



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0138552
(43) 공개일자 2016년12월05일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>H01M 4/136</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/1391</i> (2010.01) <i>H01M 4/58</i> (2015.01)
 <i>H01M 4/66</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/623</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/0525</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-7030282</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2015년03월31일
 심사청구일자 2016년10월28일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2016년10월28일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2015/023549</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2015/153583
 국제공개일자 2015년10월08일</p> <p>(30) 우선권주장
 14/242,126 2014년04월01일 미국(US)</p> | <p>(71) 출원인
 피피지 인터스트리즈 오하이오 인코포레이티드
 미국 오하이오주 44111클레블랜드 3800 웨스트
 143 스트리트</p> <p>(72) 발명자
 헬링 스튜어트 디
 미국 펜실베이니아주 15243 피츠버그 오크 파크 플
 레이스 130
 도폰보프 랜디 이
 미국 펜실베이니아주 15146 먼로빌 헤리티이지 درا
 이브 106
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 제일특허법인</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 44 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 전기 저장 장치용 전극 결합제 조성물

(57) 요약

본 발명은, (a) 유기 희석제 중에 분산된 폴리비닐리덴 결합제 및 (b) (메트아크릴산 중합체 분산제를 포함하는 리튬 이온 배터리의 전극 결합제를 개시한다. 이러한 결합제는 리튬 이온 배터리의 전극 조립체에 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/5825 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2300/0025 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

스와럽 산티

미국 펜실베이니아주 15101 엘리슨 파크 매도우 크레
스트 드라이브 4918

반 부스키르크 엘러 제임스

미국 펜실베이니아주 15237 피츠버그 노르디카 드라
이브 627

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 유기 희석제 중에 분산된 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체, 및
(b) (메트)아크릴 중합체 분산제를 별개의 성분으로서 포함하는, 리튬 이온 2차 배터리의 전극 결합제.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가 100℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 전극 결합제.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가 -50℃ 내지 +70℃의 유리 전이 온도를 갖는, 전극 결합제.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가, 하나 이상의 활성 수소기-함유 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 단량체의 혼합물로부터 제조되는, 전극 결합제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,
상기 활성 수소기가 카복실산기를 포함하는, 전극 결합제.

청구항 6

제 5 항에 있어서,
상기 활성 수소기가 하이드록실기를 추가로 포함하는, 전극 결합제.

청구항 7

제 4 항에 있어서,
상기 단량체의 혼합물이, 상기 활성 수소기와 반응하거나 스스로 반응하는 반응기를 함유하는 단량체를 함유한다는 점에서, 전극 결합제가 자가 가교결합성인, 전극 결합제.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 반응기가 N-알콕시메틸 (메트)아크릴아미드기 및/또는 차단된 이소시아네이트기를 포함하는, 전극 결합제.

청구항 9

제 4 항에 있어서,
전극 결합제가
(c) 상기 활성 수소기와 반응하는, 별도로 첨가된 가교결합제를 추가로 함유하는, 전극 결합제.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 가교결합체가 아미노플라스트, 차단된 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리에폭사이드를 포함하는, 전극 결합제.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

수지 고형분을 기준으로,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체가 50 내지 98 중량%의 양으로 존재하고;

상기 (메트)아크릴 중합체가 2 내지 50 중량%의 양으로 존재하며;

상기 가교결합체가 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는, 전극 결합제.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 유기 희석제가 케톤, 에스테르 및 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 결합제.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

전극 결합제가 30 내지 80 중량%의 수지 고형분 함량을 갖는, 전극 결합제.

청구항 14

(a) 리튬 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)가 가능한 전기 활물질,

(b) (i) 유기 희석제 중에 분산된 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체, 및 (ii) (메트)아크릴 중합체 분산제를 별개의 성분으로서 포함하는 결합제, 및

(c) 도전제(conductive agent)

를 포함하는, 리튬 이온 2차 배터리용 전극 슬러리.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 성분(a)가 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$, 탄소 코팅된 LiFePO_4 , 및 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 성분(a)가 LiFePO_4 인, 전극 슬러리.

청구항 17

제 14 항에 있어서,

상기 성분(c)가 그래파이트, 활성 탄소, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙(furnace black) 및 그래핀을 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 18

제 14 항에 있어서,
총 고형분의 중량을 기준으로,
상기 성분(a)가 45 내지 96 중량%의 양으로 존재하고;
상기 성분(b)가 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하며;
상기 성분(c)가 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하는,
전극 슬러리.

청구항 19

제 14 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가 100℃ 미만의 유리 전이 온도를 갖는, 전극 슬러리.

청구항 20

제 14 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가 -50℃ 내지 +70℃의 유리 전이 온도를 갖는, 전극 슬러리.

청구항 21

제 14 항에 있어서,
상기 (메트)아크릴 중합체가, 하나 이상의 활성 수소기-함유 (메트)아크릴 단량체를 포함하는 단량체의 혼합물로부터 제조되는, 전극 슬러리.

청구항 22

제 21 항에 있어서,
상기 활성 수소기가 카복실산기를 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 23

제 22 항에 있어서,
상기 활성 수소기가 하이드록실기를 추가로 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 24

제 21 항에 있어서,
상기 단량체의 혼합물이, 상기 활성 수소기와 반응하거나 스스로 반응하는 반응기를 함유하는 단량체를 함유한다는 점에서, 상기 (메트)아크릴 중합체가 자가 가교결합성인, 전극 슬러리.

청구항 25

제 24 항에 있어서,
상기 반응기가 N-알콕시메틸 (메트)아크릴아미드기 및/또는 차단된 이소시아네이트기를 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 26

제 21 항에 있어서,
전극 슬러리가 추가로, 활성 수소기와 반응하는 별도로 첨가된 가교결합제를 함유하는, 전극 슬러리.

청구항 27

제 26 항에 있어서,
상기 가교결합제가 아미노플라스트, 차단된 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리에폭사이드를 포함하는, 전극 슬러

리.

청구항 28

제 26 항에 있어서,

수지 고형분을 기준으로,

상기 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체가 50 내지 98 중량%의 양으로 존재하고;

상기 (메트)아크릴 중합체가 2 내지 50 중량%의 양으로 존재하며;

상기 가교결합제가 1 내지 15 중량%의 양으로 존재하는, 전극 슬러리.

청구항 29

제 14 항에 있어서,

상기 유기 회석제가 케톤, 에스테르 및 에테르, 및 이들의 혼합물을 포함하는, 전극 슬러리.

청구항 30

제 29 항에 있어서,

전극 슬러리가 30 내지 80 중량%의 수지 고형분 함량을 갖는, 전극 슬러리.

청구항 31

(a) 전기 집전장치(electrical current collector); 및

(b) 상기 집전장치(a) 상에 형성되는 경화된 필름으로서,

(i) 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체,

(ii) 가교결합된 (메트)아크릴 중합체,

(iii) 전도성 물질, 및

(iv) 리튬 삽입/탈리가 가능한 전극 활물질

을 포함하는 경화된 필름

을 포함하는 전극.

청구항 32

제 31 항에 있어서,

상기 성분(a)가 구리 또는 알루미늄 시트 또는 호일을 포함하는, 전극.

청구항 33

제 31 항에 있어서,

상기 가교결합된 (메트)아크릴 중합체가, 상기 (메트)아크릴 중합체와 회합된 활성 수소기 및 상기 활성 수소기와 반응하는 가교결합제를 반응시킴으로써 형성되는, 전극.

청구항 34

제 33 항에 있어서,

상기 활성 수소기가 카복실산기를 포함하는, 전극.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 활성 수소기가 하이드록실기를 추가로 포함하는, 전극.

청구항 36

제 33 항에 있어서,

상기 가교결합제가, (메트)아크릴 중합체내에, 또는 활성 수소기와 반응하는 별도로 첨가된 가교결합성 물질내에 반응기를 함유하는, 전극.

청구항 37

제 36 항에 있어서,

상기 반응기가 N-알콕시메틸 아미드기 및/또는 차단된 이소시아네이트기를 포함하는, 전극.

청구항 38

제 36 항에 있어서,

상기 별도로 첨가된 물질이 아미노플라스틱, 차단된 폴리이소시아네이트 및/또는 폴리에폭사이드를 포함하는, 전극.

청구항 39

제 31 항에 있어서,

상기 성분(iii)이 그래파이트, 활성 탄소, 아세틸렌 블랙, 펄니스 블랙 및 그래핀을 포함하는, 전극.

청구항 40

제 31 항에 있어서,

상기 성분(iv)이 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , LiCoPO_4 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{NiMnCo})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{NiCoAl})\text{O}_2$, 탄소 코팅된 LiFePO_4 , 및 이들의 혼합물을 포함하는, 전극.

청구항 41

제 31 항에 있어서,

혼합물의 총 중량을 기준으로,

상기 성분(i)이 1 내지 20 중량%의 양으로 존재하고;

상기 성분(ii)가 0.1 내지 10 중량%의 양으로 존재하고;

상기 성분(iii)이 2 내지 20 중량%의 양으로 존재하고;

상기 성분(iv)가 45 내지 96 중량%의 양으로 존재하며;

상기 성분(ii)에 대한 성분(i)의 중량비가 1 이상인, 전극.

청구항 42

(a) 제 31 항의 전극,

(b) 대향 전극, 및

(c) 전해질

을 포함하는 전기 저장 장치.

청구항 43

제 42 항에 있어서,

상기 전해질이, 용매 중에 용해된 리튬 염인, 전기 저장 장치.

청구항 44

제 43 항에 있어서,

상기 리튬 염이 유기 카보네이트 중에 용해된, 전기 저장 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 배터리와 같은 전기 저장 장치에서 사용되는 전극을 제조하기 위한 플루오로중합체 조성물, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 조성물에 관한 것이다. 이러한 조성물은 PVDF, 결합제, 유기 용매 및 하나 이상의 전극-형성 물질을 함유한다.

배경 기술

[0002] 전자 산업에서는 더 작고 더 가벼운 배터리로 구동되는 소형 장치를 생산하려는 경향이 있다. 탄소질 물질과 같은 음극 및 리튬 금속 산화물과 같은 양극을 가진 배터리는 비교적 높은 전력 및 낮은 중량을 제공할 수 있다.

[0003] 폴리비닐리덴 플루오라이드는, 그의 탁월한 전기화학적 내성으로 인하여, 전기 저장 장치에서 사용되는 전극들을 형성하는데 유용한 결합제가 되는 것으로 밝혀졌다. 전형적으로, 폴리비닐리덴은 유기 용매에 용해되며, 전극 물질, 즉, 전기 활성 리튬 화합물 및 탄소질 물질은 PVDF 용액과 조합되어 금속 호일 또는 메쉬에 도포되어 전극을 형성하는 슬러리를 형성한다.

[0004] 유기 용매의 역할은, 유기 용매의 증발시에 전극 물질 입자와 금속 호일 또는 메쉬 사이에서 양호한 접착력을 제공하기 위하여 PVDF를 용해시키는 것이다. 현재, 선택되고 있는 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)이다. NMP에 용해된 PVDF 결합제는 우수한 접착력 및 전극 조성물 중의 모든 활성 성분의 상호 연결성(interconnectivity)을 제공한다. 결합된 성분들은 전극내에서 상호 접속성을 상실하지 않고서도 충전 및 방전 사이클 도중에 다량의 부피 팽창 및 수축을 허용할 수 있다. 전극내의 활성 성분의 상호 연결성은, 특히 충전 및 방전 사이클 도중에 전자가 전극을 가로 질러 이동해야 하기 때문에, 배터리 성능에서 매우 중요하며, 리튬 이온 이동도는 전극내의 입자 사이에서 상호 연결을 필요로 한다.

[0005] 불행하게도, NMP는 독성 물질이며, 건강 및 환경적 문제를 야기한다. PVDF 결합제용 용매로서 NMP를 교체하는 것이 바람직할 것이다. 그러나, NMP는 다른 유기 용매 중에서는 거의 용해하지 않는 PVDF를 용해하는 그의 능력에 있어 다소 독특하다.

[0006] NMP 이외의 다른 유기 용매중에서의 전극-형성 공정에서 PVDF 조성물을 효과적으로 사용하기 위하여, PVDF는 희석제 중에 분산되어야 한다. 그러나, 분산액은 현재의 제조 방식과 호환가능하고, 중간체 및 최종 생성물의 목적하는 특성을 제공해야 한다. 일부 일반적인 기준은 다음과 같다: (a) 충분한 저장 수명을 갖는 플루오로중합체 분산액의 안정성, (b) 전기전도성 분말과 분산액을 혼합한 후의 슬러리의 안정성, (c) 양호한 도포 특성을 촉진하기 위한 슬러리의 적절한 점도, 및 (d) 전극내에서의 충분한 상호 연결성.

[0007] 또한, 전극이 전기 저장 장치에서 조립된 후, 이러한 장치는 실질적으로 수분을 함유하지 않고 수분을 유인할 수 있는 친수성 기를 함유하지 않아야만 한다.

[0008] 전극-형성 조성물을 제조하는데 사용하기에 적합한 PVDF는 배터리 및 상호 연결성을 갖는 다른 전기 저장 장치용의 고품질 전극을 생성하는 것으로 밝혀졌다.

발명의 내용

[0009] 본 발명은,

[0010] (a) 유기 희석제 중에 분산된 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체, 및

[0011] (b) (메트)아크릴 중합체 분산제

[0012] 를 포함하는 리튬 이온 2차 배터리의 전극 결합제를 제공한다.

- [0013] 또한, 본 발명은,
- [0014] (a) 리튬 삽입/탈리(intercalation/deintercalation)가 가능한 전기 활성 물질,
- [0015] (b) 상술된 결합제, 및
- [0016] (c) 도전제(conductive agent)
- [0017] 를 포함하는, 리튬 이온 2차 배터리의 전극 슬러리를 제공한다.
- [0018] 본 발명은 또한,
- [0019] (a) 전기 집전장치(electrical current collector); 및
- [0020] (b)(i) 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체,
- [0021] (ii) 가교결합된 (메트)아크릴 중합체,
- [0022] (iii) 전도성 물질, 및
- [0023] (iv) 리튬 삽입/탈리가 가능한 전극 활물질
- [0024] 을 포함하는, 집전장치(a) 상에 형성되는 경화된 필름
- [0025] 을 포함하는 전극을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명은,
- [0027] (a) 상술된 전극,
- [0028] (b) 대향 전극(counter electrode), 및
- [0029] (c) 전해질
- [0030] 을 포함하는 전기 저장 장치를 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본원에서 사용된 바와 같이, 달리 명백하게 명시되지 않는 한, 값, 범위, 양 또는 백분율(%)을 나타내는 수치와 같은 모든 수치 값들은, 비록 그러한 용어가 명백하게 나타나지 않은 경우에 조차도, 서문에서 처럼 "약"이라는 말로 나타낼 수 있다. 더욱이, 복수의 용어 및/또는 구문들은 그들의 단수형 및 복수형을 모두 포함하는 것임을 알아야 한다. 예를 들면, 중합체, 가교결합제, 및 임의의 다른 성분은 하나 이상의 그러한 성분들을 지칭한다.
- [0032] 수치 값의 임의의 범위를 지칭하는 경우, 이러한 범위는 인용된 범위사이의 최소값 및 최대값 사이의 각각의 수 및 모든 수 및/또는 분율을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0033] 본원에서 사용되는 "중합체"란 용어는 올리고머 및 단독중합체 및 공중합체 모두를 광범위하게 지칭한다. "수지"란 용어는 "중합체"와 같은 의미로 사용된다.
- [0034] "아크릴" 및 "아크릴레이트"란 용어는, 달리 분명하게 지적되지 않는 한은, (의도된 의미를 변경하지 않는 한) 같은 의미로 사용되며, 아크릴산, 무수물, 및 그들의 C₁-C₅ 알킬 에스테르, 저급 알킬-치환된 아크릴산, 예를 들면 메타크릴산, 에타크릴산 등과 같은 C₁-C₂ 알킬 에스테르, 및 그들의 C₁-C₄ 알킬 에스테르와 같은 그들의 유도체를 포함한다. "(메트)아크릴" 및 "(메트)아크릴레이트"란 용어는 지적된 물질, 예를 들면, (메트)아크릴레이트 단량체의 아크릴/아크릴레이트 및 메타크릴/메타크릴레이트 형태 모두를 포함하는 것으로 간주된다. "(메트)아크릴 중합체"란 용어는 하나 이상의 (메트)아크릴 단량체로부터 제조된 중합체를 지칭한다.
- [0035] 본원에서 사용되는 분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용하여 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된다. 달리 지적되지 않는 한, 분자량은 중량 평균을 기본으로 한다.
- [0036] "유리 전이 온도"란 용어는 문헌[T. G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 (1956)] 및 [J. Brandrup, E. H. Immergut, Polymer Handbook 3rd edition, John Wiley, New York, 1989]에 따라 단량체 충전물의 단량체 조성에 기초하여 폭스(Fox)의 방법에 의해 계산되는 바와 같은 유리 전이 온도인 이론적인 값이다.
- [0037] 본원에서 사용되는 "비닐리덴 플루오라이드 중합체"(PVDF)는 통상적으로는 그의 의미 내에 고분자량

단독중합체, 공중합체, 및 삼원중합체 모두를 포함한다. 이러한 공중합체로는, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 및 비닐리덴 플루오라이드와 쉽게 공중합할 수 있는 임의의 다른 단량체로 이루어진 군중에서 선택되는 적어도 하나의 공단량체와 공중합될 수 있는 비닐리덴 플루오라이드를 적어도 50 몰%, 예를 들면 적어도 75 몰%, 적어도 80 몰%, 및 적어도 85 몰%를 함유하는 것들을 포함한다.

[0038] PVDF는 전형적으로는 적어도 50,000, 전형적으로는 100,000 내지 1,000,000의 중량 평균 분자량을 갖는 고분자량 중합체이다. PVDF는 인너 몽골리아 완하오 플루오로케미칼 캄파니, 리미티드(Inner Mongolia Wanhao Fluorochemical Co., Ltd.)사에서 카이나르(KYNAR)라는 상품명으로 시판하고 있다.

[0039] (메트)아크릴 중합체 분산체는, 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산을 포함하는 알파,베타-에틸렌계 불포화 (메트)아크릴 단량체 및 하이드록실기를 함유하는 공중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체와 같은 적어도 하나의 다른 상이한 공중합가능한 에틸렌계 불포화 단량체의 혼합물을 중합시킴으로써 제조된다.

[0040] 일반적으로, 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산은 중합체 생성물의 2 내지 50 중량%, 보다 바람직하게는 2 내지 20 중량%를 구성하며; 이때 상기 백분율은 중합체 생성물을 제조하는데 사용되는 중합가능한 단량체의 총 중량을 기준으로 한다. 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산은 분산액에 안정성을 제공한다.

[0041] 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산의 예는 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 10개 이하의 탄소 원자를 함유하는 것들이다. 다른 불포화 산의 예는 말레산 또는 그의 무수물, 푸마르산 및 이타콘산과 같은 알파,베타-에틸렌계 불포화 디카복실산이다. 또한, 이러한 디카복실산의 반 에스테르(half ester)가 사용될 수도 있다.

[0042] 상기에서 언급된 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산과 상이하고 그와 공중합가능한 알파,베타-에틸렌계 불포화 단량체의 예는, 메틸 메타크릴레이트와 같은, 알킬기내에 1개 내지 3개의 탄소 원자를 함유하는 (메트)아크릴산의 알킬 에스테르이다. 이러한 단량체는 단량체의 총 중량을 기준으로 98 중량% 이하, 전형적으로는 30 내지 96 중량%, 예를 들면 30 내지 90 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0043] 다른 알파,베타-에틸렌계 불포화 공중합가능한 단량체의 예는 C₁-C₁₈ 알킬 (메트)아크릴레이트이다. 이러한 타입의 적합한 불포화 단량체의 구체적인 예로는 부틸 메타크릴레이트, 헥실 메타크릴레이트, 옥틸 메타크릴레이트, 이소데실 메타크릴레이트, 스테아릴 메타크릴레이트, 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 부틸 아크릴레이트, 헥실 아크릴레이트, 2-에틸헥실 아크릴레이트, 옥틸 아크릴레이트, 데실 아크릴레이트 및 도데실 아크릴레이트를 포함한다. 이러한 단량체는 단량체의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이하, 전형적으로는 2 내지 60 중량%의 양으로 사용될 수 있다.

[0044] 상기에서 언급된 알파,베타-에틸렌계 불포화 카복실산의 알킬 에스테르 이외에, 치환된 알킬 에스테르, 예를 들면, 하이드록시에틸 및 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트와 같은 하이드록시알킬 에스테르도 또한 사용될 수 있다. 이러한 단량체는 단량체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이하, 전형적으로는 적어도 2 중량%, 예를 들면 2 내지 20 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 하이드록시알킬 에스테르는 일반적으로, 결합체 조성물이 아미노플라스트, 폴리에폭사이드 및 차단된 폴리이소시아네이트와 같은, 카복실산 및/또는 하이드록실기와 반응하는 가교결합체, 또는 N-알콕시메틸 (메트)아크릴아미드 단량체와 회합된 N-알콕시메틸 아미드기와 같은, 카복실산 및/또는 하이드록실기와 반응하거나 또는 그들 스스로 반응하는 기를 갖는 자가-가교결합성 단량체를 사용하는 가교결합체를 함유하는 경우에 존재한다. 이러한 단량체의 예는 N-부톡시메틸 (메트)아크릴아미드 및 N-이소프로폭시메틸 (메트)아크릴아미드이다. 또한, 차단된 이소시아네이트기를 함유하는 가교결합성 단량체가 사용될 수도 있다. 이러한 단량체의 예로는 이소시아네이트에틸 (메트)아크릴레이트를 포함하며, 여기서 이소시아네이트기는 경화 온도에서 차단 해제되는 화합물과 반응("차단")된다. 적합한 차단제의 예로는 엡실론(ϵ)-카프로락톤 및 메틸에틸 케톡심을 포함한다. 가교결합성 단량체는, 사용되는 경우, 전형적으로는 단량체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이하, 예를 들면 2 내지 30 중량%의 양으로 존재한다.

[0045] 다른 알파,베타-에틸렌계 불포화 단량체의 예는 스티렌, 알파-메틸 스티렌, 알파-클로로스티렌 및 비닐 톨루엔과 같은 비닐 방향족 화합물; 아크릴로나이트릴 및 메타크릴로나이트릴과 같은 유기 나이트릴; 알릴 클로라이드 및 알릴 시아나이드와 같은 알릴 단량체; 및 1,3-부타디엔 및 2-메틸-1,3-부타디엔과 같은 단량체성 디엔이다. 이러한 다른 단량체는, 존재하는 경우, 단량체의 총 중량을 기준으로 30 중량% 이하, 예를 들면 2 내지 20 중량%의 양으로 존재한다.

[0046] 단량체 및 상대적인 양은 전형적으로는 생성되는 (메트)아크릴 중합체가 100℃ 이하, 전형적으로는 -50 내지

+70℃의 Tg를 갖도록 선택된다. 저온에서의 배터리 성능을 보장하기 위해서는 0℃ 미만의 더 낮은 Tg가 바람직하다.

- [0047] 산기-함유 아크릴 중합체는 일반적으로는, 중합가능한 단량체를 용매 또는 용매의 혼합물에 용해시킨 다음 전화 반응이 완결될 때까지 유리 라디칼 개시제의 존재하에 중합시키는, 통상적인 유리 라디칼 개시 용액 중합 기법에 의해 제조된다.
- [0048] 유리 라디칼 개시제의 예는 아조비스이소부티로나이트릴, 아조비스(알파,감마-메틸발레로나이트릴), 3급-부틸 퍼벤조에이트, 3급-부틸 퍼아세테이트, 벤조일 퍼옥사이드, 디-3급-부틸 퍼옥사이드 및 3급-아밀 퍼옥시 2-에틸 헥실 카보네이트와 같은, 단량체의 혼합물에서 가용성인 것들이다.
- [0049] 임의적으로는, 알킬 메르캅탄, 예를 들면, 3급-도데실 메르캅탄; 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤; 및 클로로포름과 같은 클로로하이드로카본과 같은 단량체의 혼합물에서 가용성인 연쇄 이동제(chain transfer agent)가 사용될 수 있다. 연쇄 이동제는 다양한 코팅 용도에 필요한 점도를 갖는 생성물을 제공하도록 분자량을 제어한다. 3급-도데실 메르캅탄이 바람직한데, 그 이유는 그것이 단량체에서 중합체 생성물로의 높은 전화율을 초래하기 때문이다.
- [0050] 산기-함유 (메트)아크릴 중합체를 제조하기 위하여, 일차적으로 용매를 가열하여 환류시킨 다음, 유리 라디칼 개시제를 함유하는 중합가능한 단량체의 혼합물을 환류하는 용매에 서서히 첨가한다. 유리 단량체 함량이 1.0% 미만, 일반적으로는 0.5% 미만으로 감소하도록 반응 혼합물을 중합 온도에서 유지시킨다.
- [0051] 본 발명의 공정에서 사용하기 위하여, 상술된 바와 같이 제조되는 산기-함유 (메트)아크릴 중합체는 바람직하게는 약 5000 내지 500,000, 예를 들면 10,000 내지 100,000, 일반적으로는 25,000 내지 50,000의 중량 평균 분자량을 가져야만 한다.
- [0052] 산기-함유 (메트)아크릴 중합체는 PVDF를 위한 분산제로서 작용한다. 전형적으로, PVDF는 전극 결합제를 형성시키기 위하여 (메트)아크릴 중합체 분산제를 함유하는 유기 희석제에 저전단 혼합하면서 첨가한다.
- [0053] PVDF 및 (메트)아크릴 중합체 분산제 이외에, 전극 결합제는 또한 (메트)아크릴 중합체 분산제를 위하여 별도로 첨가된 가교결합제를 포함할 수도 있다. 가교결합제는 희석제와 가용성이거나 분산가능하고, 존재하는 경우, (메트)아크릴 중합체와 회합된 카복실산기 및 하이드록실기와 반응하여야만 한다. 적합한 가교결합제는 아미노플라스틱 수지, 차단된 폴리이소시아네이트 및 폴리에폭사이드이다.
- [0054] 아미노플라스틱 수지의 예는 멜라민 또는 벤조구아나민과 같은 트리아진을 포름알데하이드와 반응시킴으로써 형성되는 것들이다. 이러한 반응 생성물은 반응성 N-메틸을 기를 함유한다. 일반적으로, 이러한 반응성 기는 메탄올, 에탄올, 부탄올 또는 이들의 혼합물로 에테르화시켜 그들의 반응성을 조정한다. 아미노플라스틱 수지의 화학적 제조 방법 및 용도에 대해서는 문헌["The Chemistry and Applications of Amino Crosslinking Agents or Aminoplast", Vol. V, Part II, page 21 ff., edited by Dr. Oldring; John Wiley & Sons/Cita Technology Limited, London, 1998]을 참조하라. 이들 수지는 사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)사에서 마프레날(MAPRENAL) MF980과 같은 등록상표 마프레날® 및 사이멜(CYMEL) 303 및 사이멜 1128과 같은 등록상표 사이멜®로 시판하고 있다.
- [0055] 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 전형적으로는 톨루엔 디이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌 디이소시아네이트 및 이소포론 디이소시아네이트, 및 이들의 이소시아네이트 이량체 및 삼량체와 같은 디이소시아네이트로, 여기서 이소시아네이트기는 ϵ -카프로락톤 및 메틸에틸 케톡심과 같은 물질과 반응("차단")한다. 경화 온도에서, 차단제는 (메트)아크릴 중합체와 회합된 하이드록실 작용기와 반응하는 노출 이소시아네이트 작용기를 차단 해제하여 노출시킨다. 차단된 폴리이소시아네이트 가교결합제는 바이엘(Bayer)사에서 데스모더 비엘(DESMODUR BL)이란 상품명으로 시판하고 있다.
- [0056] 폴리에폭사이드 가교결합제의 예는 다른 비닐 단량체와 공중합된 글리시딜 메타크릴레이트, 비스페놀 A의 디글리시딜 에테르와 같은 다가 페놀의 폴리글리시딜 에테르; 및 3,4-에폭시사이클로헥실메틸-3,4-에폭시사이클로헥산 카복실레이트 및 비스(3,4-에폭시-6-메틸사이클로헥실-메틸) 아디페이트와 같은 지환족 폴리에폭사이드로부터 제조되는 것들과 같은 에폭시-함유 (메트)아크릴 중합체이다.
- [0057] 가교결합성 단량체 및 별도로 첨가된 가교결합제와 회합된 것들을 비롯한 가교결합제가 바람직한데, 그 이유는 그들이, 존재하는 경우, 친수성 카복실산 및/또는 하이드록실기와 반응하여 이들 기가 리튬 이온 2차 배터리에 서 문제를 유발할 수 있는 수분의 흡수를 방지해 주기 때문이다.

- [0058] 상기에서 언급된 바와 같이, 전극 결합체는 전형적으로는, 적합한 분산액이 형성될 때까지 저전단 혼합하면서, PVDF를 (메트)아크릴 중합체 분산제 및, 존재하는 경우, 가교결합제를 함유하는 유기 희석제에 첨가함으로써 제조된다. 분산액은 전형적으로는 30 내지 80 중량%, 일반적으로는 40 내지 70 중량%의 수지 고형분 함량을 갖는다. PVDF는 일반적으로는, 수지 고형분의 중량을 기준으로, 45 내지 96 중량%, 전형적으로는 50 내지 90 중량%의 양으로 분산액 중에 존재하고; (메트)아크릴 중합체 분산제는 일반적으로는 2 내지 20 중량%, 전형적으로는 5 내지 15 중량%의 양으로 존재하며; 별도로 첨가된 가교결합제는 일반적으로는 15 중량% 이하, 전형적으로는 1 내지 15 중량%의 양으로 존재한다. 유기 희석제는 분산액의 총 중량을 기준으로 20 내지 80 중량%, 예를 들면 30 내지 70 중량%의 양으로 존재한다. 유기 희석제의 예는 메틸 에틸 케톤과 같은 케톤, 사이클로헥산온, 이소프로판, 아세토페논, 및 에틸렌 및 프로필렌 글리콜의 C₁ 내지 C₄ 알킬 에테르와 같은 에테르이다.
- [0059] 리튬 이온 전기 저장 장치용 전극을 제조하기 위하여, 리튬 이온 삽입(탈리)이 가능한 전기 활성 물질, 도전제, 가교결합제를 포함한 전극 결합체 분산액, 필요한 경우 추가의 유기 희석제, 및 임의 성분을 조합하여 슬러리를 형성한다. 방전 도중에, 탈리로서 공지된 공정에서 리튬 이온은 음극으로부터 방출되어 전류를 양극으로 운반한다. 충전 도중에, 삽입으로서 공지된 공정에서 리튬 이온은 양극에서 음극으로 이동하며, 거기에서 그들은 전극 내에 매립된다.
- [0060] 양극용 슬러리내에 함유된 활물질 입자를 구성하는 물질은 특별히 제한되지 않으며, 적합한 물질은 관심 있는 전기 저장 장치의 타입에 따라 선택될 수 있다. 그러나, 본 발명의 양극용 결합체 조성물을 사용함으로써 제조되는 양극용 슬러리내에 함유된 활물질 입자는 전형적으로는 리튬 삽입/탈리가 가능한 전기 활성 리튬 화합물이다. 그 예는 LiCoO₂, LiNiO₂, LiFePO₄, LiCoPO₄, LiMnO₂, LiMn₂O₄, Li(NiMnCo)O₂, Li(NiCoAl)O₂, 탄소 코팅된 LiFePO₄, 및 이들의 혼합물과 같은 리튬-함유 산화물 및 인산염이다.
- [0061] 전기 활성 리튬 화합물은 일반적으로는 슬러리의 전체 고형분 중량을 기준으로 45 내지 95 중량%, 전형적으로는 50 내지 90 중량%의 양으로 슬러리내에 존재한다.
- [0062] 전극 슬러리는 상기 성분들 이외에 요구되는 다른 성분들을 함유한다. 다른 성분으로는 전도도 공급제(conductivity providing agent), 결합제 및 임의적으로는 증점제를 포함한다.
- [0063] 상기 전도도 공급제의 예로는 탄소질 물질을 포함한다. 탄소질 물질의 예로는 그래파이트, 활성 탄소, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙(furnace black), 그래파이트, 탄소 섬유 및 풀러렌(fullerene)을 포함한다. 이들 중에서, 아세틸렌 블랙 또는 퍼니스 블랙이 사용될 수 있다. 전도도 공급제는 일반적으로는 슬러리의 전체 고형분 중량을 기준으로 2 내지 20 중량%, 전형적으로는 5 내지 10 중량%의 양으로 슬러리내에 존재한다.
- [0064] 결합제는 슬러리의 전체 고형분 중량을 기준으로 2 내지 20 중량%, 전형적으로는 5 내지 10 중량%의 양으로 슬러리내에 존재한다.
- [0065] 유기 희석제는 전형적으로는 슬러리의 총 중량을 기준으로 30 내지 90 중량%, 예를 들면 40 내지 80 중량%의 양으로 존재한다.
- [0066] 전극 슬러리는 전기 활성 리튬 화합물, 가교결합제를 포함하는 결합제, 전도성 물질, 필요한 경우 추가의 유기 희석제, 및 임의의 첨가제를 함께 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이러한 물질들은 교반기, 비드밀(bead mill) 또는 고압 균질기와 같은 공지된 수단으로 교반함으로써 함께 혼합할 수 있다.
- [0067] 전극 슬러리를 제조하기 위한 혼합 및 교반에 대해 말하자면, 활물질 입자의 응집물이 슬러리내에 잔류하지 않는 그러한 범위까지 이들 성분들을 교반할 수 있는 믹서뿐만 아니라 필수적이고 만족스러운 분산 조건이 선택되어야 한다. 분산도는 입자 게이지(particle gauge)를 사용하여 측정할 수 있으며, 혼합 및 분산은 바람직하게는 100 밀리미크론 이상의 응집물이 존재하지 않는 것을 보장하도록 수행된다. 이러한 조건을 충족하는 믹서의 예로는 볼밀, 샌드밀, 안료 분산기, 연마기, 초음파 분산기, 균질화기, 플래너터리 믹서(planetary mixer) 및 호바트 믹서(Hobart mixer)를 포함한다.
- [0068] 전극은 상기 슬러리를 금속 호일 또는 메쉬와 같은 적합한 집전 장치의 표면에 도포하여 코팅 필름을 형성시킨 다음 상기 코팅 필름을 경화시킴으로써 제조할 수 있다.
- [0069] 집전 장치는 그것이 전도성 물질로 제조된 경우에는 특별히 제한되지 않는다. 리튬 이온 2차 배터리에서는, 철, 구리, 알루미늄, 니켈 또는 스테레스강과 같은 금속으로 제조된 집전 장치가 사용된다. 전형적으로는, 시트 또는 메쉬 형태의 알루미늄 또는 구리가 사용된다.

- [0070] 집전 장치의 형상 및 두께는 특별히 제한되지 않지만, 집전 장치는 바람직하게는 약 0.001 내지 0.5mm의 두께를 갖는 시트와 유사하다.
- [0071] 집전 장치에 슬러리를 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 슬러리는 닥터 블레이드 코팅, 딥 코팅, 리버스 롤 코팅(reverse roll coating), 다이렉트 롤 코팅(direct roll coating), 그라비아 코팅, 압출 코팅, 침지 또는 브러싱에 의해 도포된다. 슬러리의 도포량은 특별히 제한되지 않지만, 액체 매질이 제거된 후에 형성되는 활물질 층의 두께는 전형적으로는 25 내지 150 마이크론(μm), 예를 들면 30 내지 125 μm 이다.
- [0072] 도포 후에 코팅 필름을 경화 또는 가교결합시키는 방법은 적어도 150°C, 예를 들면 적어도 200°C, 예를 들면 225°C 내지 300°C와 같은 승온에서 가열함으로써 실시될 수 있다. 가열 시간은 어느 정도 온도에 의존할 것이다. 일반적으로는, 더 고온은 경화에 더 적은 시간을 필요로 한다. 전형적으로, 경화 시간은 적어도 15분, 예를 들면 15 내지 60분이다. 경화 온도 및 시간은 경화된 필름내의 (메트)아크릴 중합체가 가교결합, 즉, 공유 결합이 카복실산기 및 하이드록실기와 같은 (메트)아크릴 중합체 쇄 상의 공반응성 기와 아미노플라스트의 N-메틸을 및/또는 N-메틸을 에테르기, 또는 자가-경화성 (메트)아크릴 중합체의 경우에는, N-알콕시메틸 아미드기 사이에서 형성되기에 충분해야만 한다. 경화 또는 가교결합의 범위는 전형적으로는 메틸 에틸 케톤(MEK)과 같은 용매에 대한 내성으로서 측정된다. 테스트는 ASTM D-540293에 기술된 바와 같이 수행된다. 이중 러빙, 즉 1회 전후 이동의 수를 기록한다. 이러한 테스트는 때로는 "MEK 내성(MEK Resistance)"이라 지칭된다. 따라서, (자가-경화성 (메트)아크릴 중합체 및 별도로 첨가된 가교결합제를 가진 (메트)아크릴 중합체를 포함하는) (메트)아크릴 중합체 및 가교결합제를 결합제 조성물로부터 단리하고, 필름으로서 침착시킨 다음, 결합제 필름이 가열되는 온도에서 및 시간 동안 가열한다. 필름을 MEK 내성에 대해 측정한다. 따라서, 가교결합된 (메트)아크릴 중합체는 적어도 50, 전형적으로는 적어도 75 이중 러빙의 MEK 내성을 가질 것이다. 또한, 가교결합된 (메트)아크릴 중합체는 하기에서 언급되는 전해질의 용매에 대해 내용매성이다.
- [0073] 전기 저장 장치는 상기 전극을 사용함으로써 제조될 수 있다. 배터리와 같은 전기 저장 장치는 전해질 용액을 함유하며, 통상적으로 사용되는 방법에 따라 세퍼레이터와 같은 부품들을 사용하여 제조할 수 있다. 보다 구체적인 제조 방법으로서, 음극 및 양극을 그들 사이의 세퍼레이터와 함께 조립하고, 생성되는 어셈블리를 배터리의 형상에 따라 감거나 벤딩한 다음 배터리 용기(battery container)내에 집어 넣고, 전해질 용액을 배터리 용기내로 주입한 다음, 배터리 용기를 밀봉한다. 배터리의 형상은 코인, 버튼 또는 시트, 원통형, 정방형 또는 평면형과 유사할 수 있다.
- [0074] 전해질 용액은 액체 또는 겔일 수 있으며, 배터리로서 효과적으로 작용할 수 있는 전해질 용액은 음극 활물질 및 양극 활물질의 타입에 따라 전기 저장 장치에서 사용되는 공지된 전해질 용액 중에서 선택될 수 있다.
- [0075] 전해질 용액은 적합한 용매 중에 용해된 전해질을 함유하는 용액일 수 있다.
- [0076] 상기 전해질로서는 통상적으로 공지된 리튬 이온 2차 배터리용의 리튬 염이 사용될 수 있다. 리튬 염의 예로는 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiB}_4\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 및 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 를 포함한다.
- [0077] 상기 전해질을 용해시키기 위한 용매는 특별히 제한되지 않으며, 이들의 예로는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 카보네이트 화합물; Y-부틸 락톤과 같은 락톤 화합물; 트리메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸 에테르, 2-에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 및 2-메틸테트라하이드로퓨란과 같은 에테르 화합물; 및 디메틸 설폭사이드와 같은 설폭사이드 화합물을 포함한다.
- [0078] 전해질 용액중에서의 전해질의 농도는 바람직하게는 0.5 내지 3.0 몰/L, 보다 바람직하게는 0.7 내지 2.0 몰/L이다.
- [0079] 대향 전극의 경우, 활물질은 일반적으로 상술된 바와 같은 탄소질 물질 또는 리튬 이온으로 도핑될 수 있는 다른 매트릭스 물질이다. 대향 전극은 일반적으로 상술된 바와 같이 제조된다.
- [0080] 실시예
- [0081] 하기 실시예들은 본 발명을 예시하는 것으로, 본 발명이 그들의 상세한 내용으로 국한되는 것으로 이해되어서는 안된다. 실시예 뿐만 아니라 명세서 전반에서 모든 부 및 백분율은 별도로 지적되지 않는 한 중량에 의한다.
- [0082] 하기 실시예에서, 실시예 1 내지 3은 다양한 폴리비닐리덴 (메트)아크릴 중합체를 유기 용매에 분산시키는데 사

용되는 다양한 (메트)아크릴 중합체의 합성 방법을 나타낸 것이다.

[0083] 실시예 4 내지 12는 실시예 1 내지 3의 (메트)아크릴 중합체 분산제를 사용하여 제조한 PVDF 결합제 분산액을 나타낸 것이다.

[0084] 실시예 14 내지 29 및 31은 실시예 4 내지 12의 PVDF 결합제 분산액, 전도성 탄소, 전기 활성 리튬 화합물, 및 아미노플라스트를 사용하여 제조한 슬러리를 나타낸 것이다. 또한, 이들 실시예는 리튬 이온 배터리에서 양극으로서 제공하는 집전 장치에 슬러리를 도포하는 방법을 나타낸 것이다.

[0085] 실시예 13(비교예)은 N-메틸-2-피롤리돈 중에 용해된 통상적인 PVDF 결합제를 나타낸 것이다.

[0086] 실시예 30(비교예)은 실시예 13의 PVDF 결합제를 사용하여 제조한 슬러리 및 리튬 이온 배터리에서 양극으로서 제공하는 집전 장치에 이러한 슬러리를 도포하는 방법을 나타낸 것이다.

[0087] 실시예 1

[0088] 58℃의 이론적 유리 전이 온도(Tg)를 가진 (메트)아크릴 중합체는 다음과 같이 제조하였다:

	성분	양(g)
충전물 1:	프로필렌 글리콜의 메틸에테르	658.0
충전물 2: (예비혼합)	메틸 메타크릴레이트	1121.1
	에틸 아크릴레이트	435.9
	하이드록시 에틸 아크릴레이트	33.2
	메타크릴산	33.15
충전물 3:	3급 아밀 퍼옥시 2-에틸 헥실 카보네이트	33.8
(예비혼합)	프로필렌 글리콜의 메틸에테르	169.6
충전물 4:	3급 아밀 퍼옥시 2-에틸 헥실 카보네이트	11.9
(예비혼합)	프로필렌 글리콜의 메틸에테르	169.6
충전물 5:	프로필렌 글리콜의 메틸에테르	584.6

[0089]

[0090] 교반기, 환류 냉각기, 온도계, 가열 맨틀 및 질소 유입구가 장착된 적합한 반응 용기에, 충전물 1을 주변 온도에서 첨가하였다. 이어서, 온도를 환류 온도(~150℃)로 상승시키고, 그때 충전물 3의 촉매 예비혼합물을 185분간에 걸쳐 첨가하였다. 충전물 3의 첨가를 시작한지 5분 후에, 충전물 2를 180분간에 걸쳐 첨가하였다. 충전물 2 및 3의 첨가가 완결되었을 때, 충전물 4를 60분간에 걸쳐 첨가한 다음, 환류 온도(~150℃)에서 추가로 60분 동안 유지하였다. 그 후, 반응 온도를 40℃로 냉각하고, 충전물 5를 첨가한 다음, 30분 동안 유지하였다. 이렇게 형성된 중합체 생성물은 52%의 이론적인 고형분 함량을 가졌다.

[0091] 실시예 2

[0092] 메틸 메타크릴레이트의 30%를 2-에틸 헥실 아크릴레이트로 대체하였다는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합체와 동일한 방식으로 -12℃의 Tg를 가진 (메트)아크릴 중합체를 제조하였다.

[0093] 실시예 3

[0094] 메틸 메타크릴레이트의 50%를 2-에틸 헥실 아크릴레이트로 대체하였다는 것을 제외하고는 실시예 1의 중합체와 동일한 방식으로 -44℃의 Tg를 가진 (메트)아크릴 중합체를 제조하였다.

[0095] 실시예 4

[0096] 1 쿼트 용량의 페인트 캔에, 297.0g의 이소포론 및 70.0g의 실시예 2로부터의 (메트)아크릴 공중합체를 배치하였다. 생성된 혼합물을 중간 소용돌이를 유지하면서 카울스 블레이드(Cowles blade)를 사용하여 격렬하게 교반하였다. 324g의 폴리비닐리덴 디플루오라이드 분말인 카이나르 HSV 900(Kynar HSV 900)(아르케마(Arkema)사 제품)을 소 분획으로 첨가하면서 계속 혼합하였다. 폴리비닐리덴 디플루오라이드 분말을 모두 첨가한 후 추가로 45분 동안 계속 혼합하였다.

[0097] 실시예 5 내지 9

[0098] 유사한 절차를 이용하여, 하기 표 1에 나타나 있는 바와 같이 10:90 중량비의 (메트)아크릴 공중합체 및 PVDF의 조합으로부터 PVDF 분산액을 제조하였다.

[0099] 표 1

[0100] 실시예 5 내지 9의 분산액 세부 명세

실시예	(메트)아크릴 공중합체	폴리비닐리덴 디플루오라이드
실시예 5	실시예 1	블렌드 ¹ : PVDF T-1(인너 몽골리아 완하오 플루오로케미칼 캄파니 리미 티드 제품) 카이나르 HSV 500(아르케마사 제품) 하일라(Hylar) 5000(솔베이(Solvay)사 제품)
실시예 6	실시예 1	카이나르 HSV 900
실시예 7	실시예 1	PVDF T-1(인너 몽골리아 완하오 플루오로케미칼 캄파니 리미 티드 제품)
실시예 8	실시예 2	PVDF T-1(인너 몽골리아 완하오 플루오로케미칼 캄파니 리미 티드 제품)
실시예 9	실시예 3	PVDF T-1(인너 몽골리아 완하오 플루오로케미칼 캄파니 리미 티드 제품)

[0101]

[0102] ¹ PVDF T-1/카이나르 500/하일라 5000, 중량비 36/32/32

[0103] 실시예 10

[0104] 실시예 4의 PVDF 분산액(200g)에 아미노플라스트 가교결합제 사이멜(Cymel) 303(사이텍 인더스트리즈(Cytec Industries)의 멜라민-타입, 2.34g)을 첨가한 다음 카울스 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합하여 결합제 분산액을 제조하였다.

[0105] 실시예 11

[0106] 실시예 4의 PVDF 분산액(200g)에 사이멜 303(11.18g) 및 실시예 2의 (메트)아크릴 공중합체(76.5g)을 첨가한 다음 카울스 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합하여 결합제 분산액을 제조하였다.

[0107] 실시예 12

[0108] 실시예 5의 PVDF 분산액(296.3g)에 사이멜 303(3.66g)을 첨가한 다음 카울스 블레이드를 사용하여 30분 동안 혼합하여 결합제 분산액을 제조하였다.

[0109] 실시예 13(비교예)

[0110] 플라스틱 용기에 용매 등급 N-메틸-2-피롤리돈(애쉬랜드(Ashland)사 제품, 570.7g)을 첨가하였다. 카울스 블레이드로 교반하면서, 카이나르 HSV 900 PVDF(29.3g)를 분획으로 첨가하였다. PVDF가 완전히 용해될 때까지 계속 교반하였다.

[0111] 실시예 14

[0112] 플라스틱 컵에 이소포론(41.0g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.16g), 사이멜 303(0.12g), 실시예 2로부터의 (메트)아크릴 공중합체(0.55g) 및 전도성 탄소 수퍼 C65(Super C65)(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서(dual-asymmetric centrifugal mixer)내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 캐소드 활성 분말 리튬 철 인산염(LFP) (14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0113] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포(draw-down application)하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 190℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 46 마이크론의 평균 건조 필름 두께(DFT)를 측정하였다.

[0114] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0115] 실시예 15

[0116] 플라스틱 컵에 이소포론(41.0g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.75g), 사이멜 303(0.02g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

- [0117] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 46 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0118] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0119] 실시예 16
- [0120] 플라스틱 컵에 이소포론(78.5g), 실시예 5로부터의 결합제 분산액(3.34g) 및 수퍼 C65(2.0g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(16.1g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0121] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 120℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 57 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0122] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0123] 실시예 17
- [0124] 플라스틱 컵에 이소포론(54.0g), 실시예 5로부터의 결합제 분산액(4.04g) 및 수퍼 C65(2.4g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(19.5g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0125] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 71 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0126] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0127] 실시예 18
- [0128] 플라스틱 컵에 이소포론(40.7g), 실시예 6로부터의 결합제 분산액(3.08g), 사이멜 303(0.35g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0129] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 47 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0130] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0131] 실시예 19
- [0132] 플라스틱 컵에 이소포론(38.2g), 실시예 6로부터의 결합제 분산액(1.80g), 사이멜 303(0.02g) 및 수퍼 C65(1.1g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(18.9g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0133] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 42 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0134] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0135] 실시예 20
- [0136] 플라스틱 컵에 이소포론(41.1g), 실시예 12로부터의 결합제 분산액(2.67g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블

렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0137] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 44 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0138] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0139] 실시예 21

[0140] 플라스틱 컵에 이소포론(38.5g), 실시예 12로부터의 결합제 분산액(1.56g) 및 수퍼 C65(1.1g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(18.9g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0141] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 43 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0142] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0143] 실시예 22

[0144] 플라스틱 컵에 이소포론(41.0g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.72g), 사이멜 303(0.04g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0145] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 47 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0146] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0147] 실시예 23

[0148] 플라스틱 컵에 이소포론(40.9g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.16g), 사이멜 303(0.06g), 실시예 2로부터의 (메트)아크릴 공중합체(0.66g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0149] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 44 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0150] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0151] 실시예 24

[0152] 플라스틱 컵에 이소포론(41.0g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.16g), 사이멜 303(0.12g), 실시예 2로부터의 (메트)아크릴 공중합체(0.55g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0153] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 46 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0154] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0155] 실시예 25

- [0156] 플라스틱 컵에 이소포론(41.0g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.72g), 아미노플라스트 가교결합제 사이멜 1123(사이텍 인더스트리즈사의 벤조구아나민-타입)(0.04g), 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0157] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 46 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0158] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0159] 실시예 26
- [0160] 플라스틱 컵에 이소포론(54.1g), 실시예 7로부터의 결합제 분산액(3.88g), 사이멜 303(0.02g) 및 수퍼 C65(2.4g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(19.5g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0161] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 94 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0162] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0163] 실시예 27
- [0164] 플라스틱 컵에 이소포론(54.1g), 실시예 9로부터의 결합제 분산액(3.88g), 사이멜 303(0.02g) 및 수퍼 C65(2.4g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(19.5g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0165] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 92 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0166] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.
- [0167] 실시예 28
- [0168] 플라스틱 컵에 이소포론(34.7g), 실시예 11로부터의 결합제 분산액(3.74g) 및 수퍼 C65(2.4g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(19.2g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0169] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 41 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.
- [0170] 실시예 29
- [0171] 플라스틱 컵에 이소포론(34.4g), 실시예 10으로부터의 결합제 분산액(4.01g) 및 수퍼 C65(2.4g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(19.2g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.
- [0172] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 44 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0173] 실시예 30(비교예)

[0174] 플라스틱 컵에 NMP(32.8g), 실시예 13으로부터의 결합제(32.79g) 및 수퍼 C65(1.6g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(12.8g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0175] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 120℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 41 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0176] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0177] 실시예 31

[0178] 플라스틱 컵에 이소포론(41g), 실시예 8로부터의 결합제 분산액(2.16g), 사이멜 1123(0.12g), 실시예 2로부터의 (메트)아크릴 공중합체(0.55g) 및 수퍼 C65(1.8g)을 첨가하였다. 생성된 블렌드를 이중-비대칭 원심 믹서내에 배치한 다음, 2350 rpm에서 5분 동안 혼합하였다. 이러한 혼합된 블렌드에 LFP(14.4g)을 첨가한 다음, 생성되는 조성물을 이중-비대칭 원심 믹서에서 2350 rpm에서 5분 동안 2차 혼합하여 배합 슬러리를 제조하였다.

[0179] 닥터 블레이드를 사용하여 생성된 배합 슬러리를 드로-다운 도포하여 예비-클리닝된 알루미늄 호일상에서 습식 필름을 제조하였다. 생성된 습식 필름을 오븐내에서 적어도 10분 동안 246℃의 최대 온도로 가열하였다. 냉각시킨 후, 마이크로미터를 사용하여 5개의 측정값으로부터 46 미크론의 평균 DFT를 측정하였다.

[0180] 이러한 코팅에 대한 배터리 성능 데이터가 하기 표 3에 나타나 있다.

[0181] 하기 표 2는 실시예 14 내지 31의 조성물을 요약하여 나타낸 것이다.

[0182] 표 2

[0183] 실시예 14-31의 요약

	(메트)아크릴 중합체 실시에 번호	Tg (°C)	PVDF 실시에 번호	아미노 플라스트 ID	(메트)아크릴/ PVDF/아미노 플라스트 중량비	(메트)아크릴/ PVDF 중량비	(메트)아크릴/ 아미노플라스 트 중량비	전체 수지 고형 분	고형 분 중 의 중량 % LFP	중량% 고형분 전도성 탄소	경화 온도 (°C)	DFT (μm)	테스트 온도 (°C)
14	실시에 2	-12	8	사이델 303	23:70:7	30:70	5	10	80	10	190	46	25
15	실시에 2	-12	8	사이델 303	10:89:1	10:90	10	10	80	10	246	46	25
16	실시에 1	58	5	사이델 303	25:70:5	30:70	5	10	80	10	120	57	25
17	실시에 1	58	5	사이델 303	25:70:5	30:70	5	10	80	10	246	71	25, 0
18	실시에 1	58	6	사이델 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	47	25
19	실시에 1	58	6	사이델 303	10:88:2	10:90	5	5	90	5	246	42	25
20	실시에 1	58	12	사이델 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	44	25
21	실시에 1	58	12	사이델 303	10:88:2	10:90	5	5	90	5	246	43	25
22	실시에 2	-12	8	사이델 303	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	47	25, 0
23	실시에 2	-12	8	사이델 303	27:70:3	30:70	10	10	80	10	246	44	25
24	실시에 2	-12	8	사이델 303	23:70:7	30:70	5	10	80	10	246	46	25, 0
25	실시에 2	-12	8	사이델 1123	10:88:2	10:90	5	10	80	10	246	46	25
26	실시에 1	58	7	사이델 303	10:89:1	10:90	5	10	80	10	246	94	25
27	실시에 3	-44	9	사이델 303	10:89:1	10:90	5	10	80	10	246	92	25
30	-	-	13	-	-	-	-	10	80	10	120	41	25, 0
31	실시에 2	-12	8	사이델 1123	23:70:7	30:70	5	10	80	10	246	46	25

[0184]

[0185] 표 3

[0186] 상기 실시예들로부터 제조된 코인-셀 배터리(coin-cell battery)에 대한 방전 데이터 (표 3은 (시간당) 다양한 방전율(discharge C-rate)에 대한 셀 비용량(cell specific capacity)(밀리암페어-시간/그램)(mAh/g)을 나타낸다)

실시예	온도	방전율(hr ⁻¹)							1.0의 방전율에서 약 50 사이클 후의 % 용량 보유율
		0.2	0.4	0.8	1.6	3.2	6.4	1.0	
14	25°C	168.4	166.5	162.7	154.8	134.8	78.5	159.0	90.8
15	25°C	158.0	156.1	153.2	147.5	135.2	106.5	151.1	94.8
16	25°C	156.2	153.4	147.7	135.4	110.3	56.4	142.9	90.3
17	25°C	151.6	149.3	145.1	135.5	116.1	73.1	142.0	94.2
17	0°C	142.2	135.7	125.8	111.2	91.0	23.5	122.1	97.1
18	25°C	160.6	159.2	156.3	151.3	142.6	124.8	155.3	99.6
19	25°C	165.2	163.6	160.1	151.2	119.5	0.0	157.2	97.4
20	25°C	167.4	166.1	163.1	157.3	146.4	124.3	162.0	99.1
21	25°C	158.4	156.1	152.0	130.8	10.9	0.0	142.9	3.3
22	25°C	158.2	156.2	153.2	147.6	136.8	114.2	151.3	96.2
22	0°C	151.3	142.9	131.0	120.9	101.2	68.9	127.1	97.3
23	25°C	159.9	158.2	154.6	146.9	126.3	74.0	151.6	92.6
24	25°C	166.2	164.5	161.0	155.2	143.8	120.5	159.6	96.1
24	0°C	148.8	139.4	125.5	117.2	96.7	58.3	123.3	96.2
25	25°C	165.9	164.1	160.9	155.1	142.5	113.1	159.1	95.0
26	25°C	156.9	154.8	151.4	144.6	130.5	93.8	149.2	96.0
27	25°C	152.4	150.4	146.6	139.1	119.9	47.8	143.9	94.2
30	25°C	154.9	152.9	148.8	140.1	122.4	89.4	144.2	90.2
30	0°C	145.0	137.9	126.4	113.9	95.8	69.9	123.1	98.4
31	25°C	166.0	164.4	161.0	154.0	133.4	11.6	158.4	91.8

[0187]

[0188] 상기 실시예들에서 사용된 이중-비대칭 원심 믹서는 플랙테크, 인코포레이티드(FlackTec, Inc.)사의 모델 DAC 400.1 FVZ 또는 썬키 유에스에이, 인코포레이티드(Thinky USA, Inc.)사의 모델 ARM-310 이었다. 전기 활성 리튬 화합물은 포스테크 리튬, 인코포레이티드(Phostech Lithium, Inc.)사의 리튬 철 인산염인 라이프 파워 P2 로트 번호 1110GY195(Life Power P2 lot# 111 OGY195)였다. 슬러리를 도포하기 전에 타르그레이(Targray)사의 알루미늄 호일 알로이 1085를 아세톤으로 클리닝하였다. 조절가능한 닥터 블레이드를 사용하는 대형 자동 필름 코터(MTI 코포레이션(MTI Corporation)사의 MSK-AFA-II)를 사용하여 89 mm/sec 의 속도에서 제형을 알루미늄 호일 상에 습식 필름으로 도포하였다. 습식 코팅된 호일을 배터리 성능을 위하여 오븐내에 배치하였다.

[0189] 이어서, 건조 코팅된 호일을 롤 캘린더 프레스(roll calendar press)(MTI 코포레이션사 제품)에 통과시켜 25 내지 30% 압축을 달성하였다. 진공 건조 후, 애노드로서 리튬 금속을 사용하고 전해질로서 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트 및 디메틸 카보네이트 용매 중의 1몰 LiPF₆를 사용하여 2개의 코인-타입 반쪽 전지 배터리(coin-type half-cell battery)를 조립하였다. 이어서, 배터리 테스터(아르빈 인스트루먼트즈(Arbin Instruments)사 제품) 상에서 각각 0.2C, 0.4C, 0.8C, 1.6C, 3.2C 및 6.4C 충전/방전율에 상응하는 전류에서 5 사이클에 대해, 이어서 1C 방전율에 상응하는 전류에서 50 사이클에 대해 4.1-2.5V의 전위창(potential window)을 사용하여 코인 셀 배터리(coin cell battery)를 테스트하였다. 각각의 방전율(C-rate)에 대한 처음 5 사이클의 평균으로부터 리튬 철 인산염의 방전 용량(mAh/g)을 계산하였다. 소정의 건조 코팅된 호일에 대한 2개의 복제 셀의 고용량 코인-타입 반쪽 전지로부터의 방전 용량 평균이 표 3에 기록되어 있다. 방정식: [100 x 제 1 사이클 용량 / 최종 사이클 용량]에 따라, 1C에서의 제 1 충전-방전 사이클 및 1C에서의 최종 충전-방전 사이클 후의 방전 용량의 계수로부터 용량 보유율을 계산하여 백분율로서 기록하였다.

[0190] "방전율(C-rate)"은 시간당 방전율 값의 역수와 동등한 기간 동안 일정한 정전 용량을 갖는 전지가 완전히 방전하는데 필요한 전류 값을 지칭한다는 사실에 주목해야 한다. 예를 들면, 0.2C에서의 방전 용량은 5시간 내에 배터리를 완전히 방전하는데 필요한 전류 값에서 리튬 철 인산염의 건조 코팅된 필름 용량(mAh/g)을 지칭한다. 이와 마찬가지로, 1C에서의 방전 용량은 1시간 내에 배터리를 완전히 방전하는데 필요한 전류 값에서 리튬 철 인

산염의 건조 코팅된 필름 용량(mAh/g)을 지칭한다.

[0191] 실시예로부터의 일부 관찰 결과:

[0192] 1. (메트)아크릴 결합제와 함께 분산된 PVDF 결합제는 대조군 보다 더 우수한 배터리 성능을 제공한다. 실시예 30은 결합제가 NMP 중에 용해된 배터리 등급 PVDF인 표준 대조군이다. 실시예 18은 동일한 배터리 등급 PVDF를 이소포론 중에 분산시켜 더 우수한 배터리 성능; 고방전율에서 더 높은 용량; 및 더 우수한 수명 유지율을 초래하기 위하여 (메트)아크릴 중합체를 사용한다.

[0193] 2. 필름 빌드(film build)는 변화될 수 있다. 대부분의 실시예는 대략 50 μ m 두께의 건조 필름을 사용한다. 실시예 17은 전극 코팅이 71 μ m 두께로 제조될 수 있다는 것을 보여준다. 실시예 26 및 27은 전극 코팅이 92-94 μ m 두께로 제조될 수 있다는 것을 보여준다.

[0194] 3. 높은 경화 온도는 더 우수한 성능을 제공한다. 실시예 15 및 17은, 캐소드 코팅이 246 $^{\circ}$ C에서 경화되는 경우에 개선된 배터리 수명(> 94% 용량 유지율)을 나타낸다. 120 $^{\circ}$ C에서 경화된 코팅 실시예 16 및 190 $^{\circ}$ C에서 경화된 코팅 실시예 14는 단지 90% 용량 유지율을 갖는다. 고온은 (메트)아크릴 중합체와 PVDF의 융합에 도움을 주며, 더 높은 수준의 (메트)아크릴 중합체의 가교결합을 제공하는 것으로 생각된다.

[0195] 4. 캐소드 활성 농도는 변화될 수 있다. 실시예 18 및 19는 각각 80% 및 90% LFP 활성 농도를 나타낸다.

[0196] 5. (메트)아크릴 중합체 수준 및 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비는 배터리 성능에 중요하다. 낮은 Tg (메트)아크릴 중합체 및 높은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비를 사용하면, 낮은 (메트)아크릴 중합체 수준이 더 우수하다(실시예 15가 실시예 23보다 더 우수하다). 낮은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비에서는, 높은 (메트)아크릴 중합체 수준이 더 우수하다(실시예 24가 실시예 22보다 더 우수하다). 낮은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비는 임의의 소정의 (메트)아크릴 중합체 수준에서 더 우수하다(실시예 22가 실시예 15보다 더 우수하며, 실시예 24가 실시예 23보다 더 우수하다). 낮은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비에서 높은 Tg (메트)아크릴 중합체를 사용하면, 낮은 (메트)아크릴 중합체 수준이 더 우수하다(실시예 20이 실시예 17보다 더 우수하다).

[0197] 6. 아미노플라스트 타입은 높은 (메트)아크릴 중합체 수준에서 중요하다. 낮은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비 및 낮은 (메트)아크릴 중합체 수준에서는, 멜라민-타입 가교결합체(사이멜 303) 또는 벤조구아니딘-타입 가교결합체(사이멜 1123)이 거의 등가이다(실시예 22 및 25). 낮은 (메트)아크릴 중합체/아미노플라스트 중량비 및 높은 (메트)아크릴 중합체 수준에서는, 멜라민-타입 가교결합체가 벤조구아니딘-타입 가교결합체보다 더 우수하다(실시예 24 및 31).

[0198] 7. 높은 MW PVDF는 더 우수한 결과를 제공한다. 실시예 19는 높은 MW 배터리 등급 PVDF가 실시예 21에서 사용된 통상적인 PVDF의 블렌드에 비해 높은 활성 물질 하중(90%)에서 더 우수한 배터리 성능을 획득할 수 있다는 것을 알려준다. 실시예 19: 3.2C 방전율에서 119.5 mAh/g, 1C 방전율에서 50 사이클 후에 97.4% 용량 유지. 실시예 21: 3.2C 방전율에서 10.9 mAh/g, 1C 방전율에서 50 사이클 후에 3.3% 용량 유지.

[0199] 8. 낮은 Tg는 저온 배터리 성능에 더 우수하다. NMP에 용해된 PVDF를 사용하는 대조군(실시예 30)은 0 $^{\circ}$ C에서 테스트하였을 때 69.9 mAh/g을 나타낸다. 하기 실시예들은, 배터리 용량을 0 $^{\circ}$ C에서 측정하였을 때, 본 발명에서의 낮은 Tg (메트)아크릴 중합체 분산액이 더 우수한 성능을 제공한다는 것을 나타낸다. -12 $^{\circ}$ C의 Tg를 가진 (메트)아크릴 중합체를 사용함으로써, 대조군에 근접하는 저온 성능을 얻을 수 있다:

[0200] 실시예 30은 NMP 중에 용해된 PVDF로 제조된 대조군이다 - 6.4C 방전율에서의 용량 69.9 mAh/g.

[0201] 실시예 24는 -12 $^{\circ}$ C의 Tg를 가진 70:30 PVDF:(메트)아크릴 중합체이다 - 6.4C 방전율에서의 용량 58.3 mAh/g.

[0202] 지금까지 본 발명의 특정 실시태양들을 예시 목적으로 기술하였지만, 본 기술 분야의 전문가들에게는 첨부된 특허청구범위에서 정의되는 바와 같은 본 발명의 범주를 벗어나지 않고서도 본 발명의 상세한 내용이 다양하게 변경될 수 있다는 사실은 자명할 것이다.

[0203] 본 발명의 다양한 실시태양을 "포함하는"이란 용어로 기술하였지만, '필수적으로 이루어진' 또는 '이루어진' 실시태양도 또한 본 발명의 범주내에 속한다.