학 디바이스.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 전기화학 디바이스는

- 양극 및 음극

을 포함하는 2차 배터리이며,

여기서, 양극 및 음극 중 적어도 하나는 제12항에 따른 전극(E)인, 전기화학 디바이스.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 전기화학 디바이스는

- 양극 및 음극

을 포함하는 2차 배터리이며,

여기서, 양극은 제12항에 따른 전극(E)인, 전기화학 디바이스.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 관련 출원과의 상호 참조

[0002] 본 출원은 2021년 11월 29일에 출원된 유럽 출원 21211090.2 및 2022년 7월 15일에 출원된 유럽 출원 22186754.2에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위하여 본 명세서에 참고로 포함된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 PTFE 및 저융점 플루오로수지를 포함하는 전극 조성물, 이의 제조 방법, 및 전기화학 전지 구성요소의 제조를 위한 이의 용도에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0005] 지금까지, 리튬 2차 배터리의 전극은 주로 용매 또는 수성 매질 중에 전극 활성 물질, 첨가제 및 바인더가 분산된 슬러리를 제조하는 단계, 및 슬러리를 전극 필름을 형성하는 방식으로 가공하는 단계를 포함하는 습식 공정에 의해 제조되어 왔다.

- [0006] 건식 전극 공정은 상기 언급된 습식 공정에 필요한 시간 소모적이고 비용이 많이 드는 건조 절차를 줄이기 위해 개발되었다.
- [0007] 통상적인 건식 공정은 특정 중합체의 피브릴화 특성을 사용하여, 내장된 전도성 물질을 위한 매트릭스를 제공한다. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 같은 플루오로중합체 계열의 중합체 중 일부는 특히, 2차 배터리에서 사용되는 일반적인 전해질 용매에서, 심지어 높은 작동 또는 보관 온도에서 유기 용매를 사용하는 경우에도 불활성이고 안정적이다. 따라서, PTFE를 사용하여 제조된 전극의 안정성은 기타 다른 바인더를 사용하여 제조된 전극보다 더 높을 수 있다.
- [0008] 예를 들어, 건식 전극 제조 공정은 PTFE 바인더를 분말 형태의 활성 전극 물질과 배합하는 단계, 및 캘린더링하여 전극 필름을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 그러나, PTFE는 전극 활성 물질에 대한 접착성은 우수하지만, 집전체에 대한 접착성에는 어려움이 있다.
- [0009] 당업계에는 PTFE와 테트라플루오로에틸렌/헥사플루오로프로필렌 공중합체(FEP)를 조합하여 바인더로서 사용하여 FEP의 용점(240 내지 270°C) 이상의 용점을 갖는 재료를 달성함으로써, 집전체 및 전극 활성 물질에 대한 PTFE의 접착성을 개선하는 방법이 알려져 있다(JP2000149954A). 그러나, FEP의 용점과 동일하거나 더 높은 온도, 구체적으로는 280°C 이상까지 가열하기 위해, 전극 필름을 제공하기 위한 특수 열처리 장치가 필요하며, 이는 에너지 면에서 불리하다.
- [0010] 본 발명의 목적은 충분한 접착 강도를 확보할 수 있고 효율적인 공정에 의해 제조될 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

**발명의 내용**

- [0011] 본 출원인은 이제 특정 플루오린-함유 열가소성 물질의 첨가가, 2차 배터리용 전극용 바인더로서 사용될 때 PTFE에 대한 접착력 개선을 보장하는 데 특히 효과적이라는 것을 알아내었다.
- [0012] 따라서, 전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 바인더 조성물[바인더(B)]이 본 명세서에 제공되며, 상기 바인더(B)는
  - [0013] a. 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE); 및
  - [0014] b. 용점이 220°C 미만인 저융점 VDF계 플루오로수지[중합체(A)]
 를 포함하며,
  - [0016] 상기 중합체(A)는
    - [0017] - 상기 중합체(A)의 모든 반복 단위에 대해 적어도 50 몰%의, VDF로부터 유도되는 반복 단위, 및
    - [0018] - 적어도 하나의 공단량체(CM)로부터 유도되는 반복 단위
 를 포함하고,
    - [0020] 상기 공단량체(CM)는
      - [0021] 친수성 (메트)아크릴 공단량체[공단량체(MA)] 및 플루오린화 공단량체[공단량체(F)]로부터 선택되고,
      - [0022] 상기 공단량체(F)는
        - [0023] (i) 테트라플루오로에틸렌(TFE);
        - [0024] (ii) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE);
        - [0025] (iii) 화학식 CF<sub>2</sub>=CFOR<sub>11</sub>의 (퍼)플루오로알킬비닐에테르(여기서, R<sub>11</sub>은 C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어 -CF<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>, -C<sub>3</sub>F<sub>7</sub>임); 및
        - [0026] (iv) 헥사플루오로프로필렌(HFP)
 으로 구성되는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 한다.
  - [0028] 또 다른 양태에서, 본 발명은 전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 전극-형성 조성물[조성물(C)]

을 제공하며, 상기 조성물(C)은

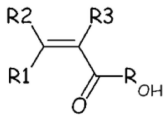
- [0029] a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);
- [0030] b) 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B); 및
- [0031] c) 선택적으로, 적어도 하나의 전도제
- [0032] 를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0033] 놀랍게도, 본 출원인은 바인더(B)의 가공성이 그것을 저온에서의 건식 공정 또는 압출에 의한 전극의 제조에 적합하게 하고, 그럼으로써 매우 효율적으로 공정으로 전극을 제공한다는 것을 알아내었다.
- [0034] 또 다른 양태에서, 따라서 본 발명은 하기 단계들을 포함하는 전기화학 전지용 전극[전극(E)]의 제조 공정을 제공한다:
- [0035] -A) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 상기에 정의된 바와 같은 저융점 VDF계 플루오로수지[중합체(A)]를 배합하여 바인더(B)를 제공하는 단계;
- [0036] -B) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 용매의 부재 하에서 건식 밀링하는 단계;
- [0037] -C) 단계 B)에서 취득된 분말형 건조 혼합물을 압착기(compactor)에 공급하여 자립형(self-supporting) 건조 필름을 형성하는 단계; 및
- [0038] -D) 건조 필름을 전기 전도성 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계.
- [0039] 또 다른 양태에서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 공정에 의해 취득 가능한 2차 배터리용 전극(E)을 제공한다.
- [0040] 추가의 양태에서, 본 발명은 상기에 정의된 바와 같은 적어도 하나의 전극(E)을 포함하는 전기화학 디바이스, 예컨대 2차 배터리 또는 커패시터에 관한 것이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 본 발명과 관련하여, 용어 "중량%(wt%)는 혼합물 내의 특정 성분의 함량을 나타내며, 그 성분의 중량과 혼합물의 총 중량 사이의 비로 계산된다. 중합체/공중합체 내의 특정 단량체로부터 유도되는 반복 단위를 언급할 때, 중량%(wt%)는 중합체/공중합체의 총 중량에 대한 해당 단량체의 반복 단위의 중량 사이의 비를 나타낸다. 액체 조성물의 총 고형물 함량을 언급할 때, 중량%(wt%)는 액체 내 모든 비휘발성 성분들의 중량 사이의 비를 나타낸다.
- [0042] 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "접촉한다" 및 "접촉"은 2개의 층이 접촉 표면을 통해 서로 영구적으로 부착됨을 나타낸다.
- [0043] 본 명세서에서, 용어 "전기화학 디바이스"는, 양극, 음극 및 액체 전해질을 포함하며, 단층 또는 다층 세퍼레이터가 상기 전극들 중 하나의 적어도 한쪽 표면에 접촉되어 있는 전기화학 전지/조립체를 나타내고자 한다. 적합한 전기화학 디바이스의 비제한적인 예에는 특히, 2차 배터리, 특히 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 2차 배터리, 예컨대 리튬 이온 배터리, 납-산 배터리, 및 커패시터, 특히 리튬 이온-기반 커패시터 및 전기 이중층 커패시터(수퍼커패시터)가 포함된다. 전기화학 전지의 비제한적인 예에는, 특히 배터리, 바람직하게는 2차 배터리, 및 전기 이중층 커패시터가 포함된다.
- [0044] 본 발명의 목적상, "2차 배터리"는 재충전가능 배터리를 나타내고자 한다. 2차 배터리의 비제한적인 예에는, 특히 알칼리 또는 알칼리-토류 2차 배터리가 포함된다.
- [0045] 본 발명과 관련하여, 용어 "PTFE"는 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 중합으로부터 취득된 중합체를 나타낸다.
- [0046] 그러나, PTFE 중합체는 또한 소량의 하나 이상의 공단량체, 예컨대 제한 없이, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르), 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르), 퍼플루오로-(2,2-디메틸-1,3-디옥솔) 등을 포함할 수 있되, 단, 후자는 테트라플루오로에틸렌 단일중합체의 고유한 특성, 예컨대 열안정성 및 화학적 안정성에 크게 불리한 영향을 주지 않아야 함이 이해된다. 바람직하게는, 그러한 공단량체의 양은 약 3 몰%를 초과하지 않으며, 더 바람직하게는 약 1 몰% 미만이며; 0.5 몰% 미만의 공단량체 함량이 특히 바람직하다. 전체 공단량체

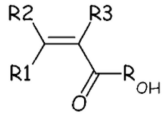
함량이 0.5 몰% 초과인 경우에, 퍼플루오로(알킬 비닐에테르) 공단량체의 양은 약 0.5 몰% 미만인 것이 바람직하다. PTFE 단일중합체가 가장 바람직하다.

- [0047] 본 발명의 바인더(B)의 제조에 사용하기에 적합한 PTFE는 분말 형태 또는 라텍스 형태일 수 있다.
- [0048] 분말 형태의 PTFE는 극저온 응고(cryogenic coagulation)에 의해 또는 전해질의 첨가에 의한 전해 응고에 의해 PTFE 격자(lattice)를 응고시킴으로써 수득될 수 있다. 예를 들어, US 6790932를 참조한다. 전해질의 바람직한 예는 다음과 같다:
- [0049] - 응고 용기(coagulation vessel) 내 물의 양에 따라 계산된 2 g/l 농도의 황산알루미늄( $Al_2(SO_4)_3$ )
- [0050] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 8 g/l 농도의 탄산암모늄( $(NH_4)_2CO_3$ ), 또는
- [0051] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 65%의 25 ml 용액인 질산( $HNO_3$ ).
- [0052] 대안적으로, PTFE의 분말은 상기에 언급된 전해질을 사용한 응고에 의해 겔 형태의 PTFE 격자로부터 수득될 수 있다. 겔은 특히 US 6790932 및 US 6780966에 따라 수득될 수 있다.
- [0053] 응고가 일어난 후에, 중합체를 실온에서 탈염수로 세척한다. 응고 및 세척 후, 여기서 수득된 PTFE 분말을 이어서 건조시킨다.
- [0054] PTFE 격자는 일반적으로 분산 또는 유화 중합에 의해 수득된다.
- [0055] 분말 형태의 PTFE는 일반적으로 입자 크기가 1 내지 1600 마이크로미터, 바람직하게는 100 내지 800 마이크로미터, 더 바람직하게는 400 내지 700 마이크로미터이다.
- [0056] 입자 크기는 누적 백분율이 50%에 도달할 때의 상응하는 입자 크기인 D50으로 표현될 수 있다. D50은 중앙값 입자 직경 또는 중앙값 입자 크기라고도 지칭된다. 예를 들어, D50 = 5  $\mu m$ 인 분말 샘플의 경우, 입자의 50%는 5  $\mu m$ 보다 크고 50% 입자는 5  $\mu m$ 보다 작다는 것을 의미한다.
- [0057] 본 명세서에서, 용어 "플루오로수지"는 중합체 사슬의 반복 단위를 구성하는 탄소 원자에 결합된 적어도 하나의 수소 원자가 플루오린 원자, 또는 플루오린 원자를 갖는 유기 기로 치환된 수지를 나타내고자 한다.
- [0058] 중합체(A)는 바람직하게는 반결정질 플루오로수지이다.
- [0059] 본 명세서에서, 용어 "반결정질"은 ASTM D 3418에 따라 시차 주사 열량측정법(DSC)에 의해 10°C/분의 가열 속도로 측정될 때 용해열이 1 J/g 초과, 더 바람직하게는 적어도 8 J/g인 중합체(A)를 나타내고자 한다.
- [0060] 중합체(A)는 상기 중합체(A)의 모든 반복 단위에 대해 적어도 50 몰%, 바람직하게는 적어도 60 몰%, 더 바람직하게는 적어도 70 몰%의, VDF로부터 유도되는 반복 단위를 포함한다.
- [0061] 중합체(A)는 적어도 하나의 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있으며, 여기서 공단량체(MA)는 바람직하게는 하기 화학식의 화합물이다:



- [0062] (상기 식에서, 서로 동일하거나 상이한 각각의 R1, R2, R3은 독립적으로 수소 원자 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 탄화수소 기이고, R<sub>OH</sub>는 하이드록실 기이거나, 적어도 하나의 하이드록실 기를 포함하는 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 탄화수소 모이어티(moiety)임).
- [0064] 용어 "적어도 하나의 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)"는 중합체(A)가 상기 기재된 바와 같은 하나 또는 하나 초과인 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있음을 의미하는 것으로 이해된다. 본 명세서의 나머지 부분에서, "친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)" 및 "공단량체(MA)"라는 표현은, 본 발명의 목적상, 복수형 및 단수형 둘 다, 즉 하나 또는 하나 초과인 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA) 둘 다를 나타내는 것으로 이해된다.

[0065] 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)는 바람직하게는 하기 화학식에 따른다:



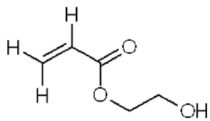
[0066]

[0067] (상기 식에서, 각각의 R1, R2, R<sub>OH</sub>는 상기에 정의된 바와 같은 의미를 가지며, R3은 수소이고; 더 바람직하게는, 각각의 R1, R2, R3은 수소이면서, R<sub>OH</sub>는 상세히 상기 설명된 바와 동일한 의미를 가짐).

[0068] 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)의 비제한적인 예는 특히 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메트)아크릴레이트, 하이드록시에틸헥실(메트)아크릴레이트이다.

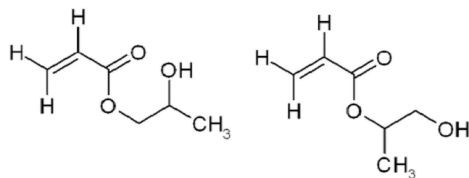
[0069] 공단량체(MA)는 더 바람직하게는,

[0070] - 하기 화학식의 하이드록시에틸아크릴레이트(HEA):



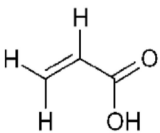
[0071]

[0072] - 하기 화학식 중 어느 하나의 2-하이드록시프로필 아크릴레이트(HPA):



[0073]

[0074] - 하기 화학식의 아크릴산(AA):



[0075]

[0076] - 및 이들의 혼합물

[0077] 로 구성되는 군으로부터 선택된다.

[0078] 더 바람직하게는, 공단량체(MA)는 AA 및/또는 HEA이며, 훨씬 더 바람직하게는 AA이다.

[0079] 중합체(A) 내 공단량체 반복 단위의 양을 결정하는 것은 임의의 적합한 방법, 예컨대 NMR 방법에 의해 수행될 수 있다. 단량체(MA)와 관련하여, 예를 들어 아크릴산 함량의 결정에 매우 적합한 산-염기 적정 방법, 측쇄에 지방족 수소를 포함하는 (MA) 공단량체(예를 들어, HPA, HEA)의 정량화에 적합한 NMR 방법, 중합체(A)의 제조 동안 총 공급된 (MA) 공단량체와 미반응 잔류 (MA) 공단량체에 기초한 중량 균형(weight balance), 및 IR 방법이 특히 언급될 수 있다.

[0080] 적어도 하나의 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)가 존재하는 경우, 중합체(A)는 통상적으로 중합체(A)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 0.05 내지 10.0 몰%를 포함한다.

[0081] 적어도 하나의 친수성 (메트)아크릴 공단량체(MA)를 포함하는 중합체(A)는 WO 2008/129041에 따라 제조될 수 있다.

[0082] 중합체(A)는, VDF 및 공단량체(MA)와 상이한 적어도 하나의 [공단량체(F)]로부터 유도되는 반복 단위를 포함할 수 있으며, 공단량체(F)는

[0083] (i) 테트라플루오로에틸렌(TFE);

[0084] (ii) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub> 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)

및 1,2-디클로로-1,2-디플루오로에틸렌;

- [0085] (iii) 화학식  $CF_2=CFOR_{f1}$ 의 (퍼)플루오로알킬비닐에테르(여기서,  $R_{f1}$ 은  $C_1-C_6$  플루오로- 또는 퍼플루오로알킬 기, 예를 들어  $-CF_3$ ,  $-C_2F_5$ ,  $-C_3F_7$ 임); 및
- [0086] (iv) 헥사플루오로프로필렌(HFP)
- [0087] 으로 구성되는 군으로부터 선택된다.
- [0088] 가장 바람직한 플루오린화 공단량체(F)는 테트라플루오로에틸렌(TFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 퍼플루오로메틸 비닐 에테르(PMVE), 헥사플루오로프로필렌(HFP)이다.
- [0089] 적어도 하나의 공단량체(F)는 중합체(A)의 반복 단위들의 총 몰수에 대해 통상적으로 0.05 몰% 내지 30.0 몰%의 양으로 중합체(A)에 존재할 수 있다.
- [0090] 특정 구현예에 따르면, 중합체(A)는 VDF로부터 유도되는 반복 단위 및 단량체(MA)로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성된다. 상기 구현예에 따르면, 단량체(MA)는 바람직하게는 AA이고, 중합체(A)는 VDF-AA 공중합체이다.
- [0091] 다른 구현예에 따르면, 중합체(A)는 VDF로부터 유도되는 반복 단위 및 적어도 하나의 공단량체(F)로부터 유도되는 반복 단위로 본질적으로 구성된다. 상기 구현예에 따르면, 공단량체(F)는 바람직하게는 CTFE, TFE 및 MVE로부터 선택된다. 상기 구현예에 따른 바람직한 중합체(A)는 VDF-CTFE 공중합체, VDF-TFE 공중합체, VDF-HFP 공중합체 또는 VDF/TFE/PMVE 삼원공중합체이다.
- [0092] 중합체(A)는 기타 다른 모이어티, 예컨대 결합, 말단 기 등을 여전히 포함할 수 있으며, 이는 물리적-화학적 특성에 영향을 미치거나 손상시키지 않는다.
- [0093] 중합체(A)는 문헌에 알려진 절차에 따라 유기 매질의 현탁액, 또는 수성 에멀전 중에서, VDF 단량체와 선택적으로 적어도 하나의 공단량체(F)의 중합에 의해 획득될 수 있다.
- [0094] 중합체(A)의 제조 절차는 반응 용기 내에서, 선택적으로 사슬 전달제 및 분산제의 존재 하에서, 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와, 선택적으로 적어도 하나의 공단량체(F)를 라디칼 개시제의 존재 하에서 수성 매질 중에서 중합하는 단계를 포함한다.
- [0095] 일반적으로, 본 발명의 공정은 적어도 40°C, 바람직하게는 적어도 50°C, 더 바람직하게는 적어도 60°C의 온도에서 수행된다.
- [0096] 중합이 현탁액 중에서 수행되는 경우, 중합체(A)는 통상적으로 분말의 형태로 제공된다.
- [0097] 중합체(A)를 획득하기 위한 중합이 에멀전 중에서 수행되는 경우, 중합체(A)는 통상적으로 수성 분산액(D)의 형태로 제공되며, 이는 유화 중합에 의해 직접 획득된 그대로 또는 농축 단계 후에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 분산액(D) 내의 중합체(A)의 고형물 함량은 20 중량% 내지 50 중량%에 포함되는 범위이다.
- [0098] 유화 중합에 의해 획득되는 중합체(A)는 분산액의 농축 및/또는 응고에 의해 수성 분산액(D)으로부터 단리되고, 후속 건조에 의해 분말 형태로 획득될 수 있다.
- [0099] 유화 중합에 의해 획득되는 중합체(A)는 또한 분무 건조에 의해 수성 분산액(D)으로부터 단리될 수 있다. 분무 건조는 액체 공급물을 고온 건조 매질(건조 고온 공기) 내로 분무하여 PSD(Particle Size Distribution, 입자 크기 분포)에 의해 측정된 작은 분말 입자 크기를 얻음으로써 액체 물질(용액 또는 분산액)이 기화되고 건조된 분말이 생성되는 공정이다.
- [0100] 본 발명의 중합체(A)는 바람직하게는, 예를 들어 WO 2018/189090, WO 2018/189091 및 WO 2018/189092에 기재된 절차에 따라 수성 중합 매질 중에서의 유화 중합에 의해 획득 가능하다.
- [0101] 본 발명의 일 구현예에서, 중합체(A)는 유리하게는, 예를 들어 WO 2019/076901에 기재된 절차에 따라 임의의 플루오로계면활성제의 부재 하에서 수행되는 방법에 의해 유화 중합에 의해 획득된다.
- [0102] 중합체(A)의 용융 온도는 시차 주사 열량측정법(이하, DSC로도 지칭됨)에 의해 얻은 DSC 곡선으로부터 결정될 수 있다. DSC 곡선이 복수의 용융 피크(흡열 피크)를 나타내는 경우, 용융 온도(Tm)는 최대 피크 면적을 갖는 피크에 기초하여 결정된다.

- [0103] 중합체(A)의 용융 온도는 220℃ 미만인 것이 필수적이다.
- [0104] 더 높은 용융 온도를 갖는 VDF계 플루오로수지를 사용하면, 금속 집전체에 대한 바인더(B)의 접착력을 얻을 수 없으며, 박리 위험이 높다.
- [0105] 바인더(B)는 PTFE와 중합체(A)를 둘 다 분말 형태로 혼합함으로써, 또는 PTFE 라텍스와 중합체(A) 라텍스를 혼합한 후, 극저온 또는 전해 절차에 의한 공동 응고 및 단리를 통해 획득할 수 있다.
- [0106] 블렌드에서 원하는 중합체 비를 얻기 위해, 200℃에서 50 그램의 중합체 라텍스를 열균형에서 건조시킴으로써, PTFE 라텍스 및/또는 중합체(A) 라텍스의 건조 함량이 평가될 수 있다.
- [0107] 일반적으로, 중량비 PTFE/중합체(A)는 95/5 중량/중량 내지 30/70 중량/중량에 포함될 것이다. 당업자는 바인더(B)의 목표 최종 특성을 고려하여 가장 적절한 중량비를 선택할 것이다.
- [0108] 본 출원인은 놀랍게도 PTFE에 첨가되는 중합체(A)의 양이 PTFE를 피브릴화하는 능력에 영향을 주지 않는다는 것을 알아내었다.
- [0109] 또 다른 양태에서, 본 발명은 전기화학 디바이스용 전극의 제조에 사용하기 위한 전극-형성 조성물[조성물(C)]을 제공하며, 상기 조성물(C)은
- [0110] a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);
- [0111] b) 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B); 및
- [0112] c) 선택적으로, 적어도 하나의 전도체를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0113] 전극-형성 조성물(C)에 사용될 수 있는 바인더(B)의 양은 다양한 요인에 의존한다. 그러한 요인 중 하나는 전극-형성 조성물에 첨가되는 활성 물질의 표면적 및 양, 및 임의의 전기전도성-부여 첨가제의 표면적 및 양이다. 바인더 입자는 전도체 입자들 및 전도성 물질 입자들 사이의 가교를 제공하여 이들을 접촉 상태로 유지하기 때문에, 이들 요인은 중요한 것으로 여겨진다.
- [0115] 본 발명의 전극-형성 조성물[조성물(C)]은 하나 이상의 전극 활성 물질(AM)을 포함한다. 본 발명의 목적상, 용어 "전극 활성 물질"은 전기화학 전지의 충전 단계 및 방전 단계 동안 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 그의 구조 내로 통합하거나 삽입하고, 그로부터 실질적으로 방출할 수 있는 화합물을 나타내고자 한다. 전극 활성 물질은 바람직하게는 리튬 이온을 통합하거나 삽입하고 방출할 수 있다.
- [0116] 본 발명의 전극-형성 조성물(C)에서 전극 활성 물질의 성질은 상기 조성물이 음극(애노드) 또는 양극(캐소드)의 제조에 사용되는지 여부에 따라 달라진다.
- [0117] 리튬-이온 2차 배터리용 양극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질은 화학식  $LiM_2O_2$ 의 복합 금속 칼코겐화물을 포함할 수 있으며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, 및 V와 같은 전이 금속으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 칼코젠, 예컨대 O 또는 S이다. 이들 중에서, 화학식  $LiM_2O_2$ 의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기에 정의된 것과 동일하다. 이의 바람직한 예에는  $LiCoO_2$ ,  $LiNiO_2$ ,  $LiNi_xCo_{1-x}O_2$  ( $0 < x < 1$ ), 및 스피넬-구조  $LiMn_2O_4$ 가 포함될 수 있다.
- [0118] 대안으로서, 여전히 리튬-이온 2차 배터리용 양극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질은 화학식  $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$ 의 리튬화 또는 부분 리튬화된 전이 금속 옥시음이온계 전기-활성 물질을 포함할 수 있으며, 여기서  $M_1$ 은 리튬이며, 이는  $M_1$  금속의 20% 미만을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분 치환될 수 있고,  $M_2$ 는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 +2의 산화 수준의 전이 금속이며, 이는, +1 내지 +5의 산화 수준이고  $M_2$  금속의 35% 미만(0을 포함함)을 나타내는 하나 이상의 추가 금속에 의해 부분 치환될 수 있고,  $JO_4$ 는 임의의 옥시음이온(여기서, J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합임)이고, E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는  $JO_4$  옥시음이온의 몰분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.
- [0119] 상기에 정의된 바와 같은  $M_1M_2(JO_4)_fE_{1-f}$  전기-활성 물질은 바람직하게는 인산염계이며, 정렬되거나 변형된 올리빈 구조를 가질 수 있다.

- [0120] 더 바람직하게는, 양극을 형성하는 경우 전극 활성 물질은 화학식  $\text{Li}_{3-x}\text{M}'\text{M}''_{2-y}(\text{JO}_4)_3$ 를 가지며, 여기서  $0 \leq x \leq 3$ 이고,  $0 \leq y \leq 2$ 이고,  $\text{M}'$ 과  $\text{M}''$ 은 동일하거나 상이한 금속이며, 이 중 적어도 하나는 전이 금속이며,  $\text{JO}_4$ 는 바람직하게는  $\text{PO}_4$ 이며, 이는 또 다른 옥시음이온으로 부분 치환될 수 있으며, 여기서 J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 더욱 더 바람직하게는, 전극 활성 물질은 화학식  $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ 의 인산염계 전기-활성 물질이며, 여기서  $0 \leq x \leq 1$ 이며, 이때 x는 바람직하게는 1이다(즉, 화학식  $\text{LiFePO}_4$ 의 리튬 철 인산염).
- [0121] 리튬-이온 2차 배터리용 음극을 형성하는 경우, 전극 활성 물질은 바람직하게는 하나 이상의 탄소계 물질 및/또는 하나 이상의 규소계 물질을 포함할 수 있다.
- [0122] 일부 구현예에서, 탄소계 물질은 흑연, 예컨대 천연 또는 인공 흑연, 그래핀, 또는 카본 블랙으로부터 선택될 수 있다.
- [0123] 이들 물질은 단독으로 사용되거나 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0124] 탄소계 물질은 바람직하게는 흑연이다.
- [0125] 규소계 화합물은 클로로실란, 알콕시실란, 아미노실란, 플루오로알킬실란, 규소, 염화규소, 탄화규소 및 산화규소로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다.
- [0126] 더 구체적으로, 규소계 화합물은 산화규소 또는 탄화규소일 수 있다.
- [0127] 전극 활성 물질 내에 존재할 때, 규소계 화합물은 전기-활성 화합물의 총 중량에 대해 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 30 중량% 범위의 양으로 포함된다.
- [0128] 본 발명의 조성물로부터 제조되어 생성되는 전극의 전도도를 개선하기 위하여 하나 이상의 선택적인 전기전도성-부여 첨가제가 첨가될 수 있다. 배터리용 전도제가 당업계에 알려져 있다.
- [0129] 전도제의 예에는 탄소질 물질, 예컨대 카본 블랙, 흑연 미세 분말, 탄소 나노튜브, 그래핀, 또는 섬유, 또는 니켈 또는 알루미늄과 같은 금속의 미세 분말 또는 섬유가 포함될 수 있다. 선택적인 전도제는 바람직하게는 카본 블랙이다. 카본 블랙은, 예를 들어 브랜드명 Super P<sup>®</sup> 또는 Ketjenblack<sup>®</sup>으로 입수 가능하다.
- [0130] 존재하는 경우, 전도제는 상기에 기재된 탄소계 물질과 상이하다.
- [0131] 선택적인 전도제의 양은 바람직하게는 전극-형성 조성물 내 총 고형물의 0 내지 30 중량%이다. 구체적으로, 캐소드-형성 조성물의 경우, 선택적인 전도제는 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 5 중량%이다.
- [0132] 규소계 전기-활성 화합물이 없는 애노드-형성 조성물의 경우, 선택적인 전도제는 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 2 중량%인 한편, 규소계 전기-활성 화합물을 포함하는 애노드-형성 조성물의 경우, 더 많은 양, 통상적으로 조성물 내 고형물 총량의 0.5 내지 30 중량%의 선택적인 전도제를 도입하는 것이 유익한 것으로 밝혀졌다.
- [0133] 전극-형성 조성물(C)은 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 바인더(B), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 완전히 혼합함으로써 제조될 수 있다.
- [0134] 고전단력을 사용한 혼합은 바인더 입자의 피브릴화를 수반하여 피브릴을 생성하며, 이는 궁극적으로 생성되는 물질의 조성을 지지하기 위한 매트릭스 또는 격자를 형성한다. 생성되는 도우-유사(dough-like) 물질은 원하는 두께 및 밀도의 전도성 필름을 생성하기 위해 여러 번 캘린더링될 수 있다. 고전단력은 혼합물을 압출기에 적용함으로써 제공될 수 있다.
- [0135] 본 발명의 전극-형성 조성물(C)은 전극[전극(E)] 제조 공정에 사용될 수 있으며, 상기 공정은
- [0136] -A) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)과 상기에 정의된 바와 같은 저융점 VDF계 플루오로수지[중합체(A)]를 배합하여 바인더(B)를 제공하는 단계;
- [0137] -B) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 용매의 부재 하에서 건식 혼합하는 단계;
- [0138] -C) 단계 B)에서 수득된 분말형 건조 혼합물을 압착기에 공급하여 자립형 건조 필름을 형성하는 단계; 및

- [0139] -D) 건조 필름을 전기 전도성 기판에 도포하여 전극을 형성하는 단계
- [0140] 를 포함한다.
- [0141] 단계 B)에서, 전극 활성 물질(AM), 상기에 정의된 바와 같은 바인더(B), 및 선택적으로, 적어도 하나의 전도제를 혼합하는 단계는 입자 혼합물에 어떠한 용매, 액체, 가공 보조제 등을 첨가하지 않고 이들 성분을 건식-블렌딩함으로써 수행된다. 균일한 건조 혼합물이 형성될 때까지, 예를 들어 밀, 혼합기 또는 블렌더(예컨대, 고강도 혼합 막대가 구비된 V-블렌더, 또는 하기에 추가로 기재된 바와 같은 기타 다른 대체 장비)에서 건식-혼합이 수행될 수 있다. 당업자는 이 문서를 정독한 후 블렌딩 시간이 배치(batch) 크기, 재료, 입자 크기, 밀도뿐만 아니라, 기타 다른 특성에 따라 달라질 수 있지만, 여전히 이 문서의 범주 내에 유지된다는 것을 확인할 것이다.
- [0142] 본 발명의 공정의 단계 C)에서, 단계 B)에서 수득된 분말형 건조 혼합물은 기계적 압착 단계를 거쳐 자립형 건조 필름을 제공한다.
- [0143] 단계 B)에서 수득된 건조 혼합물의 압착은, 예를 들어 롤러 압착기 또는 태블릿 프레스(tablet press)에 의해 기계적 압착으로 이루어질 수 있지만, 또한 롤링, 빌드업(build-up), 또는 이 목적에 적합한 임의의 다른 기법에 의해 이루어질 수 있다.
- [0144] 기계적 압착 단계는 열 경화(thermal consolidation) 단계에 결합될 수 있다. 가해진 압력과 열처리의 조합은 단독으로 수행되는 경우보다 더 낮은 온도에서 열 경화를 가능하게 한다.
- [0145] 일 구현예에서, 기계적 압착 단계는 압축(compression)에 의해, 적합하게는 단계 B)에서 수득된 건조 혼합물을 2개의 금속 포일 사이에서 압축함으로써 수행된다. 바람직하게는, 기계적 압착 단계는 5 내지 50 MPa, 바람직하게는 10 내지 30 MPa의 압축 압력을 가함으로써 수행된다.
- [0146] 압착 단계는 편리하게는 200℃를 초과하지 않는 온도에서, 바람직하게는 180℃ 미만의 온도에서 수행된다.
- [0147] 단계 D)에서는, 단계 C)에서 수득된 건조 필름을 전기 전도성 기판 상에 도포하여 전극을 형성한다.
- [0148] 기판 재료의 시트는 금속 포일, 구체적으로 알루미늄 포일을 포함할 수 있다.
- [0149] 바인더(B)의 개선된 접착력으로 인해, 단계 C)에서 수득된 건조 필름은 임의의 프라이머 또는 접착 층을 필요로 하지 않으면서 전기 전도성 기판 상에 도포될 수 있다.
- [0150] 본 발명의 전극(E)은 전기화학 디바이스, 구체적으로 2차 배터리에 사용하기에 특히 적합하다.
- [0151] 일 양태에서, 본 발명은
- [0152] - 양극 및 음극
- [0153] 을 포함하는 2차 배터리인 전기화학 디바이스를 제공하며,
- [0154] 여기서, 양극 및 음극 중 적어도 하나는 본 발명에 따른 전극(E)이다.
- [0155] 바람직하게는, 전기화학 디바이스는
- [0156] - 양극 및 음극
- [0157] 을 포함하는 2차 배터리이며,
- [0158] 여기서, 양극은 본 발명에 따른 전극(E)이다.
- [0159] 본 발명의 2차 배터리는 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토류 2차 배터리이다.
- [0160] 본 발명의 2차 배터리는 더 바람직하게는 리튬-이온 2차 배터리이다.
- [0161] 본 발명에 따른 전기화학 디바이스는 당업자에게 알려진 표준 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0162] 이제, 본 발명을 하기 실시예를 참조하여 설명할 것이며, 이의 목적은 단지 예시적인 것일 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하려는 것이 아니다.
- [0163] **실시예**
- [0164] **원료**

- [0165] 중합체(A-1): 25°C에서 DMF에서의 고유 점도가 0.38 l/g이고,  $T_{2f}$ 가 164°C인 VDF-AA(0.6 몰%) 중합체;
- [0166] 중합체(A-6): Solvay Specialty Polymers S.p.A.로부터 Solef<sup>®</sup> 21510으로 구매 가능한 VDF-HFP(15 중량%) 공중합체;
- [0167] 중합체(A-8): Solvay Specialty Polymers S.p.A.로부터 Solef<sup>®</sup> 32008로 구매 가능한 VDF-CTFE 공중합체;
- [0168] PTFE 1: ASTM D792에 따라 측정된 비중이 2160이고, ASTM D4895에 따라 측정된 유량계 압력이 9.50 MPa인 PTFE 단일중합체 분말;
- [0169] PTFE 2: ASTM D792에 따라 측정된 비중이 2.18이고, ASTM D4895에 따라 측정된 유량계 압력이 8.00 MPa인 PTFE 단일중합체 분말;
- [0170] 리튬 철 인산염, LFP, Johnson Matthey로부터 Life Power로 입수 가능함;
- [0171] 카본 블랙, Imerys S.A.로부터 SC65로 입수 가능함;
- [0172] Galden HT80, Solvay Materials로부터 입수 가능함;
- [0173] Solvionic으로부터의, EC/DMC 1/1 v/v 중 1 M LiPF<sub>6</sub>의 전해질 혼합물.
- [0174] **중합체(A-2)의 제조: VDF/CTFE 공중합체**
- [0175] 550 rpm으로 작동하는 교반기와 배플을 구비한 AISI 316 강 수직 오토클레이브 내에 1.3 l의 탈염수를 도입하였다. 이어서, 온도를 75°C의 반응 온도까지 올리고; 이 온도에 도달하면, 4 bar(절대 압력)의 압력 변화를 발생시키도록 VDF를 도입하였다. 다음으로, 몰량으로 VDF 90%와 CTFE 10%의 순수한 가스 혼합물을 압축기를 통해 20 bar(절대압력)의 압력에 도달할 때까지 첨가하였다. 이어서, 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 45 ml를 공급하였다. 상기 언급된 혼합물을 공급하여 중합 압력을 일정하게 유지하였고; 300 g의 가스를 공급하였을 때, 반응기를 실온에서 냉각시키고, 이어서 스트립핑하였다. 92 몰%의 VDF 및 8 몰%의 CTFE를 갖는 중합체(A-2)를 라텍스 형태로 배출하고, 탈기하였다.
- [0176] **중합체(A-3)의 제조: VDF/CTFE 공중합체**
- [0177] 중합체(A-2)의 제조에서와 동일한 절차에 따르되, 5 l 부피의 반응기, 3.4 l의 탈염수, 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 암모늄 염 용액 25 g, 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 25 ml를 사용하고, 몰량으로 VDF 90%와 CTFE 10%의 혼합물 500 g을 반응기에 공급하였다. 90.4 몰%의 VDF 및 9.6 몰%의 CTFE를 갖는 중합체(A-3)를 라텍스 형태로 배출하고, 탈기하였다.
- [0178] **중합체(A-4)의 제조: VDF/TFE/PMVE 삼원공중합체**
- [0179] 중합체(A-2)의 제조에서와 동일한 절차에 따르되, 650 rpm의 교반기, 1.4 l의 탈염수, 80°C의 온도를 사용하고, 8 bar의 압력 변화를 발생시키도록 VDF를 도입하고, 6 bar의 압력 변화를 발생시키도록 MVE(메틸 비닐 에테르)를 도입하고, 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 암모늄 염 용액 10 g, 2 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 15 ml를 사용하였다. 다음으로, 90%/10% 몰비의 VDF/TFE의 가스상 혼합물을 압축기를 통해 20 bar(절대압력)의 압력에 도달할 때까지 첨가하였다. 중합이 시작되면, 몰량 기준으로 TFE 10%와 VDF 90%의 혼합물 150 g을 반응기에 공급하였다. 81.1 몰%의 VDF, 10.3 몰%의 TFE 및 8.6 몰%의 PMVE를 갖는 중합체(A-4)를 라텍스 형태로 배출하고, 탈기하였다.
- [0180] **중합체(A-5)의 제조: VDF/TFE 공중합체**
- [0181] 실시예 (A-2)에서와 동일한 절차에 따르되, 5 리터 반응기를 사용하고, 3.5 리터의 탈염수를 도입하고, 7.8 bar의 압력 변화를 발생시키도록 VDF를 도입하고, 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 10 mL를 사용하고, 몰량 기준으로 TFE 25%와 VDF 75%의 혼합물 500 g을 반응기에 공급하였다.
- [0182] **중합체(A-7)의 제조: VDF/CTFE 공중합체. 분무 건조**
- [0183] 중합체(A-2)의 제조에서와 동일한 절차에 따르되, 중합체의 단리를 분무 건조기에 의해 수행하였다.
- [0184] **중합체(C-1)의 제조: VDF/TFE 공중합체 - 비교용**

[0185] 중합체(A-4)의 제조에서와 동일한 절차에 따르되, 5 리터 반응기를 사용하고, 3.5 리터의 탈염수를 도입하고, 8 bar의 압력 변화를 발생시키도록 VDF를 도입하고, 35% 농도로 탈염수 중에 용해된 c-C<sub>6</sub>O<sub>4</sub> 암모늄 염 용액 30 g, 3 중량% 농도의 탈염수 중 과황산암모늄(APS) 용액 20 ml를 사용하고, 몰량으로 TFE 80%와 VDF 20%의 혼합물 500 g을 반응기에 공급하였다. 31 몰%의 VDF 및 69 몰%의 TFE를 갖는 중합체(C-1)를 라텍스 형태로 배출하고, 탈기하였다.

[0186] **중합체 후처리**

[0187] 분말 형태의 중합체(A-2), 중합체(A-3), 중합체(A-4), 중합체(A-5) 및 중합체(C-1)를 하기를 사용하여 극저온 응고에 의해 또는 전해 응고에 의해 상응하는 라텍스로부터 수득하였다:

[0188] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 2 g/l 농도의 황산알루미늄(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>),

[0189] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 8 g/l의 농도의 탄산암모늄((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), 또는

[0190] - 응고 용기 내 물의 양에 따라 계산된 65%의 25 ml 용액인 질산(HNO<sub>3</sub>).

[0191] 응고가 일어난 후, 각각의 중합체를 실온에서 탈염수로 세척하였다. 응고 및 세척 후, 수득된 분말을 이어서 적어도 80°C 및 120°C 미만의 온도에서 통기식 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0192] ASTM D3418 표준에 따라 DSC에 의해 특성화된 중합체(A-1) 내지 중합체(A-7)와 중합체(C-1)의 용융 온도 및 용해 엔탈피(ΔH)가 표 1에 보고되어 있다.

**표 1**

중합체 첨가제	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)
중합체 A-1	163.4	48.4
중합체 A-2	121.6	29.9
중합체 A-3	118	18
중합체 A-4	108	19
중합체 A-5	132	30
중합체 A-6	135	23
중합체 A-7	121.6	29.9
중합체 A-8	168	17
중합체 C-1	282.2	23.1

[0194] **중합체 혼합**

[0195] 플루오로수지와 PTFE를 상기 후처리 섹션에 보고된 절차에 따라 라텍스 혼합 후 공동응고를 통해 또는 분말 형태로 혼합하였다. 조성의 세부사항은 표 2에 보고되어 있다.

[0196] **금속 기판과의 라미네이션**

[0197] 2개의 알루미늄 포일 사이에 분말 조성물을 압축하여, 중합체(A-1) 내지 중합체(A-6)와 중합체(C-1) 중 임의의 것과 PTFE-1 또는 PTFE-2의 조성물을 포함하는 필름을 수득하였다. 라미네이션 공정은 180°C 미만의 온도 및 160 bar의 압력에서 일어났다. 재료를 6분 동안 가열 내에 유지하고, 이어서 총 180초 동안 (수동으로 압력을 해제하여) 6개의 탈기 단계로 실행되는 작동 압력에서 프레싱하였다. 이어서, 샘플을 냉간 프레스에 의해 실온에서 냉각시켰다. 샘플을 4분 내지 6분에 포함된 기간 동안 제1 단계와 동일한 압력에서 냉각 프레스 내에 유지하였다.

[0198] **접착력 평가 및 측정**

[0199] 상기에 명시된 바와 같이 수득된 필름과 알루미늄 포일 사이의 접착력 평가 및 측정은 라미네이션 후 수득된 3층 구조물(금속 포일/필름/금속 포일)에 대해 ASTM D 1876에 따라 수행하였다. 접착력 값이 표 2에 보고되어 있다.

표 2

PTFE	중합체	PTFE의 블렌드 중 첨가제 %	접착력 시험의 온도	박리 강도 (N/Cm)	최대 부하 (N)
PTFE-2	중합체(A-3)	50	125	0.5 ± 0.1	1.3 ± 0.5
PTFE-2	중합체(A-3)	50	150	0.8 ± 0.2	2.5 ± 1.0
PTFE-2	중합체(A-4)	50	180	1.2 ± 0.5	2.8 ± 1.3
PTFE-2	중합체(A-3)	25	150	0.6 ± 0.1	1.5 ± 0.5
PTFE-1	중합체(A-3)	50 (공동응고물 (co-coagulus))*	180	1.0 ± 0.1	2.4 ± 0.2
PTFE-1	중합체(A-2)	50 (공동응고물)*	180	0.7 ± 0.3	2.1 ± 0.0
PTFE-2	중합체(A-1)	50	180	0.7 +/- 0.2	1.4 +/- 0.4
PTFE-2	중합체(A-1)	25	180	0.2 +/- 0.0	0.9 +/- 0.2
PTFE-1	중합체(A-5)	10	180	0.3 ± 0.1	0.5 ± 0.2
PTFE-1	중합체(A-4)	50	180	3.1 ± 0.9	6.6 ± 0.2
PTFE-1	중합체(A-6)	10	180	0.2 ± 0.0	0.3 ± 0.0
PTFE-1	중합체 C-1	50	180	접착 없음	접착 없음

[0201] \* 블렌드에서 원하는 중합체 비를 얻기 위해 200℃에서 50 g의 중합체 라텍스를 열균형에서 건조하여 라텍스의 건조 함량을 평가하였다.

[0202] 2개의 알루미늄 포일 사이의 압축에 의한 필름 제조에서 단독으로 사용될 때 PTFE-1 및 PTFE-2 분말과의 접착은 관찰되지 않았다.

[0203] 중합체(A-2) 및 중합체(A-7)의 입자 크기

[0204] ISO 13-320:2020에 따라 건조 시편을 위한 부착물을 구비한 Laser Diffraction Beckman Coulter LS 13320을 사용하여 중합체(A-2) 및 중합체(A-7)의 입자 크기 분포(PSD)를 측정하였다. 결과가 표 3에 D50으로 표현되어 있다.

표 3

샘플	단리	입자 크기(d50) [미크론] / STD 편차
중합체(A-2)	극저온 응고	335 / 32
중합체(A-7)	분무 건조기	17.7 / 0.1

[0206] 가공성

[0207] 다이(L/D 10, 직경 1 mm, 각도 20° 에서 실행)를 사용하는 모세관 레오미터(Goettefert Rheograph 2003)를 10 s<sup>-1</sup> 및 100 s<sup>-1</sup>의 전단율 및 180℃의 온도로 사용하여 재료의 가공성을 검증하였다.

[0208] 본 출원인은 놀랍게도 본 발명에 따른 바인더 조성물이 PTFE의 용점보다 충분히 낮은 온도에서 적합하게 가공될 수 있으며, 그럼으로써 저융점 VDF계 플루오로수지 첨가제가 다량 존재하더라도 바인더의 압출물을 수득할 수 있게 한다는 것을 알아내었다.

[0209] 실시예 1: 전극 제조: 중합체(A-2)와 PTFE-1 비 20/80의 조성물

[0210] 세라믹 모르타르에서 1.8 g의 LFP와 0.1 g의 SC65 두 분말을 5분 동안 막자로 그라인딩하여 이들의 건조 혼합물을 제조하였다.

[0211] 분말 혼합물에 1 ml의 Galden HT80을 첨가하고, 복합물을 Vortex 혼합기에서 20000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 페이스트를 수득하였다.

[0212] 균질한 페이스트에 0.02 g의 중합체(F-2) 및 0.08 g의 PTFE-1을 첨가하고, 혼합물을 Vortex 혼합기에서 16000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 복합물을 수득하였다.

[0213] 이어서, 복합물을 세라믹 모르타르에서 막자로 추가 5분 동안 혼합하여 중합체를 피브릴화하였다.

[0214] 마지막으로, 복합물을 평판 프레스에서 24 톤으로 5분 동안 프레싱하여 직경 20 mm 및 두께 0.9 mm의 태블릿을 수득하였다.

[0215] 이 절차를 반복하여 3개의 태블릿을 제조하였다.

[0216] 태블릿을 진공 하에서 2시간 동안 90°C의 진공 오븐(Buchi)에서 건조시켜 전극 조성물을 수득하였다.

[0217] 생성된 양극은 하기 조성을 가졌다: 90 중량%의 LFP, 1 중량%의 중합체(A-2), 4%의 PTFE-1 및 5 중량%의 카본 블랙. 이로써, 전극 EC1을 수득하였다.

[0218] **비교 실시예 1: PTFE-1을 사용한 전극 제조**

[0219] 세라믹 모르타르에서 1.8 g의 LFP와 0.1 g의 SC65 두 분말을 2분 동안 막자로 그라인딩하여 이들의 건조 혼합물을 제조하였다.

[0220] 분말 혼합물에 1 ml의 Galden HT80을 첨가하고, 복합물을 Vortex 혼합기에서 20000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 페이스트를 수득하였다.

[0221] 균질한 페이스트에 0.1 g의 중합체 PTFE-1을 첨가하고, 혼합물을 Vortex 혼합기에서 16000 rpm으로 0.5분 동안 혼합하였다. 균질한 복합물을 수득하였다.

[0222] 이어서, 복합물을 세라믹 모르타르에서 막자로 추가 5분 동안 혼합하여 중합체를 피브릴화하였다.

[0223] 마지막으로, 복합물을 평판 프레스에서 24 톤으로 5분 동안 프레싱하여 직경 20 mm 및 두께 0.9 mm의 태블릿을 수득하였다.

[0224] 이 절차를 반복하여 3개의 태블릿을 제조하였다.

[0225] 태블릿을 진공 하에서 2시간 동안 90°C의 진공 오븐(Buchi)에서 건조시켜 전극 조성물을 수득하였다.

[0226] 생성된 양극은 하기 조성을 가졌다: 90 중량%의 LFP, 5 중량%의 중합체 PTFE-1 및 5 중량%의 카본 블랙. 이로써, 전극 CE1을 수득하였다.

[0227] **전기 저항 측정**

[0228] EC1 및 CE1의 전기 저항 측정은, 2개의 스테인리스 강관(18 mm 직경) 사이의 E1Ce1에서 1 Hz부터 200 kHz까지의 주파수에서 10 mV rms의 섭동을 가하고 주파수 10배(decade)마다 10개의 포인트를 기록함으로써 수행하였다. 전기 저항의 결과는 복소 임피던스 스펙트럼의 x-축과의 절편으로부터 얻었다. 3회 반복된 측정의 평균값으로 계산된 2개 샘플의 평균 저항이 하기 표 3에 보고되어 있다. 값은 두 조성물 모두에 대해 유사하며, 이는 PTFE와 상이한 중합체의 사용으로 인한 부정적인 기여가 발생하지 않음을 나타낸다.

[0229] **이온 저항 측정**

[0230] EC1 및 CE1의 전기 저항 측정은, 2개의 스테인리스 강관(18 mm 직경) 사이의 E1Ce1에서 0.5 내지 0.6 ml의 전해 질로 디스크를 습윤시키고 10분 동안 대기하여 디스크가 습윤 상태가 되게 함으로써 수행하였다. 1 Hz부터 200 kHz까지의 주파수에서 10 mV rms의 섭동을 가하고, 10배마다 10개의 포인트를 기록한다. 이온 저항의 결과는 복소 임피던스 스펙트럼의 x-축과의 절편으로부터 얻었다. 3회 반복된 측정의 평균값으로 계산된 2개 샘플의 평균 저항이 하기 표 3에 보고되어 있다. 값은 두 조성물 모두에 대해 유사하다.

[0231] [표 3]

	전기 저항 (Ω/mm)	이온 저항 (Ω/mm)
CE1	14,5081	1,80
EC1	13,15	1,93

[0232]

- [0233] 이 데이터는 본 발명의 바인더가 집전체에 대한 개선된 접착력을 가지면서, 동시에 우수한 이온 전도도 특성 및 전기 전도도 특성을 유지하여, 그럼으로써 전극용 바인더로 적합하게 사용될 수 있다는 것을 보여준다.
- [0234] **실시예 2: 전극 제조: 중합체(A-8)와 PTFE-2 비 50/50의 조성물**
- [0235] 전기 모르타르에서 5.41 g의 흑연, 1.36 g의 규소 및 0.072 g의 SC45 분말을 10분 동안 그라인딩하여 이들의 건조 혼합물을 제조하였다.
- [0236] 분말 혼합물에 5 ml의 Galden HT80을 첨가하고, 복합물을 전기 모르타르에서 1분 동안 혼합하였다. 균질한 페이스트를 수득하였다.
- [0237] 균질한 페이스트에 0.18 g의 중합체(A-8) 분말, 0.18 g의 PTFE를 4 ml의 Galden HT80과 함께 첨가하고, 모르타르 그라인더에서 5분 동안 혼합하였다. 균질한 복합물을 수득하였다.
- [0238] 이어서, 복합물을 수동으로 조작하여 중합체를 피브릴화하고, 총체적이고 응집력 있는 자립형(self-standing) 필름을 수득하였다.
- [0239] 필름을 캘린더링하여 두께를 200 μm 미만으로 감소시켰다.
- [0240] 생성된 음극은 하기 조성을 가졌다: 75.2 중량%의 흑연, 18.8 중량%의 규소, 2.5 중량%의 중합체(A-8), 2.5%의 PTFE 및 1 중량%의 카본 블랙.
- [0241] 이로써, 전극 EC2를 수득하였다.
- [0242] EC2 샘플을 2개의 구리 집전체 사이에 넣고, 프레스에서 150°C에서 10분 동안 예열하였다. 이어서, 160 bar를 10분 동안 가하여 150°C의 온도 및 160 bar의 압력에서 EC2를 집전체 상에 라미네이팅하였다. 이어서, 압력을 해제하지 않고 프레스를 실온까지 냉각시켰다.
- [0243] **접착력 평가 및 측정**
- [0244] 라미네이션 후 수득된 3층 구조물(금속 포일/필름/금속 포일)에 대해 ASTM D 1876에 따라 상기에 명시된 바와 같이 라미네이팅된 샘플과 포일 사이의 접착력 평가 및 측정을 수행하였다. 접착 수준은 표 4에 보고되어 있다. 2개의 알루미늄 포일 사이 및 2개의 구리 포일 사이 어느 경우에도 압축에 의한 필름 제조에서 단독으로 사용될 때 PTFE 분말과의 접착이 관찰되지 않았다.
- [0245] 다음 기준에 기초하여 박리 강도를 평가하였다. 박리 강도에 대한 더 큰 값은 중합체와 집전체 사이의 더 우수한 긴밀한 접착성을 나타낸다.
- [0246] A: 적어도 10.0 N/m의 박리 강도
- [0247] B: 적어도 2 N/m 및 10.0 N/m 미만의 박리 강도
- [0248] C: 접착이 달성되지만, 시편의 강성으로 인해 측정하기 어려움
- [0249] D: 접착 없음

**표 4**

	Cu에 대한 접착력
PTFE-2	D
EC2	A

- [0251] **캐소드 제조(NMC/C65/바인더)**
- [0252] 중합체(A-2), 중합체(A-3), 중합체(A-6), 중합체(A-7) 또는 중합체(A-8) 중 임의의 것과 PTFE-1를 포함하는 바인더 조성물을 사용하여 2-단계 공정에 의해 캐소드를 생성하였다.
- [0253] 제1 단계는 유성 혼합기(스피드 믹서)에서 분말을 건조 블렌딩하는 것으로, 먼저 NMC111과 C65를 10' 동안 고속으로 함께 혼합하였다. 그 후, 중합체 블렌드 PTFE-1/중합체를 혼합물에 첨가하고, 동일한 혼합기에서 2' 동안 저속으로 블렌딩하였다. 생성된 혼합물을 마노 모르타르(90°C에서 가열)에 붓고, 혼합물에 약 5' 동안 전단을 가하였다. 이 혼합물은 치수가 약 50 x 20 x 2 mm(l x L x t)인 "예비필름"을 생성하였다.

[0254] 제2 단계는 90°C 또는 180°C(상이한 피브릴화 온도)에서 가열된 2-롤 캘린더(Collin W100 T)에서의 고온-롤링 단계였다. 1.2 대 1 속도비를 갖는 캘린더 롤을 사용하였다. 주요 롤을 2 rpm의 회전 속도로, 그리고 제2 롤을 2.4 rpm의 속도로 구동하였다. 재료를 캘린더 내로 5회 도입하고 처리하여, 2000 μm부터 250 μm까지 단계적으로 간격을 감소시켜 막 상에 점진적인 전단력을 가함으로써, 압착력이 과도하게 증가되는 것을 피하였다. 각각의 단계에서, 간격은 이전 간격의 약 75%가 되었다. 최소의 캘린더 간격에 도달하면(250 μm), 막을 4겹으로 접고 90° 회전시킨 후, 동일한 방법에 따라 캘린더 내로 다시 삽입하고 처리하여, 이제 1000 μm에서 출발하여 약 6 내지 7회 감소 통과 시 250 μm까지 줄어들었다. 결과적으로, 약 250 μm의 자립형 막이 수득되었다. 이 공정에 의해 생성된 캐소드의 두께를 또 다른 캘린더링 기계(GK300L Saueressig)를 사용하여 추가로 감소시켰다. 이 제2 캘린더링 기계는 2개의 롤이 동일한 속도로 회전하지만 롤 사이의 간격이 50 μm만큼 낮은 것을 허용한다. 90 μm의 목표 두께에 도달하였다. 두께 감소는 어떠한 용매도 사용하지 않고 실행되어 "전-건식-공정(all-dry-process)"이 되었다.

[0255] 이어서, 캐소드를 GK300L Saueressig 캘린더에서 180°C의 온도 및 25 bar의 압력에서, 20 μm 두께의 알루미늄 시트 상에 공동-라미네이팅하였다.

[0256] **A1 집전체에 대한 캐소드의 접착력(박리 시험)**

[0257] A1 집전체에 대한 양극의 접착 강도를 180° 박리 시험을 사용하여 평가하였다. 건조된 전극의 전극 스트립(2 cm \* 10 cm)을 양면 테이프(폭 25 mm; 두께 0.24 mm)를 사용하여, 전극이 아래를 향하고 집전체가 위를 향하도록 단단한 A1 플레이트(2.6 cm \* 10 cm) 상에 고정시켰다. 전동식 장력/압축력 시험 스탠드(Mark-10 Corporation의 ESM303)를 사용하여 300 mm/분의 일정 속도로 180°의 각도를 유지하면서 전극으로부터 A1 집전체를 박리하였다. 전극으로부터 A1 집전체를 제거하는 데 필요한 힘은 동일한 조성을 갖는 3개의 독립적인 슬러리를 사용하여 3개의 독립적인 전극으로부터 생성된 3개의 독립적인 스트립의 평균값으로 표 5에 기록하였다. 이슬점이 -40°C인 건조실에서 박리 시험을 수행하였다.

**표 5**

PTFE	중합체	전극	PTFE의 블렌드 중 첨가제 %	박리 강도(N/m)	
				90°C에서의 피브릴화	180°C에서의 피브릴화
PTFE-1	중합체(A-2)	EC3	20	16.7±12,8	37.4±9,7
PTFE-1	중합체(A-3)	EC4	20	35.6±10,0	43.4±5,3
PTFE-1	중합체(A-6)	EC5	20	31.9±15,6	36.6±14,9
PTFE-1	중합체(A-7)	EC6	20	59.5±4,7	43.3±10,74
PTFE-1	중합체(A-8)	EC7	20	27.3±3,0	
PTFE-1	n.d.	CE2	-	7.3±9,7	13.2±5,6

[0259] EC3 내지 EC7의 모든 양극에서, CE2의 접착 특성과 구별 가능한 A1 집전체에 대한 뛰어난 접착 특성이 명백히 관찰되었다.

[0260] 또한, 표 5의 데이터는, 첨가제의 입자 크기를 감소시킴으로써, 박리 강도가 개선되고 변동성이 감소하여 집전체에 대한 접착력에 추가의 이점이 얻어진다는 것을 입증한다. 또한 시각적으로, 더 작은 입자 크기의 첨가제를 사용하여 수득된 전극이 더 균질하다는 것이 명백하다.

[0261] 대조적으로, 더 높은 용융 온도를 갖는 첨가제는 더 낮은 용융 온도를 갖는 비교대상 첨가제보다 접착력 면에서 약간 더 나쁘게 거동한다.

[0262] 이 데이터는 또한 더 높은 피브릴화 온도가 더 높은 접착력을 생성한다는 것을 나타낸다.

[0263] **용량 유지율 시험**

[0264] 배터리의 제조:

[0265] Pat 전지(EL-Cell GmbH)는 밸런싱된 흑연 애노드 디스크(NEI로부터 구매한 흑연 4.5 mAh/cm<sup>2</sup> - Nanomyte<sup>®</sup> BE-200E)와 함께, CE2, EC3, EC6 및 EC7에 따라 제조된 양극의 작은 디스크를 펀칭하여 제조하였다. 코인 전지의 제조에 사용된 전해질은 Sigma Aldrich의, EC/DMC 1/1 v/v 중 1 M LiPF<sub>6</sub> 용액의 혼합물이고; 폴리에틸렌 세퍼레

이터(Tonen Chemical Corporation으로부터 구매 가능함)를 제공받은 그대로 사용하였다.

[0266] 1 C C-레이트에서의 완전 전지 사이클링 안전성(개방 용량을 2회 반복하여 측정하였으며, 하기 표 6에 제시됨):

표 6

[0267]

전극	C/20에서의 제1 형성 사이클에서의 용량 (mAh/g)	1회 사이클에서의 용량 유지율 (mAh/g)	50회 사이클 후의 용량 유지율 (mAh/g)
CE2	170	108	64
EC3	169	142	126
EC6	173	143	129*
EC7	174	143	142*

[0268] \* 1개의 전지 단독

[0269] 표 6의 결과는 본 발명에 따른 전극이 PTFE만 포함하는 전극보다 더 우수한 사이클링 안정성을 갖는다는 것을 나타낸다.