



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0058374
(43) 공개일자 2008년06월25일

(51) Int. Cl.

C08F 214/20 (2006.01) *C08L 27/14* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7008652

(22) 출원일자 2008년04월11일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년04월11일

(86) 국제출원번호 PCT/US2006/035411

국제출원일자 2006년09월12일

(87) 국제공개번호 WO 2007/033130

국제공개일자 2007년03월22일

(30) 우선권주장

60/716,746 2005년09월13일 미국(US)

(71) 출원인

이 아이 듀폰 디 네모아 앤드 캠파니

미합중국 데라웨어주 (우편번호 19898) 월밍톤시
마아캣트 스트리트 1007

듀폰-미쯔이 플루오로케미칼 가부시끼가이샤

일본 100-0064 도쿄도 지요다구 1-쵸메 사루가꾸
쵸 5-18

(72) 발명자

왕, 지엔

일본 424-8631 시즈오카현 시즈오카시 시미즈꾸
미호 3600

모찌즈끼, 순수케

일본 963-0534 후쿠시마현 고리야마시 히와다마찌
아자 센보덴65-3

우솔드, 로날드, 얼

미국 19382 펜실바니아주 웨스트 체스터 도르셋
드라이브 1104, U.S.A.

(74) 대리인

김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 전지 전극용 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합제

(57) 요약

비닐 플루오라이드계 공중합체를 포함하는 전지 전극용 결합제를 개시한다. 비닐 플루오라이드계 공중합체는 바람직하게는 약 25 내지 약 85 몰%의 비닐 플루오라이드 및 약 75 내지 약 15 몰%의 1종 이상의 다른 불소 함유 단량체를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합제는 2종 이상의 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 결합제는 비닐 플루오라이드계 공중합체 및 1종 이상의 다른 불소계 중합체를 포함한다. 결합제는 물 또는 유기 용매 중에 분산되어, 전지 전극 제조를 위한 전류 컬렉터에 전극 물질을 결합시키기 위한 페이스트를 형성할 수 있다. 접착 강도 및 전기화학적 안정성이 향상된 전지 전극이 생성된다.

특허청구의 범위

청구항 1

비닐 플루오라이드계 공중합체를 포함하는 전지 전극용 결합제.

청구항 2

제1항에 있어서, 2종 이상의 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물을 포함하는 결합제.

청구항 3

제1항에 있어서, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화 비닐 에테르, 불화 알킬 아크릴레이트/메타크릴레이트, 탄소 원자수 3 내지 10의 퍼플루오로올레핀, 퍼플루오로 C₁-C₈ 알킬 에틸렌 및 불화 디옥솔로 이루어진 군으로부터 선택된 단량체로 제조된 단일중합체 또는 공중합체로부터 선택된 1종 이상의 불소계 중합체 및 비닐 플루오라이드계 공중합체를 포함하는 결합제.

청구항 4

제1항에 있어서, 비닐 플루오라이드계 공중합체가 비닐 플루오라이드 약 25 내지 약 85 몰%, 및 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화 비닐 에테르, 불화 알킬 아크릴레이트/메타크릴레이트, 탄소 원자수 3 내지 10의 퍼플루오로올레핀, 퍼플루오로 C₁-C₈ 알킬 에틸렌 및 불화 디옥솔로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 불소 함유 단량체 약 75 내지 약 15 몰%를 포함하는 것인 결합제.

청구항 5

제1항에 있어서, 비닐 플루오라이드계 공중합체가 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로부틸에틸렌 공중합체로부터 선택된 1종 이상의 공중합체인 결합제.

청구항 6

제1항에 있어서, 비닐 플루오라이드계 공중합체가 물 또는 유기 용매 중에 분산되어 분산액을 형성하는 결합제.

청구항 7

제1항에 있어서, 비닐 플루오라이드계 중합체가 유기 용매 중에 분산되어 용액을 형성하는 결합제.

청구항 8

제6항에 있어서, 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, 디메틸 술폭사이드, 케톤, 니트릴 및 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 결합제.

청구항 9

제7항에 있어서, 유기 용매가 N-메틸-2-피롤리돈, γ-부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸 아세트아미드, 디메틸 술폭사이드, 케톤, 니트릴 및 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 것인 결합제.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 전지 전극 제조에서 전극 재료를 결합시키기 위한 개선된 플루오로중합체 결합제에 관한 것이다.

배경기술

<2> 리튬 이온 이차 전지에서, 전극에서의 이온 및 전자 전도를 안정하게 유지시키기 위해서 결합제가 필요하다. 현재, 전형적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)가 이러한 결합제용으로 사용된다. 그러나, PVDF의 경우에

불충분한 접착 강도 및 가요성으로 인하여 활성 물질(즉, 리튬 복합 산화물 또는 탄소와 같은 전극 재료)의 탈층이 발생하므로, 신규한 전극용 결합제의 개발이 요구되고 있다.

<3> 최근에, 휴대 전화 및 비디오 카메라와 같은 소형 전자 제품이 개발됨에 따라, 작고 가벼우며 출력이 높은 전력 공급원이 활발하게 개발되고 있다. 리튬 이온 이차 전지가 이들 요건을 충족하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

<4> 리튬 이온 이차 전지에서, 애노드에서 알루미늄 호일이 전류 컬렉터(current collector)로서 사용된다. LiCoO_2 , LiNiO_2 또는 LiMn_2O_4 와 같은 리튬 복합 산화물의 분말을 전도성 재료(예를 들면, 탄소), 결합제 및 용매와 혼합하여 페이스트를 형성하고, 이를 전류 컬렉터의 표면 상에 코팅하고 건조한다. 캐소드는 탄소, 결합제 및 용매를 혼합하여 얻어진 페이스트를 구리 호일 상에 코팅하여 제조한다. 전지를 제조하기 위해, 전극을 캐소드, 분리막(다공성 중합체 필름), 애노드 및 분리막의 순서대로 적층한 후, 원통형 또는 직사각형 용기에 말아 격납한다. 이러한 전지 제조 공정에서, 결합제는 전지에 필수적인 활성 물질(전극 재료)을 전극의 전류 컬렉터에 결합시키는 데 있어 중요한 물질이다. 결합제의 접착성 및 화학적 특성은 전지의 성능에 크게 영향을 미친다. 전형적으로, 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)의 배합물이 결합제와 용매로 사용된다. 폴리비닐리덴 플루오라이드는 NMP에 가용성이며, 적당한 점도를 갖는 페이스트의 제조를 가능하게 한다. 더욱이, 폴리비닐리덴 플루오라이드는 양호한 화학적 내성을 나타내며, 전지의 전해질 용액에 사용되는 카르보네이트계 유기 용매 중에서조차 결합 성능을 나타낸다.

<5> 그러나, 폴리비닐리덴 플루오라이드는 전지에 필요한 결합제 특성 모두를 완벽하게 충족시키지 못한다. 전지 제조 공정에서 전극을 말을 때 활성 물질이 탈층되거나 전류 컬렉터에서 이탈되는 경향이 있다. 이러한 활성 물질의 탈층은 전지의 내부 저항을 증가시켜, 전지 성능의 저하를 유발할 수 있다. 이러한 이유로, 활성 물질의 탈층을 감소시킬 결합제의 개발이 매우 필요하다.

<6> 결합제의 접착 강도를 증가시키기 위한 한 수단으로서, 다양한 관능기를 결합제에 사용되는 수지에 도입하는 방법이 보고되었다. 예를 들어, 일본 특허 제3467499호에는 에폭시기가 있는 단량체와 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체를 사용함으로써 폴리비닐리덴 플루오라이드의 접착 강도를 통상적인 폴리비닐리덴 플루오라이드의 수준보다 향상시켰다고 기재되어 있다.

<7> 비닐리덴 플루오라이드를 주로 포함하는 공중합체를 사용함으로써 결합제를 향상시킨 추가적인 예로서, 예를 들면 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체가 보고되었다(일본 특허 제3501113호). 그러나, 비닐리덴 플루오라이드를 주로 포함하는 이러한 공중합체는 향상된 접착 강도를 나타내는 반면, 이는 전지의 전해질 용액에 사용되는 카르보네이트계 유기 용매 중에서 팽윤되는 경향이 있어, 일부 경우에는 전지 성능의 저하를 유발한다.

<8> 또한, 일본 특허 공보 제2004-79327호에는 분자량이 상이한 2종의 폴리비닐리덴 플루오라이드를 혼합하여 제조한 결합제를 사용하였을 때 접착 강도가 향상되었다고 보고되어 있다. 그러나, 이러한 경우, 폴리비닐리덴 플루오라이드를 사용하였기 때문에 수지 자체의 경도는 전혀 향상되지 않았다. 더욱이, 일본 특허 제3440963호에는 폴리비닐리덴 플루오라이드 이외에 아크릴산 에스테르-스티렌 공중합체를 사용함으로써 접착 강도가 향상되었다고 언급되어 있다. 그러나 이러한 경우에서도 역시, 폴리비닐리덴 플루오라이드-아크릴산 에스테르 경도로 인해 수지의 경도라는 근본적인 문제점이 여전히 남아 있다.

<9> 상기한 배경 기술을 근거하여, 전해질 용액에 대한 화학적 내성 및 전기화학적 안정성과 함께 향상된 접착성을 갖는 신규한 결합제가 필요하다.

<10> <발명의 요약>

<11> 본 발명은 비닐 플루오라이드계 공중합체를 포함하는 전지 전극용 결합제를 제공한다. 상기 비닐 플루오라이드계 공중합체는 바람직하게는 비닐 플루오라이드 약 25 내지 약 85 몰% 및 1종 이상의 다른 불소 함유 단량체 약 75 내지 약 15 몰%를 포함한다. 바람직한 실시양태에서, 결합제는 2종 이상의 비닐 플루오라이드계 중합체의 혼합물을 포함한다. 또다른 실시양태에서, 결합제는 비닐 플루오라이드계 공중합체 및 1종 이상의 다른 불소계 중합체를 포함한다.

<12> 본 발명은 통상의 결합제보다 결합 성능이 높고 전지 제조 공정에서의 활성 물질의 탈층을 감소시키며 향상된 접착 강도 및 전기화학적 안정성을 나타내는 신규한 플루오로중합체 수지 결합제를 제공한다.

발명의 상세한 설명

- <13> 본 발명은 접착 강도 및 가요성과 같은 전극 결합체의 필요 특성이 향상된 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합체에 관한 것이다. 본 발명의 결합체를 형성하는데 사용되는 비닐 플루오라이드계 공중합체 및 이들의 제법은 미국 특허 제6,403,303 B1호, 동 제6,271,303 B1호 및 동 제6,242,547호(우스콜드(Uschold))에 충분히 개시되어 있다.
- <14> 본 발명의 비닐 플루오라이드계 공중합체는 바람직하게는 약 25 내지 약 85 몰%의 비닐 플루오라이드 성분을 함유한다. 바람직한 실시양태에서, 비닐 플루오라이드계 공중합체는 비닐 플루오라이드 약 25 내지 약 85 몰%, 및 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화 비닐 에테르, 불화 알킬 아크릴레이트/메타크릴레이트, 탄소 원자수 3 내지 10의 퍼플루오로올레핀, 퍼플루오로 C₁-C₈ 알킬 에틸렌 및 불화 디옥솔로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 불소 함유 단량체 약 75 내지 약 15 몰%를 포함한다.
- <15> 또다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 결합체는 2종 이상의 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물을 포함한다.
- <16> 특히 바람직한 실시양태에서, 비닐 플루오라이드계 공중합체는 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐 플루오라이드-테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로부틸에틸렌 공중합체로부터 선택된 1종 이상의 공중합체를 포함한다.
- <17> 본 발명의 또다른 실시양태에서, 결합체는 바람직하게는 비닐 플루오라이드계 공중합체와 1종 이상의 다른 불소계 중합체의 혼합물이다. 바람직하게는, 불소계 중합체는 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 불화 비닐 에테르, 불화 알킬 아크릴레이트/메타크릴레이트, 탄소 원자수 3 내지 10의 퍼플루오로올레핀, 퍼플루오로 C₁-C₈ 알킬 에틸렌 및 불화 디옥솔의 단량체로부터 제조된 단일중합체 또는 공중합체로부터 선택된 1종 이상의 중합체이다.
- <18> 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합체를 사용하기 위한 바람직한 방법은 유기 용매 또는 물 중에 비닐 플루오라이드계 공중합체를 분산시켜 분산액을 제조하는 것이다. 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합체를 제조하기 위한 또다른 실시양태는 유기 용매 중의 상기 비닐계 중합체의 용액을 제조하는 것이다. 바람직한 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸술폰사이드, 케톤, 니트릴 또는 에스테르 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.
- <19> 본 발명에 따라 사용되는 비닐 플루오라이드계 공중합체는 전지 전극의 형성시 결합체를 사용하는 통상적인 방법과 유사한 절차로 사용될 수 있다. 특히, 유기 용매 또는 물 중에 용해되거나 또는 분산된 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합체를 활성 물질 및 전도성 재료와 혼합하여 페이스트를 수득한다. 이 페이스트를 전류 컬렉터로 사용되는 금속 호일, 바람직하게는 알루미늄 또는 구리 호일에 코팅한다. 페이스트를, 바람직하게는 가열하여, 건조하여, 활성 물질을 전류 컬렉터에 결합시킨다.
- <20> 본 발명의 비닐 플루오라이드계 공중합체는 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트 및 에틸메틸 카르보네이트 및 이들의 혼합물과 같은 극성 유기 용매 중에 용해되지 않아, 전지에서 안정한 결합체로서 유리하게 사용될 수 있다.
- <21> 본 발명에서 결합체로 결합될 수 있는 전지 활성 물질은 특별히 제한되지 않는다. 그러나, LiCoO₂, LiNiO₂ 또는 LiMn₂O₄와 같은 리튬 복합 산화물을 애노드를 위한 전지 활성 물질의 예로서 언급할 수 있고, 흑연 및 케트젠 블랙(ketjen black)과 같은 탄소질 물질을 캐소드를 위한 전지 활성 물질의 예로서 언급할 수 있다. 더욱이, 알루미늄 및 구리 호일을 전극의 전류 컬렉터의 예로서 언급할 수 있다. 본 발명의 결합체는 애노드 및 캐소드 모두를 위해 사용할 수 있다.
- <22> 본 발명의 결합체는 통상적인 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합체보다 높은 접착 강도를 나타낸다. 따라서, 보다 적은 양의 비닐 플루오라이드계 공중합체 결합체를 사용하여 통상적인 폴리비닐리덴 플루오라이드 결합체와 동일한 접착 강도를 달성할 수 있다. 결과적으로, 본 발명의 결합체를 사용할 경우, 보다 적은 양의 본 발명의 결합체를 사용하여 활성 물질의 양을 증가시킬 수 있어, 전지 성능을 증가시킬 수 있다.

실시예

- <23> 본 발명에서, 시료의 제조 및 물리적 특성의 측정은 하기 장치를 사용하여 수행하였다.
- <24> 용점:
- <25> 용점은 10℃/분의 온도 상승 속도에서 시차 주사 열량계(퍼킨엘머(PerkinElmer) 제조의 피리스 1(Pyris 1))를 사용하여 측정하였으며, 피크를 용점으로 취하였다.
- <26> 접착 강도:
- <27> 결합제를 위해 사용된 알루미늄 호일의 접착 강도는 50 mm/분의 크로스헤드 속도 및 5 kg의 하중 셀에서 텐실론(TENSILON; 토요 발드윈(Toyo Baldwin) 제조의 UTM-1T)을 사용하여 측정하였다.
- <28> 순환 전압-전류(cyclic voltammetry):
- <29> 유기 용매가 혼합된 비닐 플루오라이드계 공중합체를 탄소(케트젠 블랙)와 혼합하여 수득한 페이스트를 상부에 코팅하고 건조한 알루미늄 호일을 시험 전극으로 사용하고, 상대 전극으로서 Pt 와이어를 사용하고, 기준 전극으로서 Ag/Ag^+ (유기 용매용, 0.7 V/SHE)를 사용하고, 전해질 용액으로서 $LiPF_6$ (에틸렌 카르보네이트 + 에틸메틸 카르보네이트 혼합 용매: 1:1 중량비) 1 몰/리터를 사용하여 질소 분위기 하에 순환 전압-전류를 측정하였다. 주사 범위는 0.00 내지 5.00 V (125 사이클)이었고, 주사 속도는 0.10 V/s이었다. 각 사이클에서 3.50 V에서의 전류값을 비교하였고, 전극의 전기화학적 안정성을 전류 감소 정도로 비교하였다.
- <30> 원료:
- <31> 조성 및 용점을 표 1 및 2에 나타낸 비닐 플루오라이드계 공중합체 분말(평균 입자 크기 0.2 μm)을 본 실시예에서 사용하였다.
- <32> 본 발명의 실시예 및 비교예가 하기에 설명되어 있다. 실시예에서는 비닐 플루오라이드계 공중합체를 결합제로서 사용하였고, 비교예에서는 PVDF를 결합제로 사용하였음을 주지하여야 한다. 그러나, 실시예가 본 발명의 실시예이나, 본 발명은 이들 실시예에 제한되지 않는다.
- <33> 실시예 1 내지 5, 비교예 1
- <34> 접착 강도 평가 시험:
- <35> 표 1에 나타낸 5 중량%의 비닐 플루오라이드계 공중합체 또는 PVDF 분말을 유기 용매와 혼합하여 수지의 유기 졸을 제조한 후, 5 중량%의 케트젠 블랙을 혼합하여 페이스트를 형성하였다. 페이스트를 15 μm 두께의 알루미늄 호일(5 cm x 10 cm)의 동결 면에 코팅하고, 코팅된 알루미늄 호일 면을 동일한 크기의 또다른 알루미늄 호일과 샌드위치하고, 코팅된 페이스트를 필름 도포기를 사용하여 수동으로 전개시켰다. 시료의 두께는 120 μm 이었다. 코팅된 시트를 190℃에서 진공 건조기(타바이 에스펙(Tabai Espec) 제조의 LCV-232)에서 3 시간 동안 건조시켰다. 이후, 시험 시편(1 cm x 5 cm)을 재단하여 접착 강도 시험용으로 사용하였다.
- <36> 접착 강도는 180° 방향으로의 박리 강도 시험으로 결정하였다. 결과를 표 1에 나타내었다. 시험 시편의 접착 강도를 통상적인 결합제로서 사용한 PVDF를 사용하여 동일한 조건 하에 제조한 시험 시편과 비교하였다. 비교 결과, 비닐 플루오라이드계 공중합체는 PVDF보다 상당히 높은 접착 강도를 나타내었다.

표 1

<37> 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물의 접착 강도

	시료	VF (몰%)	TFE (몰%)	용점 (℃)	중합체 농도 (중량%)	용매 (중량%)	박리 강도 (g)
실시예 1	A	59.6	40.4	195.7	5	MA-DMA-NMP (46.9:42.3:10.8)	38.4
실시예 2	B	64.0	36.0	183.7	5	MA-DMA-NMP (51.9:38.3:9.7)	42.1
실시예 3	C	69.1	30.9	180.7	5	아세톤-NMP (50.0:50.0)	32.4
실시예 4	C	69.1	30.9	180.7	5	MA-DMA (46.8:53.2)	34.3

실시예 5	D	74.4	25.6	187.5	5	MA-DMA (32.0:68.0)	56.9
비교예 1	PVDF	/	/	/	5	NMP	9.9

NMP: N-메틸-2-피롤리돈, MA: 메틸 아세테이트, DMA: N,N-디메틸아세트아민, VF: 비닐 플루오라이드, TFE: 테트라플루오로에틸렌, PVDF: 폴리비닐리덴 플루오라이드

<38> 접착 강도 평가 시험(실시예 6 내지 8)

<39> 2종의 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물의 접착 강도를 실시예 1 내지 5 및 비교예 5에서 사용한 방법을 이용하여 평가하였다. 결과를 표 2에 나타내었다. 표 2로부터, 비닐 플루오라이드계 공중합체의 시료 D와 E(80/20%)의 혼합물이 가장 높은 접착 강도를 나타내는 것을 알 수 있었다.

표 2

<40> 비닐 플루오라이드계 공중합체의 혼합물의 접착 강도

	조성		중합체 농도 (중량%)	용매 (중량%)	박리 강도 (g)
	시료 D	시료 E*			
실시예 6	90%	10%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	63.8
실시예 7	80%	20%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	80.6
실시예 8	70%	30%	5	MA-DMA (32.0:68.0)	30.8
비교예 1	PVDF	/	5	NMP	9.9

NMP: N-메틸-2-피롤리돈, MA: 메틸 아세테이트, DMA: N,N-디메틸아세트아민
* 시료 E: VF/TFE/HFP(헥사플루오로프로필렌) = 69.8/22.8/7.4 공중합체

<41> 실시예 9 및 10, 비교예 2 및 3

<42> 전기화학적 시험:

<43> 접착 강도 시험에서 사용한 페이스트를 15 μ m 두께의 알루미늄 호일(0.5 cm x 5 cm)의 한 면의 말단 상에 코팅하고 190℃ 및 3 시간의 조건 하에 건조하였다. 이 시료를 시험 전극으로서 사용하였고, 전극의 안정성을 순환 전압-전류로 결정하였다. 결과를 표 3에 나타내었다.

<44> 각 사이클에서 3.50 V에서의 전류값을 비교한 결과, 실시예 및 비교예 모두에서 전류가 감소하였다. 이러한 이유는 전해질 용액 중의 LiPF₆이 알루미늄 호일을 불화시켜 전기 전도성이 낮은 비활성 필름을 형성하여, 저항을 증가시켰기 때문이라 추측된다. 그러나, 이러한 감소에 대한 경향은 상당히 상이하였다. PVDF의 경우, 두번째 사이클에서 전류가 약 30%로 감소하고, 그 후 몇 백분율로 계속 감소하여 121 사이클 후에는 실질적으로 0이 되었다. 그러나, 결합체로서 비닐 플루오라이드계 공중합체를 사용한 전극의 경우, 두번째 사이클에서 전류가 대략 80%로 감소하고, 121 사이클 이후에도 대략 25%의 값을 나타내었다. 이는 전류의 감소가 상기 전극에서 억제되었음을 나타낸다. 이러한 결과는 비닐 플루오라이드계 공중합체를 사용할 경우 전류 컬렉터와 탄소의 접촉이 보다 양호하게 유지될 수 있다는 것을 시사한다. 따라서, 비닐 플루오라이드계 공중합체는 전기화학적으로 보다 안정한 전극을 형성할 수 있게 한다.

표 3

<45> 비닐 플루오라이드계 공중합체에 대한 순환 전압-전류 시험 결과

시료	VF (몰%)	TFE (몰%)	전극 상의 코팅 양 (mg)	사이클 (횟수)	전류 보유율 (%) [초기 전류 = 100%]
----	---------	----------	--------------------	----------	------------------------------

실시예 9	D	74.4	25.6	0.8	0	100
					2	86
					16	53
					121	25
실시예 10	D	74.4	25.6	0.9	0	100
					2	76
					16	39
					121	20
비교예 2	PVDF	/	/	0.4	0	100
					2	27
					16	3
					121	0
비교예 3	PVDF	/	/	0.6	0	100
					2	13
					16	3
					121	0

<46>

본 발명에 따라, 비닐 플루오라이드계 공중합체를 결합제로서 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지와 같은 전지에서 활성 물질의 탈층을 억제하고 전기화학적 안정성이 보다 양호한 전극을 제조할 수 있다.