



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0122695
(43) 공개일자 2022년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01B 1/22 (2006.01)
H01B 1/24 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
H01B 1/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7025728
(22) 출원일자(국제) 2020년11월23일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2022년07월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2020/061754
(87) 국제공개번호 WO 2021/133490
국제공개일자 2021년07월01일
(30) 우선권주장
62/952,620 2019년12월23일 미국(US)

(71) 출원인
알케마 인코포레이티드
미국 펜실베이니아주 19406 킹 오브 프리시아 퍼스트 애비뉴 900
(72) 발명자
핀 토마스 제이.엠.
프랑스 69007 리옹 뒤편 자블라 68
박 신애
대한민국 01430 서울 서울 도봉구 해동로 231
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

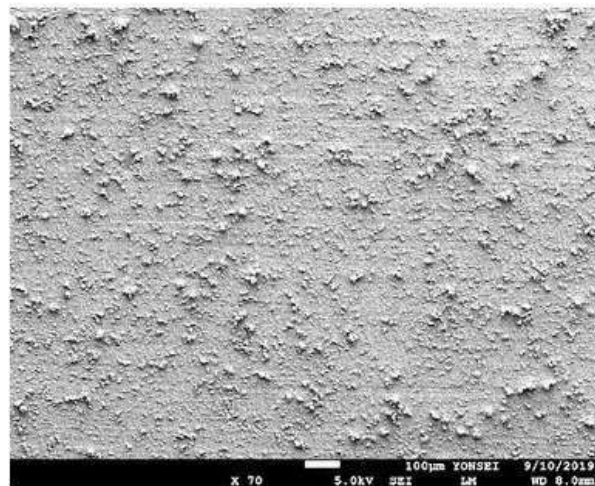
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 배터리를 위한 중합체 결합제를 갖는 코팅된 전극

(57) 요약

과립화된 중합체 결합제 조성물을 사용하여 배터리 전극을 제조하는 방법으로서, 상기 결합제 조성물이 응집된 입자들을 포함하고, 상기 응집된 입자들 중 95중량% 초과는 400um 이상 2.5mm 미만이고, 벌크 밀도가 0.4g/cc 초과인 상기 방법이 개시되어 있다.

대표도 - 도1

분말 x70



(52) CPC특허분류

H01B 1/24 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

배터리 전극을 제조하는 방법으로서,

- a. 과립화된 중합체 결합제 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 결합제 조성물이, 바람직하게는 라즈베리 형태(raspberry morphology)를 갖는, 응집된 입자들을 포함하고, 응집된 입자들 중 95중량% 초과는 400um 이상 2.5mm 미만이고, 벌크 밀도는 0.4g/cc 초과인, 상기 제공 단계,
- b. 과립화된 중합체 결합제 조성물, 용매 및 전극 재료를 배합하는 단계로서, 배합이 전극-형성 조성물을 제공하고, 상기 중합체 결합제 조성물이 상기 용매에 용해되는, 상기 배합 단계,
- c. 상기 전극-형성 조성물을 전기전도성 기판의 적어도 하나의 표면에 도포하는 단계 및
- d. 상기 전극-형성 조성물 중의 상기 유기 용매를 증발시켜, 상기 전기전도성 기판 상에 복합 전극 층을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)가

- b1. 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물을 유기 용매에 첨가하는 단계,
- b2. 용해되어 상기 과립화된 결합제의 용액이 제공될 때까지 혼합하는 단계,
- b3. 전극 재료와 상기 과립화된 결합제의 용액을 배합하여 전극-형성 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물이 플루오로중합체, SBR, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 아크릴 중합체, 폴리우레탄, 스티렌 중합체, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 열가소성 폴리우레탄(TPU) 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 중합체를 포함하는, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물이 플루오로중합체를 포함하는, 방법.

청구항 5

제2항에 있어서, 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물이 플루오로중합체를 포함하는, 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 플루오로중합체가, ASTM 방법 D-3835에 따라 450°F(232C) 및 100sec⁻¹에서 측정시, 5kPoise 초과, 바람직하게는 15kPoise 초과인 용융 점도를 갖는, 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 플루오로중합체가, 적어도 50중량%의 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위, 바람직하게는 적어도 75중량%의 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체를 포함하는, 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 플루오로중합체가 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위 및 1 내지 30중량%의 헥사플루오로

프로펜 단량체 단위를 포함하는 공중합체인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 재료가 리튬 및 전이금속의 산화물, 황화물 또는 수산화물; 탄소질 재료; 나노-티타네이트 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 활성 물질을 포함하는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 전극 재료가 전기전도성-부여 첨가제를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 재료가 0.5 내지 100 μm 의 평균 직경을 갖는 입자 형태의 탄소질 재료를 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 입자들이 0.6g/cc 이상의 벌크 밀도를 갖는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 응집된 입자들이 400 μm 초과 2,000마이크론 미만인, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 형성되는 전극.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 제조된 전극을 포함하는 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학 장치의 코팅에 사용되는 중합체 결합제 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전극은 배터리, 커패시터, 울트라-커패시터, 비수계 이차 전지 등을 포함하지만 이에 제한되지 않는 에너지 저장 장치에 사용된다.

[0003] 현재 전극을 생산하는 두 가지 주요 방법이 있다: "습식" 방법 및 "건식" 방법. 습식 방법에서는, 용매 용액 또는 분산액 형태의 중합체 결합제를 하나 이상의 활성 분말형 전극 형성 재료와 혼합하여 슬러리 분산액 또는 페이스트를 형성한다. 그 후 상기 분산액 또는 페이스트를 전기전도성 기판의 한 면 또는 양면에 적용하고 건조시켜 밀착 복합 전극 층(coherent composite electrode layer)을 형성한다. 그 후 전극 층을 캘린더링할 수 있다. 이러한 방법은 US 5,776,637 및 US 6,200,703에 나타내어져 있으며, 여기서는 플루오로중합체 결합제가 NMP에 용해된다.

[0004] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 과립화된 형태의 중합체 결합제 조성물을 사용함으로써 최종 배터리 제품에서 보다 더 우수한 접착성이 달성될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 유리하게는, 응집된 플루오로중합체 조성물로부터 생성된 이러한 슬러리는 더 낮은 점도를 나타내고 더 우수한 접착성을 전극에 제공한다.

[0005] 다른 장점은 결합제의 보다 더 우수한 분산을 포함하며, 이는 결합제의 사용량을 감소시킨다.

발명의 내용

[0006] 본 발명은, 개선된 배터리 전극의 제조방법으로서, 과립화된 중합체 결합제 조성물을 제공하는 단계로서, 과립화된 중합체 결합제 조성물의 입자들 중 90중량% 초과, 바람직하게는 95중량% 초과가 400 μm 이상 2.5mm 미만이

고, 바람직하게는 상기 과립화된 결합제 조성물이 라즈베리 형태(raspberry morphology)를 갖도록 과립화된 중합체 결합제 조성물을 제공하는 단계, 상기 과립화된 결합제, 용매 및 전극 재료를 배합하는 단계로서 배합이 슬러리를 형성하고, 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물은 상기 용매에 용해되는, 상기 배합 단계 및 생성된 슬러리로 전극 기판을 코팅하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다. 바람직하게는 중합체 결합제 조성물은 플루오로중합체 조성물을 포함하고, 바람직하게는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체 조성물인 "PVDF"를 포함한다. 본 출원인은, 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물을 사용함으로써, 분말 형태의 동일한 결합제를 사용한 경우의 점도와 비교하여 적어도 5%의 점도 감소를 초래하는 중합체 결합제 조성물의 보다 더 우수한 용해 및 캐소드의 박리 강도 증가를 발견하였다. 본 발명의 방법을 사용하여 제조되는 생성되는 전극은 보다 더 우수한 접착성을 갖는다.

[0007] 결합제 분말을 압축/과립화에 적용한 후에 전극의 제조방법에 사용하는 경우, 과립화되지 않은 동일한 결합제를 사용하는 것(결합제를 분말 형태로 사용하는 것)과 비교하여 예상하지 못한 감소된 슬러리 점도 및 상기 중합체 결합제 조성물의 전극 기판에 대한 개선된 접착성이 초래된다.

[0008] 본 출원인은 배터리 전극에서의 접착성을 개선시키는 방법을 발견하였다. 상기 방법은, 바람직하게는 플루오로 중합체 조성물, 바람직하게는 폴리비닐리덴 중합체 조성물을 포함하는 과립화된 중합체 결합제 조성물을 용매에 용해시켜 슬러리를 형성하고, 전극 재료를 상기 슬러리에 첨가한 다음, 활성 물질을 함유하는 슬러리로 전극 기판을 코팅하는 것을 포함한다. 과립화된 중합체 결합제 조성물은 이의 겔보기 밀도가 0.4g/cc 초과, 바람직하게는 0.6g/cc 초과, 보다 더 바람직하게는 0.8g/cc 초과임을 특징으로 하며, 상기 과립화된 중합체 결합제는 라즈베리 형태를 갖는 응집된 입자로 구성된다.

[0009] 본 발명은, 에너지 저장 장치를 형성하는 방법으로서,

[0010] a) 과립화된 중합체 결합제, 바람직하게는 플루오로중합체 조성물을 용매에 용해시켜 결합제 분산액을 수득하는 단계;

[0011] b) 상기 결합제 분산액을 활성 분말형 전극-형성 재료와 배합하여 균일한 블렌드를 형성하는 단계 및

[0012] c) 상기 균일한 블렌드를 전기전도성 기판의 적어도 하나의 표면에 도포하여 전극을 형성하는 단계를 포함하고,

[0013] 상기 과립화된 중합체 결합제 입자들 중 90% 초과는 400um 이상 2.5mm 미만, 바람직하게는 400 내지 2,000마이크론이고, 중합체 결합제의 벌크 밀도는 0.4g/cc 초과, 바람직하게는 0.6g/cc 초과이고, 상기 입자는 라즈베리 형태를 갖는, 상기 방법에 관한 것이다. 입자 크기는 각각의 메쉬 크기의 스크린을 통과하는 %를 측정함으로써 측정된다.

[0014] 본 발명은 추가로 분말 형태의 동일한 중합체 결합제로부터 형성된 결합제보다 더 우수한 접착성을 갖는, 상기 방법에 의해 형성된 전극에 관한 것이다.

[0015] 발명의 양태들

[0016] 양태 1: 배터리 전극을 제조하는 방법으로서,

[0017] a. 과립화된 중합체 결합제 조성물을 제공하는 단계로서, 상기 결합제 조성물이, 바람직하게는 라즈베리 형태(raspberry morphology)를 갖는, 응집된 입자들을 포함하고, 응집된 입자들 중 95중량% 초과는 400um 이상 2.5mm 미만이고, 벌크 밀도는 0.4g/cc 초과인, 상기 제공 단계,

[0018] b. 과립화된 중합체 결합제 조성물, 용매 및 전극 재료를 배합하는 단계로서, 배합이 전극-형성 조성물을 제공하고, 상기 중합체 결합제 조성물이 상기 용매에 용해되는, 상기 배합 단계,

[0019] c. 상기 전극-형성 조성물을 전기전도성 기판의 적어도 하나의 표면에 도포하는 단계 및

[0020] d. 상기 전극-형성 조성물 중의 상기 유기 용매를 증발시켜, 상기 전기전도성 기판 상에 복합 전극 층을 형성하는 단계를 포함하는, 방법.

[0021] 양태 2: 단계 (b)가

[0022] b1. 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물을 유기 용매에 첨가하는 단계,

[0023] b2. 용해되어 상기 과립화된 결합제의 용액이 제공될 때까지 혼합하는 단계,

[0024] b3. 전극 재료와 상기 과립화된 결합제의 용액을 배합하여 전극-형성 조성물을 제공하는 단계를 포함하는, 양태

1의 방법.

- [0025] 양태 3: 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물이 플루오로중합체, SBR, 에틸렌 비닐 아세테이트(EVA), 아크릴 중합체, 폴리우레탄, 스티렌 중합체, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리카보네이트 및 열가소성 폴리우레탄(TPU) 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 중합체를 포함하는, 양태 1 또는 2의 방법.
- [0026] 양태 4: 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물이 플루오로중합체를 포함하는, 양태 1 또는 2의 방법.
- [0027] 양태 5: 상기 플루오로중합체가, ASTM 방법 D-3835에 따라 450°F(232C) 및 100sec⁻¹에서 측측시, 5kPoise 초과, 바람직하게는 15kPoise 초과의 용융 점도를 갖는, 양태 4의 방법.
- [0028] 양태 6: 상기 플루오로중합체가, 적어도 50중량%의 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위, 바람직하게는 적어도 75중량%의 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위를 포함하는 폴리비닐리덴 플루오라이드 중합체를 포함하는, 양태 4의 방법.
- [0029] 양태 7: 상기 플루오로중합체가 비닐리덴 플루오라이드 단량체 단위 및 1 내지 30중량%의 헥사플루오로프로펜 단량체 단위를 포함하는 공중합체인, 양태 4의 방법.
- [0030] 양태 8: 상기 전극 재료가 리튬 및 전이금속의 산화물, 황화물 또는 수산화물; 탄소질 재료; 나노-티타네이트 및 이들의 조합으로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 활성 물질을 포함하는, 양태 1 내지 7 중 어느 하나의 방법.
- [0031] 양태 9: 양태 8의 방법.상기 전극 재료가 전기전도성-부여 첨가제를 추가로 포함하는, 양태 8의 방법.
- [0032] 양태 10: 상기 전극 재료가 0.5 내지 100 μm의 평균 직경을 갖는 입자 형태의 탄소질 재료를 포함하는, 양태 1 내지 7 중 어느 하나의 방법.
- [0033] 양태 11: 상기 응집된 입자들이 0.6g/cc 이상의 벌크 밀도를 갖는, 양태 1 내지 10 중 어느 하나의 방법.
- [0034] 양태 12: 상기 응집된 입자들이 400um 초과 2,000마이크론 미만인, 양태 1 내지 11 중 어느 하나의 방법.
- [0035] 양태 13: 양태 1 내지 12 중 어느 하나의 방법에 의해 형성되는 전극.
- [0036] 양태 14: 양태 1 내지 12 중 어느 하나의 방법에 의해 제조된 전극을 포함하는 배터리.

도면의 간단한 설명

- [0037] 도 1은 70배율의 플루오로중합체 결합제 조성물 분말을 나타낸다.
- 도 2는 20,000배율의 플루오로중합체 결합제 조성물 분말을 나타낸다.
- 도 3은 50,000배율의 플루오로중합체 결합제 조성물 분말을 나타낸다.
- 도 4는 70 배율의 과립화된 플루오로중합체 결합제 조성물을 나타낸다.
- 도 5는 10,000배율의 과립화된 플루오로중합체 결합제 조성물을 나타낸다.
- 도 6은 50,000배율의 과립화된 플루오로중합체 결합제 조성물을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0038] 본원에 사용되는, 공중합체는 2개 이상의 상이한 단량체 단위를 갖는 임의의 중합체를 지칭하며, 삼원공중합체 및 3개 초과 상이한 단량체 단위를 갖는 공중합체들을 포함할 것이다.
- [0039] 본원에 사용된 백분율은 달리 언급되지 않는 한 중량 백분율이고, 분자량은 달리 언급되지 않는 한 중량 평균 분자량이다.
- [0040] 본 출원에 인용된 참고문헌은 본원에 참고로 포함된다.
- [0041] 라즈베리 구조는 입자가 더 작은 1차 입자들로 구성되어 있으며 현미경으로 볼 수 있는 물질이다. 이러한 구조 /형태는 당업계에 널리 공지되어 있다.
- [0042] 겉보기 밀도는 주어진 중합체 조성물에 대해 분말과 과립을 구별하는 방법이다. 겉보기 밀도는 분말의 벌크 밀도이다. 이는 느슨하게 패킹된 분말의 단위 용적당 질량을 제공한다. 이 값은 로트(lot) 간의 조도

(consistency)를 측정하기 위한 분말의 첫 번째 저비용 평가이다. 낮은 겔보기 밀도는 (더 작은) 미세 입자를 나타낼 수 있고 높은 겔보기 밀도는 큰 입자를 나타낼 수 있다. 또한, 분말이 심하게 응집되면, 겔보기 밀도의 증가로서 나타날 수 있다. 벌크 밀도 또는 겔보기 밀도는 알려진 샘플 물질을 눈금 실린더에 부드럽게 도입하여 분말을 압축하지 않고 조심스럽게 수평화함으로써 측정한다. 그후 겔보기 비텅핑 용적(apparent untapped volume)을 가장 가까운 눈금 단위로 판독한다.

- [0043] 분말은, 입자들 중 90중량% 초과가 300마이크론 미만, 바람직하게는 200마이크론 미만의 입자 크기를 가짐을 의미한다.
- [0044] 슬러리 점도는 브룩필드 점도계를 사용하여 25℃에서 측정된다. SSA7R 챔버가 사용되며 스핀들 수는 15이다. 슬러리의 고형분 함량(%)은 40 내지 87중량%의 범위이다. 점도는 71 내지 72중량%의 고형분에서 측정할 수 있다.
- [0045] 이하에는 본 발명을 실시하는 방식이 이의 특정한 바람직한 양태, 즉 수성 유화 중합에서 제조된 폴리비닐리덴 플루오라이드계 중합체에 대해 일반적으로 기술될 것이다. 본 발명이 일반적으로 PVDF 중합체와 관련하여 예시되었지만, 당업계의 숙련가는 유사한 중합 및 적용 기술이 다른 중합체 결합체 조성물의 제조에 적용될 수 있음을 인지할 것이다.
- [0046] 본 발명은 결합체 조성물의 제조방법 및 상기 결합체 조성물을 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다. 상기 방법은 과립화된 결합체를 용해시키는 단계를 포함하며, 여기서 과립화된 결합체의 입자들 중 90중량% 초과, 바람직하게는 95중량% 초과가 400마이크론 이상 2.5mm 미만, 바람직하게는 400 이상 내지 2,000마이크론이고, 0.4g/cc 초과, 바람직하게는 0.6g/cc 초과인 겔보기 밀도를 갖는다. 입자 크기는 각각의 메쉬 크기의 스크린을 통과하는 중량%를 측정함으로써 측정된다.
- [0047] 놀랍게도, 입자들 중 90중량% 초과가 300마이크론 미만인 분말 형태를 사용하는 경우와 비교하여, 과립화된 중합체 결합체 조성물의 사용이 더 낮은 슬러리 점도 및 전극 기관에 대한 슬러리의 접착성 증가를 초래한다는 것이 밝혀졌다.
- [0048] 플루오로중합체 중합체성 결합체 조성물은 바람직하게는 관능 그룹을 갖거나 갖지 않는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있는 플루오로중합체 조성물이다. PVDF가 바람직한 플루오로중합체이다.
- [0049] 중합체의 압축/과립화는, 분진을 감소시키거나, 입자 크기를 제어하거나, 벌크 밀도를 제어하거나 용해/분산 속도를 개선하기 위해 당업계에 널리 공지되어 있다. 예를 들면 <https://www.fitzpatrick-mpt.com> 및 과립화를 논의한 The Fitzpatrick Company로부터의 브로셔 "Roll Compaction RC-5/09"를 참조한다.
- [0050] **플루오로중합체**
- [0051] 플루오로중합체라는 용어는 중합되기 위해 개방될 수 있는 비닐 그룹을 함유하는 화합물로부터 선택되는 적어도 하나의 단량체를 이의쇄 중에 갖고, 상기 비닐 그룹에 직접 부착된 적어도 하나의 불소 원자, 적어도 하나의 플루오로알킬 그룹 또는 적어도 하나의 플루오로알콕시 그룹을 함유하는 임의의 중합체를 나타낸다.
- [0052] 유용한 플루오로중합체는 열가소성 단독중합체 및 50중량% 초과인 플루오로단량체 단위, 바람직하게는 65중량% 초과, 보다 바람직하게는 75중량% 초과, 가장 바람직하게는 90중량% 초과인 하나 이상의 플루오로단량체를 갖는 공중합체이다. 플루오로중합체를 형성하기 위한 유용한 플루오로단량체는 비닐리덴 플루오라이드(VDF 또는 VF₂), 1,2-디플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌(VF₃); 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 비닐 플루오라이드(VF), 헥사플루오로이소부틸렌(HFIB), 퍼플루오로부틸에틸렌(PFBE), 펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2-트리플루오로메틸-3,3,3-트리플루오로프로펜, 퍼플루오로메틸 에테르(PMVE), 퍼플루오로에틸비닐 에테르(PEVE), 퍼플루오로프로필비닐 에테르(PPVE), 퍼플루오로부틸비닐 에테르(PBVE), 장쇄 과불소화 비닐 에테르를 포함하는 플루오르화 (알킬)비닐 에테르, 플루오르화 디옥솔, 예를 들면, 퍼플루오로(1,3-디옥솔); 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔)(PDD), C₄ 이상의 부분- 또는 과-불소화 알파 올레핀, C₃ 이상의 부분- 또는 과-불소화 사이클릭 알켄 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 제한되지 않는다.
- [0053] 본 발명은 열가소성 플루오로중합체, 단독중합체 및 공중합체에 대해 적용된다. 바람직한 중합체 결합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드의 단독중합체 및 폴리비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로펜(VDF-HFP)의 공중합체를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

- [0054] 비닐리덴 플루오라이드 중합체는 본 발명을 예시하기 위해 사용될 것이며, 바람직한 중합체(단독중합체 및 공중합체 포함)이다. 이러한 공중합체는 하나 이상의 공단량체와 공중합된 비닐리덴 플루오라이드를 적어도 50중량%, 바람직하게는 적어도 75중량%, 보다 바람직하게는 적어도 80중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 85중량% 함유하는 것을 포함한다. 공단량체의 예는 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 펜타플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜, 트리플루오로프로펜, 과불소화 비닐 에테르, 예를 들면 퍼플루오로에틸 비닐 에테르 및 퍼플루오로-2-프로폭시프로필 비닐 에테르, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로프로필 비닐 에테르, 및 비닐리덴 플루오라이드와 쉽게 공중합할 수 있는 기타 단량체, 하나 이상의 부분적으로 또는 완전히 불소화된 알파-올레핀, 예를 들면 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 3,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐, 부분 불소화된 올레핀 헥사플루오로이소부틸렌, 불소화 디옥솔, 예를 들면 퍼플루오로(1,3-디옥솔) 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 알릴성, 부분 불소화된 알릴성 또는 불소화 알릴성 단량체, 예를 들면 2-하이드록시에틸 알릴 에테르 또는 3-알릴옥시프로판디올 및 에텐 또는 프로펜으로 이루어지는 그룹으로부터 선택될 수 있다. 이들 중합체의 다른 단량체 단위는 중합 가능한 C=C 이중 결합을 함유하는 임의의 단량체를 포함할 수 있다. 추가의 단량체는 2-하이드록시에틸 알릴 에테르, 3-알릴옥시프로판디올, 알릴성 단량체, 에텐 또는 프로펜, 아크릴산, 메타크릴산일 수 있다.
- [0055] 하나의 양태에서, 30중량% 이하, 바람직하게는 25중량% 이하, 보다 바람직하게는 15중량% 이하의 헥사플루오로프로펜(HFP) 단위 및 70중량% 이상, 바람직하게는 75중량% 이상, 보다 바람직하게는 85중량% 이상의 VDF 단위가 비닐리덴 플루오라이드 중합체에 존재한다. 최종-사용 환경에서 우수한 치수 안정성을 갖는 PVDF-HFP 공중합체를 제공하기 위해 HFP 단위가 가능한 균일하게 분포되는 것이 바람직하다.
- [0056] 본 발명의 가장 바람직한 공중합체 및 삼원공중합체는 비닐리덴 플루오라이드 단위가 중합체 중 모든 단량체 단위의 총 중량의 50% 초과, 바람직하게는 적어도 60중량%를 구성하고, 보다 바람직하게는 단위들의 총 중량의 70% 초과를 구성하는 것이다. 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체, 삼원공중합체 및 고급 중합체는 비닐리덴 플루오라이드를 비닐 플루오라이드, 트리플루오로에텐, 테트라플루오로에텐, 하나 이상의 부분 또는 완전 불소화된 알파-올레핀, 예를 들면 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 3,3,3,4,4-펜타플루오로-1-부텐 및 헥사플루오로프로펜, 부분 불소화된 올레핀 헥사플루오로이소부틸렌, 과불소화된 비닐 에테르, 예를 들면 퍼플루오로메틸 비닐 에테르, 퍼플루오로에틸 비닐 에테르, 퍼플루오로-n-프로필 비닐 에테르 및 퍼플루오로-2-프로폭시프로필 비닐 에테르, 불소화 디옥솔, 예를 들면 퍼플루오로(1,3-디옥솔) 및 퍼플루오로(2,2-디메틸-1,3-디옥솔), 알릴성, 부분 불소화 알릴성 또는 불소화 단량체로 이루어지는 그룹으로부터의 하나 이상의 단량체와 반응시킴으로써 제조될 수 있다.
- [0057] **유화 공정**
- [0058] 플루오로중합체, 예를 들면 폴리비닐리덴계 중합체는 수성 자유-라디칼 유화 중합을 사용하여 당업계에 공지된 임의의 공정에 의해 제조될 수 있지만, 현탁액, 용액 및 초임계 CO₂ 중합 공정이 또한 사용될 수 있다. 유화 및 현탁 중합과 같은 공정이 바람직하며 US6187885 및 EP0120524에 기술되어 있다. 가장 바람직한 것은 유화 중합이다.
- [0059] 일반적인 유화 중합 공정에서, 반응기를 탈이온수, 중합 동안 반응물 매스를 유화할 수 있는 수용성 계면활성제 및 임의의 파라핀 왁스 방오제(antifoulant)로 충전한다. 혼합물을 교반하고 탈산소화한다. 그후, 미리 결정된 양의 쇠 전달제(CTA)를 반응기에 도입하고, 반응기 온도를 원하는 수준으로 올리고, 단량체(예를 들면, 비닐리덴 플루오라이드 및 가능하게는 하나 이상의 공단량체)를 반응기에 공급한다. 일단 단량체의 초기 충전물이 도입되고 반응기의 압력이 원하는 수준에 도달하면, 개시제를 도입하여 중합 반응을 시작한다. 반응 온도는 사용된 개시제의 특성에 따라 달라질 수 있으며, 당업계의 숙련가는 이의 방법을 알고 있을 것이다. 일반적으로 온도는 약 30℃ 내지 150℃, 바람직하게는 약 60℃ 내지 120℃일 것이다. 일단 반응기에서 원하는 양의 중합체에 도달하면, 단량체 공급을 중단하지만, 개시제 공급은 잔류 단량체를 소비하기 위해 임의로 계속된다. 잔류 가스(미반응 단량체 함유)를 배출하고 반응기로부터 라텍스를 회수한다.
- [0060] 중합에 사용되는 계면활성제는 과불소화, 부분 불소화 및 비-불소화 계면활성제를 포함하여 PVDF 에멀전 중합에 유용한 것으로 당업계에 공지된 임의의 계면활성제일 수 있다. 바람직하게는 PVDF 에멀전은 불소계면활성제가 없으며, 불소계면활성제는 중합의 어느 부분에서도 사용되지 않는다. PVDF 중합에 유용한 비-불소화 계면활성제는 3-알릴옥시-2-하이드록시-1-프로판 설포산 염, 폴리비닐포스포산, 폴리아크릴산, 폴리비닐 설포산 및 이의 염, 폴리에틸렌 글리콜 및/또는 폴리프로필렌 글리콜 및 이의 블록 공중합체, 알킬 포스포네이트 및 설퍩산-기반 계면활성제를 포함하지만 이에 제한되지 않는, 성질상 이온성 및 비이온성 둘 다일 수 있다.

- [0061] 중합은 일반적으로 10 내지 60중량%, 바람직하게는 10 내지 50중량%의 고형분 수준을 갖고, 500nm 미만, 바람직하게는 400nm 미만, 보다 바람직하게는 300nm 미만의 중량 평균 입자 크기를 갖는 라텍스를 생성한다. 중량 평균 입자 크기는 일반적으로 적어도 20nm, 바람직하게는 적어도 50nm이다.
- [0062] 본 발명에 사용하기 위해 라텍스를 분말 형태로 되도록 분무 건조한 다음 응집된 (과립) 입자들 중 90중량% 초과, 바람직하게는 95중량% 초과가 400um 이상 2.5mm 미만, 바람직하게는 400 내지 2,000마이크론가 되고, 0.4g/cc 초과, 바람직하게는 0.6g/cc 초과, 벌크 밀도가 되도록 분말을 과립화한다. 상기 과립 입자는 라즈베리 형태를 갖는다.
- [0063] 본 발명의 중합체 결합체 조성물은 전극 결합체로서 일반적으로 사용되는 임의의 열가소성 중합체이다. 중합체는 일반적으로 반결정성 중합체이다.
- [0064] 일부 양태에서, 결합체는 플루오로중합체 조성물이고, 100℃ 초과, 바람직하게는 145℃ 초과, 바람직하게는 155℃ 초과, 용점을 갖는다.
- [0065] 전극 조성물에 사용하기 위한 플루오로중합체 조성물은 바람직하게는 고분자량을 갖는다. 본원에 사용된 고분자량이란 ASTM 방법 D-3835에 따라 450°F(232℃) 및 100sec⁻¹에서 측정시, 10kPoise 초과, 바람직하게는 15kPoise 초과, 보다 바람직하게는 20kPoise 초과, 가장 바람직하게는 25kPoise 초과, 용융 점도를 갖는 플루오로중합체(바람직하게는 PVDF)를 의미한다.
- [0066] **전극 슬러리**
- [0067] 캐소드 형성 슬러리는 용매, 전극 재료(캐소드 활성 물질 및 전도성 물질 포함) 및 중합체 결합체를 포함한다. 애노드 형성 슬러리는 용매, 전극 재료(애노드 활성 물질 포함) 및 중합체 결합체를 포함한다.
- [0068] 슬러이용 용매
- [0069] 중합체 결합체를 용해시키는 임의의 적합한 유기 용매가 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 결합체 용액을 제공하기 위해 중합체 결합체 조성물(바람직하게는 플루오로중합체, 보다 바람직하게는 비닐리덴 플루오라이드 중합체 조성물)을 용해시키는데 사용되는 유기 용매는 바람직하게는 극성 용매일 수 있으며, 이의 예는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N-에틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트 및 트리메틸 포스페이트를 포함할 수 있다. 이들 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 과립화된 중합체 결합체 조성물을 용매에 용해시켜 중합체 결합체 용액을 제조할 수 있다.
- [0070] **전극 재료**
- [0071] 전극-형성 조성물은 전극 재료(활성 물질 및 임의의 첨가제, 예를 들면 전기전도성-부여 첨가제)를 본 발명에 따른 중합체 결합체 및 용매와 함께 첨가하고 분산시켜 전극 형성 슬러리를 제공함으로써 수득될 수 있다. 전극 재료는 바람직하게는 건조성이고 분말상이다. 바람직하게는 과립화된 중합체 결합체 조성물을 먼저 용매에 용해시키고 (결합체 용액을 제공함) 그후 전극 재료를 첨가한다.
- [0072] 양극(캐소드)을 형성하는 경우, 전극 재료는 양극 활성 물질 및 전기전도성-부여 첨가제(전도성 물질)를 포함한다. 음극(애노드)을 형성하는 경우, 전극 재료는 애노드 활성 물질, 바람직하게는 탄소질 재료를 포함한다.
- [0073] 양극(캐소드)을 형성하는 경우, 양극 활성 물질은 화학식 LiMY₂로 나타내어지는 복합 금속 칼코게나이드를 포함할 수 있으며, 여기서 M은 적어도 1종의 전이 금속, 예를 들면, Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V를 나타내고; Y는 칼코겐, 예를 들면, O 또는 S를 나타낸다. 이들 중에서, 화학식 LiMO₂로 나타내어지는 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하며, 여기서 M은 상기와 동일하다. 이의 바람직한 예는 다음을 포함할 수 있다: LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂ 및 스피넬-구조의 LiMn₂O₄. 이들 중에서, 높은 충전-방전 전위 및 우수한 사이클 특성의 관점에서 Li-Co 또는 Li-Ni 2원 복합 금속 산화물 또는 화학식 LiNi_xCo_{1-x}O₂(0 ≤ x ≤ 1)로 포괄적으로 나타내어지는 Li-Ni-Co 3원 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 캐소드 활성 물질은 LiCoO₂, LiNi_{1-x}Co_xO₂, Li_{1-x}Ni_{1-y}Co_yO₂, LiMO₂(M = Mn, Fe), Li[Ni_xCo_{1-2x}Mn_x]O, LiNi_xMn_yCo_zO₂, LiM₂O₄(M = Ti, V, Mn), LiM_xMn_{2-x}O₄(M = Co²⁺, Ni²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺), LiFePO₄, LiMPO₄(M = Mn, Co, Ni) 및 LiNi_xCoyAlzO₂를 포함하지만 이에

제한되지 않는다. 바람직한 양극 물질은 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_m$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Al}_z\text{O}_m$ (여기서, $x+y+z=1$ 이고, m 은 전자-균형 분자를 제공하기 위한 산화물에서의 산소 원자의 수를 나타내는 정수이다); 및 리튬 금속 산화물, 예를 들면 리튬 코발트 옥사이드, 리튬 철 포스페이트, 리튬 망간 포스페이트, 리튬-니켈 옥사이드 및 리튬-망간 옥사이드를 포함하지만 이에 제한되지 않는다.

[0074] 양극(캐소드)을 형성하는 경우, 본 발명의 전극-형성 조성물을 도포하고 건조함으로써 형성되는 생성된 복합 전극 층의 전도성을 개선하기 위해, 전기전도성-부여 첨가제를 첨가할 수 있다. 이러한 전기전도성-부여 첨가제는 양극(캐소드)을 구성하는 활성 물질 100중량부당 바람직하게는 0 내지 10중량부, 임의로 0.1 내지 10중량부의 양으로 사용될 수 있다. 전도제(conductive agent)는 탄소질 재료, 예를 들면 흑연, 흑연 미세 분말 및 섬유, 카본 블랙, 케첸 블랙(Ketjen black), 탄소 섬유, 탄소 나노튜브 및 아세틸렌 블랙 및 금속, 예를 들면, 니켈 및 알루미늄의 미세 분말 및 섬유를 포함하지만 이에 제한되지 않는다. 전기전도성 카본 블랙의 경우, 바람직하게는 전자 현미경을 통한 관찰에 의해 측정된 평균 입자 크기(직경)는 10 내지 100nm이다.

[0075] 음극(애노드)을 형성하는 경우, 전극 재료(활성 물질)는 바람직하게는 탄소질 재료, 예를 들면 흑연, 활성탄 또는 페놀 수지의 탄화에 의해 수득된 탄소질 재료 및 피치를 포함한다.

[0076] 슬러리는 또 다른 첨가제를 함유할 수 있다. 이러한 첨가제는 당업계의 숙련가들에게 공지되어 있다. 본 발명의 결합제 조성물은 임의로 증점제, pH 조절제, 산, 레올로지 첨가제, 침강 방지제, 계면활성제, 습윤제, 충전제, 소포제 및 비산성 접착 촉진제(fugitive adhesion promoter)를 포함하지만 이에 제한되지 않는 첨가제를, 중합체를 기준으로 하여, 0 내지 15중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%으로 포함할 수 있다. 결합 특성을 개선하고 비가역적 연결성을 제공하기 위해 추가의 접착 촉진제를 첨가할 수도 있다.

[0077] 전극 형성

[0078] 양극 또는 음극 형성 슬러리 조성물은 전극 구조를 형성하는데 사용될 수 있다. 보다 구체적으로는, 슬러리 조성물은 철, 스테인리스 강, 강, 구리, 리튬, 알루미늄, 니켈, 은 또는 티탄과 같은 금속의 호일 또는 와이어를 포함하고 두께가 예를 들면 5 내지 100 μm 또는 소형 배터리의 경우 5 내지 20 μm 인 전기전도성 기판의 적어도 한 면, 바람직하게는 양면에 도포되고, 예를 들면 50 내지 170°C에서 건조되어, 예를 들면 10 내지 1,000 μm , 바람직하게는 소형 배터리의 경우 10 내지 200 μm 의 두께의 복합 전극 층을 형성함으로써 비수계 배터리를 위한 전극 구조를 제공할 수 있다.

[0079] 슬러리의 성분들을 배합하여 균질한 슬러리를 형성한다. 성분들을 배합하는데 사용되는 장비의 예는 볼 밀, 자기 교반기, 유성 혼합기, 고속 혼합기, 균질화기 및 정적 혼합기를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 당업계의 숙련가는 목적에 적합한 장비를 선택할 수 있다. 본 발명에 따른 중합체 결합제 용액을 수득하기 위해서는, 100중량부의 용매에 약 0.1 내지 20중량부, 특히 1 내지 15중량부의 상기 과립화된 중합체 결합제 조성물을 용해시키는 것이 바람직하다. 0.1중량부 미만이면, 중합체가 용매에서 너무 적은 비율을 차지하여 충분한 결합제 성능을 나타내지 못하기 쉽다. 20중량부 초과이면, 생성되는 용액이 지나치게 높은 점도를 가지기 쉬워 전극-형성 슬러리 조성물을 제조하기 어렵다.

[0080] 바람직하게는, 슬러리의 고형분 함량(%)은 바람직하게는 40 내지 87중량%, 보다 바람직하게는 약 50 내지 85중량%의 범위이다.

[0081] 활성 물질, 전도제 및 중합체 결합제 중 캐소드를 위한 제형은 다양할 수 있다. 바람직하게는 활성 물질, 전도제 및 중합체 결합제 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 활성 물질의 양은 약 90 내지 99중량%이고; 전도제의 양은 약 0.5 내지 5중량%이고; 중합체 결합제의 양은 약 0.5 내지 5중량%이다.

[0082] 애노드를 위한 제형은 전도제 및 중합체 결합제를 포함한다. 애노드에서 결합제의 양은, 음극 활성 물질 및 중합체 결합제 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.5 내지 5중량%이다.

[0083] 용도

[0084] 본 발명의 방법에 의해 형성된 전극은 배터리, 커패시터 및 기타 에너지 저장 장치를 포함하지만 이에 제한되지 않는 전기화학 장치를 형성하는데 사용될 수 있다.

[0085] 보다 구체적으로는, 이차 배터리는 기본적으로 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 적층 구조를 포함한다. 세퍼레이터는 중합체 물질, 예를 들면, 전해질 용액으로 함침된 PVDF, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 미세 다공성 필름을 포함한다. 세퍼레이터를 함침시키는 비수성 전해질 용액은 비수성 용

매(유기 용매) 중 리튬염과 같은 전해질의 용액을 포함할 수 있다. 전해질의 예는 LiPF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, LiCl 및 LiBr 을 포함한다. 이러한 전해질을 위한 유기 용매의 예는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트, γ -부티로락톤, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 이들의 혼합물을 포함할 수 있지만, 이것이 전부는 아니다.

실시예

시험 방법:

활성탄의 입자 크기는 TYLER RX-29 체 진동기(sieve shaker)를 사용하여 계측된다.

실시예:

캐소드 슬러리 제조: 캐소드 슬러리 제형은 유기 용매, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 또는 N-에틸-2-피롤리돈, 적어도 하나의 캐소드 활성 물질, 적어도 하나의 전도성 물질 및 중합체 결합제 조성물로 구성된다.

Dispermat(BYK-Gardner)는 실험실 규모 혼합에 사용된다.

실시예 1. $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ /Super P/Kynar® HSV900 = 96/2/2

결합제 용액의 제조

Kynar® HSV900(GRANULED)의 경우, 입자들 중 90% 초과는 400마이크론 내지 2mm이다.

Kynar® HSV900(대조군)의 경우, 입자들 중 90중량% 초과는 5 내지 30마이크론이다.

500mL 스테인리스 강 용기를 300g의 NMP 및 27g의 PVDF로 충전하였다. 용기를 먼저 NMP로 충전한 다음 HSV900(GRANULED) 또는 Kynar® HSV900을 상단에 추가하였다. 혼합이 시작되면, 과립화된 분말과 미세 분말 사이의 상이한 혼합 효율을 쉽게 볼 수 있었다. 미세 분말은 표면에 젤 같은 불을 형성하기 때문에 NMP 중에 거의 침지되지 않는다. 뚜렷하게 대조적으로, HSV900(GRANULED)은 미세 분말보다 높은 벌크 밀도로 인해 우수한 혼합 거동을 보였다. Dispermat(BYK Gardner) 혼합기를 사용하여, NMP 및 PVDF를 60°C에서 1시간 동안 혼합하였다. 그 후 용액을 냉각되도록 하였다. 용해 효율을 확인하기 위해 고형분 함량을 확인하였다. 고형분 함량 계측은 Mettler Toledo ME204를 사용하여 수행한다. 각각의 용액의 분취량을 1시간 동안 160°C 오븐에 도입한다.

표 1

표 1. NMP 용액 중 9wt% PVDF 의 고형분 함량

Kynar® HSV900 (과립화된)	Kynar® HSV900 대조군
8.99 %	8.96

점도 계측은 브룩필드 점도계를 사용하여 25°C에서 수행하였다. SSA7R 챔버를 사용하며 스핀들 수는 15이다.

표 2

표 2. 5.28/sec 에서 9wt% PVDF/NMP 용액의 용액 점도

Kynar® HSV900 (과립화됨)	Kynar® HSV900 대조군	대조군 대비 증가 %
10,557 cP	9,539 cP	10.7%

[0099]

[0100] 캐소드 슬러리의 제조

[0101] 10g의 Super P(TIMCAL로부터의 전도성 카본 블랙) 및 111g의 9wt% PVDF 용액을 500mL 스테인리스 강 용기에 충전하였다. 1분 동안 주위 혼합을 허용하였다. 480g의 NMC622를 용기에 충전하고 1분 동안 혼합하였다. 마지막으로, 원하는 슬러리를 달성하도록 rpm을 높였으며, rpm은 2,000 내지 4,000rpm이었다. 1시간 후, 생성된 슬러리를 분석하였다; 슬러리 점도, 박리 및 고형분 함량. 고형분 함량을 달성하기 위해 추가의 용매를 첨가하였다.

표 3

표 3. 상응하는 Kynar(R) PVDF 로 만들어진 캐소드 슬러리의 고형분 함량

Kynar® HSV900 (과립화됨)	Kynar® HSV900
71.7 %	71.2%

[0102]

표 4

표 4. 상응하는 Kynar(R) PVDF 로 만들어진 캐소드 슬러리의 점도

Kynar® HSV900 (과립화됨)	Kynar® HSV900 대조군	대조군 대비 감소 %
12,370 cP	13,502 cP	8.4%

[0103]

[0104] 슬러리 점도는 표 4에 나타난 바와 같이 예상치 못한 결과를 제공한다. 점도 측정은 브룩필드 점도계를 사용하여 25℃에서 수행하였다. SSA7R 챔버를 사용했으며, 스핀들 수는 15이다. Kynar® HSV900(GRANULED)과 Kynar® HSV900 사이의 유일한 차이점은 벌크 밀도이지만, 생성된 슬러리는 매우 상이한 레올로지 거동을 제공한다. 이는 용액 제조 단계에서의 혼합 효율이 전체 캐소드 슬러리 거동에 영향을 미친다는 것을 예시한다.

표 5

표 5. 임의 단위의 캐소드의 박리 데이터

Kynar® HSV900 (과립화됨)	Kynar® HSV900	박리 증가율
99.7	88.7	12.4%

[0105]

[0106]

그후 슬러리를 알루미늄 호일 집전기 상에 캐스팅하였다. 두께는 50um 내지 100um, 보다 바람직하게는 실험실 시험의 경우 70um로 다양할 수 있다. 코팅된 집전기를 120℃ 오븐에 30분 동안 두었다. 마지막으로, 생성된 캐소드를 롤 프레스에서 압축하였다. 냉간 압축하였다. 압축률은 20 내지 30%(100um → 70~80um)일 수 있다.

[0107]

180도 박리를 시험하기 위해, 캐소드를 1인치-폭 및 15cm-길이 스트립으로 절단한다. 기관에 양면 테이프를 접착한다. 그후 박리를 시험하기 위해 테이프의 한 면에 스트립을 붙인다. 마지막으로, 테이프로부터 캐소드를 탈착하기 위해 적용된 하중을 박리 시험기로 기록한다. 본원에서, 박리 시험기의 공급자, 집전기, 박리 시험기의 헤드 공간에 따라 값 자체가 상이할 수 있기 때문에, 상대적인 수치만 제공된다. 흥미롭게도, 보다 더 우수한 용해 효율을 제공하는 Kynar HSV900(과립화됨)은 Kynar HSV900보다 더 높은 박리를 보인다.

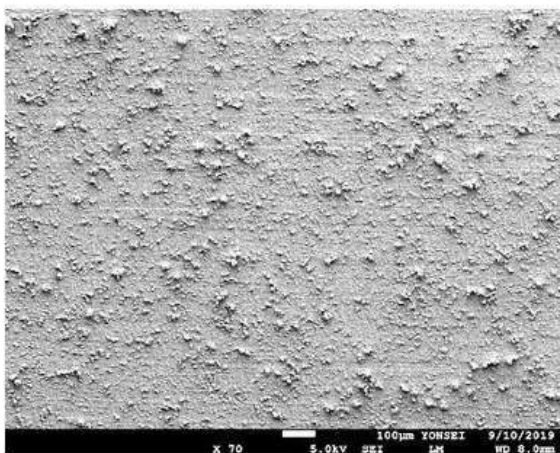
[0108]

도 1 내지 도 3은 플루오로중합체 분말을 보여준다. 이들 도면은 상기 분말이 하나의 분말 입자를 구성하는 개별 1차 입자들의 응집물임을 보여준다. 이들 도면에서 분말 입자의 평균 크기는 약 1 내지 50마이크론이다. 도 4 내지 도 6은 과립화된 플루오로중합체의 평균 크기가 400마이크론 초과이고, 응집된 1차 입자들로 이루어짐을 보여준다. SEM 도면들은 과립화 공정이 개별 PVDF 입자의 형태를 변화시키지 않는다는 것을 보여준다. 벌크 밀도는 과립화에 의해 증가된다.

도면

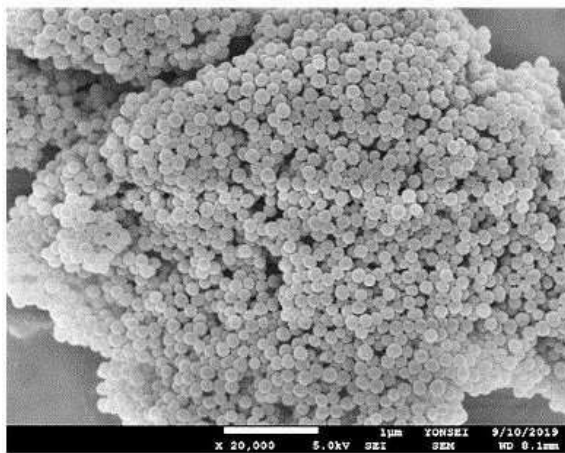
도면1

분말 x70



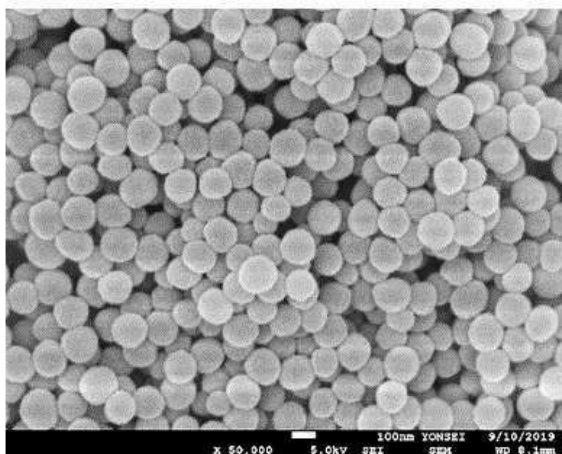
도면2

분말 x 20,000



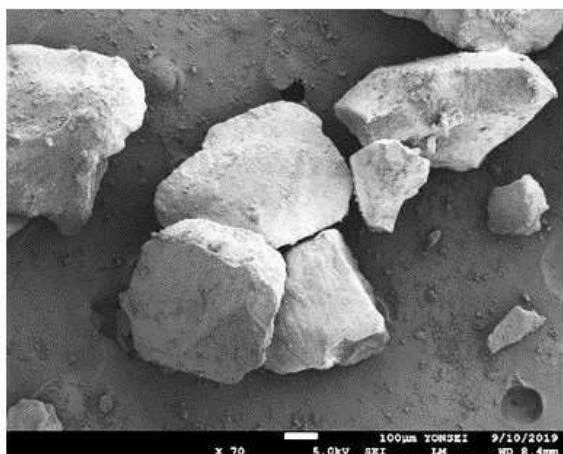
도면3

분말 x 50,000



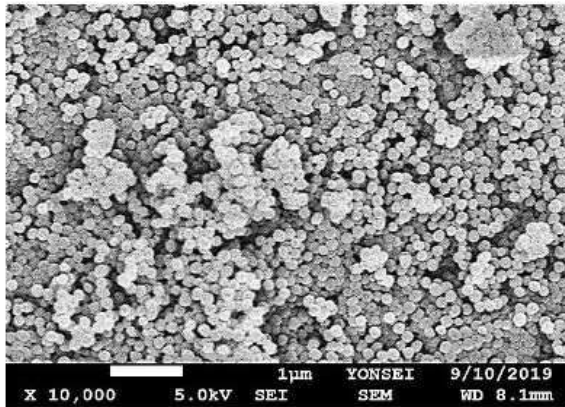
도면4

과립화 x70



도면5

과립화 x10,000



도면6

과립화 x50,000

