(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122459
(43) 공개일자 2024년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2024-7020325
(22) 출원일자(국제) 2022년12월13일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2024년06월18일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2022/085697
(87) 국제공개번호 WO 2023/117595
국제공개일자 2023년06월29일
(30) 우선권주장
21306900.8 2021년12월22일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
아르끄마 프랑스
프랑스 에프-92700 꼴롱브 뤼 데스티엔느 도르브 420
(72) 발명자
후쿠야마 다케히로
일본 교토후 시모교쿠 쥬도지 아와타쵸 93 교토 리서치 파크 에스씨비 넘버3 아르끄마 가부시키가이샤
비제 스테판
프랑스 27470 세르뀌니 루뜨 뒤 릴산 비피 19 아르끄마 세르다토
마르샬 로렐린
프랑스 69491 피에르-베니뜨 세텍스 뤼 앙리 무아상 씨에스 42063 아르끄마 씨알알에이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

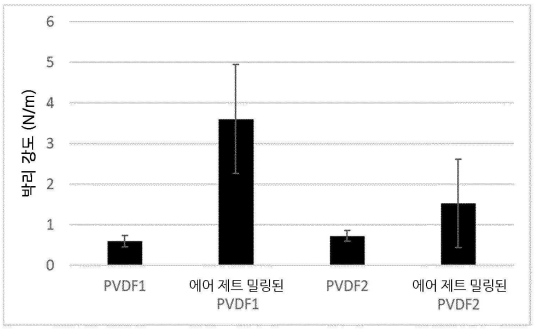
(54) 발명의 명칭 **건식 코팅된 전극을 위한 바인더**

(57) 요 약

본 발명은 일반적으로 Li 이온 유형의 리튬 축전지에서의 전기 에너지 저장의 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 Li 이온 배터리를 위한 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더에 관한 것이다.

본 발명의 다른 주제는 상기 바인더를 사용하여 전극을 제조하기 위한 방법이다. 본 발명은 또한, 상기 전극을 통합함으로써 제조된 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0416 (2013.01)
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명 세 서

청구범위

청구항 1

건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더로서,

상기 바인더는 D50이 10 ㎛ 미만, 바람직하게는 5 ㎛ 미만이고, D90이 25 ㎛ 미만, 바람직하게는 15 ㎛ 미만인 입자 크기 분포를 갖는 플루오로중합체 분말로 이루어지는, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 플루오로중합체는, 비닐리덴 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로펜, 비닐 플루오라이드, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 플루오르화 비닐 에테르, 플루오르화 알릴 에테르, 플루오르화 디옥솔로부터 선택된 적어도 하나의 플루오로단량체를 포함하는, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 플루오로중합체는 적어도 50 중량%의 VDF를 함유하는 비닐리덴 플루오라이드의 동종중합체 및 공중합체로부터 선택되며, 공단량체는 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 선택되는, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플루오로중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 동종중합체, 또는 비닐리덴 플루오라이드와 헥사플루오로프로필렌의 공중합체인, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 플루오로중합체는 작용화된 단량체를, 총 단량체를 기준으로 0.01부터 15 중량퍼센트까지의 양으로, 바람직하게는, 총 단량체를 기준으로 0.05부터 5 중량퍼센트까지 그리고 보다 더 바람직하게는 총 단량체를 기준으로 0.05부터 1.5 중량퍼센트까지의 양으로 포함하는, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

적어도 하나의 작용기를 갖는 상기 작용화된 단량체는: 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 술폰산, 비닐 포스폰산, 이타콘산, 말레산, 및 이러한 화합물의 염; 알릴 글리시딜 에테르, 메탈릴 글리시딜 에테르, 크로톤산 글리시딜 에테르, 및 아세트산 글리시딜 에테르; 에틸렌 카보네이트; 하이드록실 에틸 아크릴레이트 및 하이드록실 프로필 아크릴레이트로부터 선택되는, 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더.

청구항 7

건식 코팅된 전극으로서,

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항의 비-피브릴화가능 바인더, 도전제 및 건조 활물질을 포함하는, 건식 코팅된 전극.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

- 활물질 50% 내지 99.9%, 바람직하게는 50% 내지 99.9%,

- 도전제 25% 내지 0.05%, 바람직하게는 25 내지 0.5%,

- 비-피브릴화가능 바인더 25 내지 0.05%, 바람직하게는 25 내지 0.5%,

- 적어도 첨가제 0 내지 5%로서, 상기 첨가제는: 가소제, 이온성 액체, 전도성 첨가제용 분산제, 및 유동 보조제로부터 선택되는, 상기 적어도 첨가제 0 내지 5%

의 질량 구성을 가지며

이들 백분율 모두의 합은 100%인, 건식 코팅된 전극.

청구항 9

제 7 항 또는 제 8 항에 있어서,

상기 도전제는, 아세틸렌 블랙, 케첸(Ketjen) 블랙과 같은 카본 블랙; 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 기상 성장 탄소 섬유와 같은 탄소 섬유; SUS 분말, 및 알루미늄 분말과 같은 금속 분말로부터의 하나 이상의 재료를 포함하는, 건식 코팅된 전극.

청구항 10

제 7 항 내제 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

양극의 경우 상기 활물질은: $LiCoO_2$, $Li(Ni,Co,AI)O_2$, $Li_{(1+x)}$, $Ni_aMn_bCo_c$ (x는 0 이상의 실수를 나타냄, a=0.8, 0.6, 0.5, 또는 1/3, b=0.1, 0.2, 0.3, 또는 1/3, c=0.1, 0.2, 또는 1/3), $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoMnO_4$, $Li_3NiMn_3O_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, 상이한 원소 치환된 Li Mn 스피넬로서, 상기 Li Mn 스피넬은 $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$로 표현되는 조성물을 가지며, M은 Al, Mg, Co, Fe, Ni, 및 Zn로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 나타내고, x 및 y는 독립적으로 0 내지 2 사이의 실수를 나타내는, 상기 상이한 원소 치환된 Li Mn 스피넬, 리튬 티타네이트 Li_xTiO_y로서, x 및 y는 0 내지 2 사이의 실수를 나타내는, 상기 리튬 티타네이트 Li_xTiO_y, 및 리튬 금속 포스페이트로서, 상기 리튬 금속 포스페이트는 $LiMPO_4$로 표현되는 조성물을 가지며, M은 Fe, Mn, Co, 또는 Ni을 나타내는, 상기 리튬 금속 포스페이트로부터 선택되는, 건식 코팅된 전극.

청구항 11

제 7 항 내제 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

음극의 경우 상기 활물질은: 리튬 합금, 금속 산화물, 그래파이트 또는 하드카본과 같은 탄소 재료, 실리콘, 실리콘 합금, 및 Li_4TiO_{12}로부터 선택되는, 건식 코팅된 전극.

청구항 12

제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항의 건식 코팅된 전극을 제조하기 위한 제조 방법으로서,

- 활물질, 분말 형태의 비-피브릴화가능 중합체성 바인더, 및 도전제를, 무용매 공정에 의해 금속 기판에 적용가능한 전극 포뮬레이션을 제공하는 공정을 사용하여 혼합하는 단계;

- Li 이온 배터리 전극을 획득하기 위해 무용매 공정에 의해 기판 상에 상기 전극 포뮬레이션을 디포짓하는 단계, 및

- 열기계적 처리에 의한 상기 전극의 압밀 단계

를 포함하는, 건식 코팅된 전극을 제조하기 위한 제조 방법.

청구항 13

리튬 이온 배터리로서,

양극, 음극 및 세퍼레이터를 포함하며, 적어도 하나의 전극은 제 7 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 건식 코팅된 전극인, 리튬 이온 배터리.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 Li 이온 유형의 리튬 축전지(storage battery)에서의 전기 에너지 저장의 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 Li 이온 배터리를 위한 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능(non-fibrillizable) 바인더(binder)에 관한 것이다. 본 발명의 다른 주제는 상기 바인더를 사용하여 전극을 제조하기 위한 방법이다. 본 발명은 또한, 상기 전극을 통합함으로써 제조된 리튬 이온 배터리에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] Li 이온 축전지 또는 리튬 배터리의 기본 셀(cell)은, 리튬 이온을 전도하는 전해질이 사이에 삽입되는, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$ 또는 $LiNiO_2$와 같은, 금속 산화물 유형의 리튬 삽입 화합물로 일반적으로 이루어진 (방전에서의) 캐소드(cathode)와 (마찬가지로 방전에서의) 애노드(anode)를 포함한다.

[0003] 배터리의 양극(positive electrode) 및 음극(negative electrode)에서 일어나는 연관된 화학 반응이 가역적이기 때문에 재충전가능 또는 이차 전지(secondary cell)는 일차(재충전가능하지 않은) 전지(primary cell)보다 더 유리하다. 이차 전지의 전극은, 전하를 인가함으로써 여러 번 재생될 수 있다. 전하를 저장하기 위해 많은 진보된 전극 시스템이 개발되었다. 동시에, 전기화학 셀의 능력을 향상시킬 수 있는 전해질의 개발에 많은 노력이 투입되었다.

[0004] 이에 관한 한, 전극은 일반적으로 적어도 하나의 집전체를 포함하며, 리튬에 대하여 전기화학적 활성을 갖기 때문에 흔히 활물질(active material)로 불리는 활물질, 바인더로서 작용하는 중합체(polymer), 그리고 일반적으로 카본 블랙 또는 아세틸렌 블랙인 하나 이상의 전자 전도성 첨가제, 및 선택적으로는 계면활성제로 이루어지는 복합 재료가 필름 형태로 상기 집전체 상에 디포짓(deposit)된다.

[0005] 바인더들은 셀 용량에 직접적으로 기여하지 않기 때문에 소위 불활성 성분들 중에서 카운팅된다. 그러나, 전극 가공(processing)에서의 이들의 핵심 역할 및 전극들의 전기화학적 성능에 대한 이들의 상당한 영향이 널리 설명되었다. 바인더들의 주요 관련 물리적 및 화학적 특성들은: 열적 안정성, 화학적 및 전기화학적 안정성, 인장 강도(강한 접착력(adhesion) 및 응집력(cohesion)), 및 유연성이다. 바인더를 사용하는 주요 목적은 전극의 고체 성분, 즉 활물질 및 도전제(conductive agent)의 안정적인 네트워크를 형성하는 것이다(응집력). 추가로, 바인더는 집전체에 대한 복합(composite) 전극의 밀착을 보장해야 한다(접착력).

[0006] 폴리비닐리덴플루오라이드(poly(vinylidene fluoride), PVDF)는, 그의 우수한 전기화학적 안정성, 양호한 본딩(bonding) 능력 및 전극 재료 및 집전체에 대한 높은 접착력 때문에 리튬 이온 배터리에서 가장 일반적으로 사용되는 바인더이다. PVDF는, 휘발성, 가연성, 폭발성, 및 높은 독성을 가져 심각한 환경 우려로 이어지는, N-메틸 피롤리돈(NMP)과 같은 특정한 유기 용매에만 용해될 수 있다.

[0007] 통상적인 습식-현탁 전극 제조 방법에 비해, 건식(무용매) 제조 공정은 보다 단순하며; 이러한 공정은 휘발성 유기 화합물의 방출을 제거하고, 최종 에너지 저장 디바이스의 보다 높은 에너지 밀도로 보다 높은 두께(>120㎛)를 갖는 전극을 제조할 가능성을 제공한다. 생산 기술의 변화는 전극의 활물질에 영향을 거의 미치지 않을 것이지만, 전극의 기계적 무결성(integrity)에 책임이 있는 중합체 첨가제는 새로운 제조 조건에 적응되어야 한다.

[0008] Wang 등의 공개 문헌(J. Electrochem. Soc. 2019 **166**(10): A2151-A2157)은, 건식 분말 코팅 방법에 의해 제조된 $LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ (NMC) 전극의 전기화학적 성능 및 기계적 무결성에 대한 PVDF 바인더의 분자량의 영향을 조사하였다. 이는, PVDF를 그의 융점 위로 가열한 후에 NMC 입자 표면 상에 얇은 PVDF 층이 형성될 수 있음을 보여준다. PVDF 층의 미세구조 및 다공성(porosity)은 PVDF의 분자량에 크게 의존한다. 분자량이 증가함에 따라, PVDF 층은 보다 다공성이 되어, 전극의 바인딩(binding) 강도 및 장기 사이클링 성능을 감소시키지 않으면서 고속 용량을 향상시킨다. 그러나, 이러한 결과는 열적 활성화 공정(200℃에서 1 시간 동안 베

이킹)을 요구하며, 이는 Li 배터리의 제조 비용을 증가시킨다.

[0009] 유기 용매의 사용 없이 가공하기에 적합한 Li 이온 배터리를 위한 새로운 바인더 및 전극 조성물을 개발할 필요가 여전히 있다.

발명의 내용

[0010] 따라서, 본 발명은 Li 이온 배터리용 건식 코팅된 전극을 위한 바인더를 제공하는 것에 관한 것이다.

[0011] 건식 코팅된 전극을 위한 비-피브릴화가능 바인더를 제공하는 것이 본 발명의 제1 목적이며, 상기 바인더는 D50이 10 ㎛ 미만이고, D90이 25 ㎛ 미만인 입자 크기 분포를 갖는 플루오로중합체(fluoropolymer) 분말로 이루어진다.

[0012] 본 발명은 또한, 상기 바인더를 포함하는 Li 이온 배터리용 건식 코팅된 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 본 발명은 또한, 건식 코팅된 전극을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다:

[0014] - "무용매(solventless)" 공정에 의해, 금속 기판에 적용가능(applicable)한 전극 포뮬레이션(formulation)을 제공하는 공정을 사용하여 활성 필러(filler), 중합체성 바인더 및 전도성 필러를 혼합하는 단계;

[0015] - Li 이온 배터리 전극을 획득하기 위해 건식 공정에 의해 금속 기판 상에 상기 전극 포뮬레이션을 디포짓하는 단계, 및

[0016] - 기계적 및/또는 열기계적 처리에 의해 상기 전극을 압밀(consolidate)하는 단계.

[0017] 본 발명의 다른 목적은 음극, 양극 및 세퍼레이터(separator)를 포함하는 Li 이온 이차 배터리이며, 여기서 적어도 하나의 전극은 상기 설명된 바와 같다.

[0018] 본 발명은 상기 언급된 필요성을 해소하는 것을 가능하게 한다. 특히, 다음을 허용하는 기술을 제공한다:

[0019] - 전극의 응집력 및 기계적 무결성을 보장하여, 무용매 공정에 대해 달성하기 어려울 수 있는 포뮬레이션의 양호한 필름화(filmification) 또는 압밀을 보장함;

[0020] - 금속 기판 상에 접착력을 생성함;

[0021] - 전극의 두께 및 폭에 걸쳐 전극 조성물의 균질성(homogeneity)을 보장함;

[0022] - 그의 균질성을 전극의 두께 및 폭에서 보장함;

[0023] - 전체 바인더 함량을 전극에서 감소시키며, 이는 알려진 건식 공정의 경우 표준 슬러리 공정에서보다 여전히 더 높음,

[0024] 이 기술의 이점은, 전극의 다음 특성을 향상시키는 것이다: 조성물의 두께의 균질성, 응집력, 및 금속 기판에 대한 접착력. 이는 또한, 전극에서 요구되는 바인더율(binder rate)의 감소, 뿐만 아니라 접착력을 향상시키는데 필요한 열 처리의 온도 및 지속시간의 감소를 허용한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 4 개의 캐소드의 박리 강도(peel strength) 결과를 예시하는 도면이며, 그 중 n° 2 및 4는 본 발명에 따른 바인더를 함유한다.

도 2는 4 개의 애노드의 박리 강도 결과를 예시하는 도면이며, 그 중 n° 2 및 4는 본 발명에 따른 바인더를 함유한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이제 본 발명이 보다 상세히 하기 설명에 설명된다.

[0027] 본 발명은 우선 건식 코팅된 전극용 비-피브릴화가능 바인더에 관한 것이며, 상기 바인더는 D50이 10 ㎛ 미만, 바람직하게는 5 ㎛ 미만이고, D90이 25 ㎛ 미만, 바람직하게는 15 ㎛ 미만인 입자 크기 분포를 갖는 플루오로중합체 분말로 이루어진다.

[0028] 다양한 실시예에 따르면, 상기 바인더는 다음의 특징을, 적용가능한 경우 조합하여, 포함한다.

[0029] Dv50은, 입자의 누적 크기 분포(cumulative size distribution)의 50 번째 백분위수(부피)에서의 입자 크기이다. 이 파라미터는 레이저 입도분석(granulometry)에 의해 결정될 수 있다. 이는 본 설명에서 언급된 모든 Dv50에 적용된다.

[0030] Dv90은, 입자의 누적 크기 분포의 90 번째 백분위수(부피)에서의 입자 크기이다. 이 파라미터는 레이저 입도분석에 의해 결정될 수 있다. 이는 본 설명에서 언급된 모든 Dv90에 적용된다.

[0031] "플루오로중합체"란 용어는 적어도 하나의 플루오로단량체(fluoromonomer)의 중합(polymerization)에 의해 형성된 중합체를 의미하고, 이는 동종중합체(homopolymer), 공중합체(copolymer), 삼원중합체(terpolymer) 및 그 이상의 중합체를 포함하며 이들은 열가소성이다. 본 발명의 특정 실시예들에서의 플루오로중합체는 적어도 50 몰퍼센트의 하나 이상의 플루오로단량체를, 중합된 형태로 함유한다.

[0032] "열가소성"은 비-탄성중합체성(non-elastomeric) 중합체를 의미하는 것으로 본 명세서에서 이해된다. 탄성중합체성 중합체는, ASTM에 의해 Special Technical Publication, No. 184에서 나타낸 바와 같이, 주위 온도에서 그의 초기 길이의 2 배로 연신될 수 있고, 응력을 방출한 후에 그의 초기 길이를 약 10% 이내로 신속히 재개할 수 있는 중합체로서 정의된다.

[0033] 본 발명의 실시에 유용한 플루오로단량체는, 예를 들어, 비닐리덴 플루오라이드(VDF 또는 VF2), 테트라플루오로에틸렌(TFE), 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE), 헥사플루오로프로펜(HFP), 비닐 플루오라이드, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌(PFBE), 펜타플루오로프로펜, 3,3,3-트리플루오로-1-프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 플루오르화(fluorinated) 비닐 에테르, 플루오르화 알릴 에테르, 플루오르화 디옥솔, 및 이들의 조합을 포함한다.

[0034] 본 발명의 방법에 의해 제조된 특히 바람직한 공중합체는 HFP, TFE 또는 CTFE와 VDF의 공중합체이며, 이는 약 50 내지 약 99 중량퍼센트의 VDF, 보다 바람직하게는 약 70 내지 약 99 중량퍼센트의 VDF를 포함한다.

[0035] 본 명세서에서 채용된 용어 "PVDF"는 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 동종중합체 또는 VDF의 및 VDF가 적어도 50 중량%를 나타내는 적어도 하나의 다른 공단량체의 공중합체를 포함한다.

[0036] 일부 실시예에서, 플루오로중합체는: 바람직하게는 적어도 50 중량%의 VDF를 함유하는 비닐리덴 플루오라이드의 동종중합체 및 공중합체로부터 선택되며, 공단량체는 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로에틸렌 및 테트라플루오로에틸렌으로부터 선택된다.

[0037] 바람직하게, 플루오로중합체는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 동종중합체, 또는 HFP의 레벨이 50 중량% 이하이고 바람직하게는 40 중량% 이하인 헥사플루오로프로필렌과 비닐리덴 플루오라이드의 공중합체이다.

[0038] 본 발명에 따른 비-피브릴화가능 바인더는 하나 이상의 플루오로중합체를 포함한다.

[0039] 플루오로중합체는 카르복실, 에폭시, 카르보닐 또는 하이드록실로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기(functionality)를 갖는 단량체를 더 포함한다. 카르복실 작용기를 도입할 수 있는 단량체의 예는, 술폰산기, 포스폰산기 및 카르복실산기 및 이들의 염 또는 무수물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 유리산, 염 형태 또는 무수물 형태의 불포화 일염기산 또는 불포화 이염기산 단량체이다. 이러한 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 비닐 술폰산, 비닐 포스폰산, 이타콘산, 말레산, 및 이러한 화합물의 염이다. 에폭시 작용기를 도입할 수 있는 단량체의 예는, 알릴 글리시딜 에테르, 메탈릴 글리시딜 에테르, 크로톤산 글리시딜 에테르, 및 아세트산 글리시딜 에테르이다. 카르보닐 작용기를 도입할 수 있는 단량체의 예는 에틸렌 카보네이트이다. 하이드록실 작용기를 도입할 수 있는 단량체의 예는 하이드록실 에틸 아크릴레이트 및 하이드록실 프로필 아크릴레이트이다.

[0040] 작용화된(functionalized) 단량체는 총 단량체를 기준으로 0.01부터 15 중량퍼센트까지의 양으로 사용될 수도 있다. 바람직하게, 이들은 총 단량체를 기준으로 0.05부터 5 중량퍼센트까지의 양으로, 더욱 더 바람직하게는 총 단량체를 기준으로 0.05부터 1.5 중량퍼센트까지의 양으로 사용된다.

[0041] 작용화된 플루오로중합체는, 현탁, 에멀젼(emulsion) 및 마이크로에멀젼 시스템을 포함하는, 이종(heterogeneous) 중합 반응을 통해 주로 생성된다. 일반적으로, 이들 반응 각각은 적합한 반응 매질에서 적어도 하나의 산-작용화된(acid-functionalized) 단량체 또는 그의 염, 적어도 하나의 플루오로단량체 및 라디칼 개시제를 필요로 한다. 또한, 할로겐-함유 단량체의 에멀젼 중합은 중합 반응의 지속기간 동안 반응물 및

반응 생성물 둘 다를 유화(emulsify)시킬 수 있는 계면활성제를 일반적으로 필요로 한다.

[0042] 일 실시예에 따르면, 본 발명에서 사용되는 플루오로중합체는 플루오르화 계면활성제의 부재 하에서 에멀젼 중합 방법에 의해 제조된다.

[0043] 일부 변형예에서, 문헌 WO 2012/030784에 개시된 것과 유사한 방법이 본 발명에서 사용되는 작용화된 플루오로중합체를 제조하는 데 사용될 수도 있다. 중합을 위해 사용되는 온도는 20부터 130℃까지 다양할 수도 있다. 중합을 위해 사용되는 압력은 280부터 20,000 kPa까지 다양할 수도 있다.

[0044] 교반기 및 열 제어 수단이 구비된 가압 중합 반응기가 물, 바람직하게는 탈이온수, 하나 이상의 작용화된 단량체 및 적어도 하나의 플루오로단량체로 충전된다. 혼합물은 선택적으로, 중합체 생성물의 분자량 조절을 위한 계면활성제, 완충제, 방오제(antifoulant) 또는 연쇄-이동제(chain-transfer agent) 중 하나 이상을 함유할 수도 있다. 단량체 또는 단량체들의 도입 전에, 중합 반응을 위한 무산소(oxygen-free) 환경을 얻기 위해 반응기로부터 바람직하게 공기가 제거된다. 플루오로단량체의 중합의 개시 전에 수성 반응 매질에 적어도 일부의 작용화된 단량체가 존재하는 것이 일반적으로 바람직하지만, 중합 성분이 어셈블(assemble)되는 순서는 다양할 수도 있다. 추가량의 작용화된 단량체가 반응 동안 반응기에 공급될 수도 있다.

[0045] 일 실시예에서, 물, 개시제, 작용화된 단량체 및 선택적으로 계면활성제, 방오제, 연쇄 이동제 및/또는 완충제가 반응기에 충전되고, 반응기가 원하는 반응 온도로 가열된다. 그 후 플루오로단량체(들)는, 바람직하게는 본질적으로 일정한 압력을 제공하는 속도로, 반응기 내로 공급된다. 대안적으로 플루오로단량체, 작용화된 단량체 및 개시제는 선택적인 성분 중 하나 이상과 함께, 반응기에 공급될 수 있다. 단량체 공급은 원하는 중량의 단량체가 반응기에 공급되었을 때 종료된다. 추가적인 라디칼 개시제가 선택적으로 첨가되고, 반응은 적합한 시간 동안 반응되도록 하였다. 반응기 내의 단량체가 소비됨에 따라 반응기 압력이 강하한다.

[0046] 중합 반응의 완료 시, 반응기는 주변 온도가 되고 잔류 미반응 단량체가 대기압으로 배기된다. 그 후, 플루오로중합체를 함유하는 수성 반응 매질은 라텍스로서 반응기로부터 회수된다. 라텍스는 반응 성분, 즉 물, 계면활성제, 개시제 (및/또는 개시제의 분해 생성물) 및 작용화된 플루오로중합체 고체의 안정한 혼합물로 이루어진다. 라텍스는 약 10부터 약 50 중량퍼센트까지, 바람직하게는 20부터 40 중량%까지 중합체 고체를 함유할 수도 있다. 라텍스 중의 중합체는 약 30 nm부터 약 800 nm까지 범위의 크기를 갖는 작은 입자의 형태이다.

[0047] 중합에 이어서, 중합체를 교반하고, 증점시키고, 건조시킨다.

[0048] 플루오로중합체 분말은 다양한 방법에 의해 획득될 수도 있다. 분말은 스프레이 건조에 의한 또는 또는 동결 건조에 의한 건조에 의해 에멀젼 또는 현탁 합성법에 의해 직접 획득될 수도 있다. 분말은 또한, 밀링(milling) 이전에, 예로서 액체 질소에 의해, 생성물이 실온보다 낮은 온도가 되는, 냉동-밀링(cryo-milling)과 같은 밀링 기법에 의해 획득될 수도 있다.

[0049] 플루오로중합체 분말은 10 ㎛ 미만의 직경 Dv50 및 25 ㎛ 미만의 Dv90을 특징으로 하는 입자 크기를 갖는다. 분말 제조 단계의 마지막에, 즉 중합 및 건조 단계 후에, Dv50 및 Dv90이 각각 10 ㎛ 및 25 ㎛를 초과하는 경우 밀링에 의해 그리고/또는 선택 또는 스크리닝(screening) 방법에 의해 입자 크기가 조정 및 최적화될 수 있다.

[0050] 비-피브릴화가능 바인더의 입자 크기를 감소시키기 위한 적합한 방법은 가압 제트 밀링(pressurized jet milling) 방법이다. 예를 들어, 비-피브릴화가능 바인더를 에어 제트(air-jet) 밀에 위치시키고 "에어 제트 밀링하여" 10 ㎛ 미만의 Dv50 및 25 ㎛ 미만의 Dv90을 갖도록 입자 크기를 감소시킬 수 있다.

[0051] 본 발명은 또한, 상기 비-피브릴화가능 바인더, 도전제 및 건조 활물질을 포함하는 Li 이온 배터리용 건식 코팅된 전극을 제공하는 것을 목표로 한다.

[0052] 건식 코팅된 전극의 질량 조성은:

[0053] - 활물질 50% 내지 99.9%, 바람직하게는 50% 내지 99.9%,

[0054] - 도전제 25% 내지 0.05%, 바람직하게는 25 내지 0.5%,

[0055] - 비-피브릴화가능 바인더 25 내지 0.05%, 바람직하게는 25 내지 0.5%,

[0056] - 적어도 첨가제 0 내지 5%로서, 가소제, 이온성 액체, 전도성 첨가제용 분산제, 유동 보조제 중에서 선택되는,

상기 적어도 첨가제 0 내지 5%

[0057] 이며, 이들 백분율 모두의 합은 100%이다.

[0058] 건식 코팅된 전극에서의 도전제는 전도성을 향상시킬 수 있는 하나 이상의 재료로 구성된다. 일부 예로는, 아세틸렌 블랙, 케첸(Ketjen) 블랙과 같은 카본 블랙; 탄소 나노튜브, 탄소 나노섬유, 기상 성장(vapor growth) 탄소 섬유와 같은 탄소 섬유; SUS 분말, 및 알루미늄 분말과 같은 금속 분말이 포함된다.

[0059] 활물질은 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 재료이다.

[0060] 일 실시예에 따르면, 상기 전극은 애노드이다.

[0061] 일 실시예에 따르면, 상기 전극은 캐소드이다.

[0062] 양극 활물질의 일부 예로는 $LiCoO_2$, Li(Ni,Co,AI)O_2, $Li_{(1+x)}$, $Ni_aMn_bCo_c$ (x는 0 이상의 실수를 나타냄, a=0.8, 0.6, 0.5, 또는 1/3, b=0.1, 0.2, 0.3, 또는 1/3, c=0.1, 0.2, 또는 1/3), $LiNiO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoMnO_4$, $Li_3NiMn_3O_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $Li_3V_2(PO_4)_3$, $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}M_yO_4$로 표현되는 조성물을 갖는 상이한 원소 치환된(different element-substituted) Li Mn 스피넬(spinel) (여기서 M은 Al, Mg, Co, Fe, Ni, 및 Zn으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 나타냄, x 및 y는 독립적으로 0 내지 2 사이의 실수를 나타냄), 리튬 티타네이트(Li_xTiO_y - x 및 y는 독립적으로 0 내지 2 사이의 실수를 나타냄), 및 $LiMPO_4$로 표현되는 조성물을 갖는 리튬 금속 포스페이트(M은 Fe, Mn, Co, 또는 Ni를 나타냄)가 있다. 이들 중, $Ni_{0.8}Mn_{0.1}Co_{0.1}$이, 바람직하게 양극 활물질로서 사용된다.

[0063] 또한, 상술한 재료들 각각의 표면은 코팅될 수도 있다. 코팅 재료는, 리튬 이온 전도성을 가지며 활물질의 표면 상에 코팅 층의 형태로 유지될 수 있는 재료를 함유하는 한 특히 제한되지 않는다. 코팅 재료의 예로는 $LiNbO_3$, $Li_4Ti_5O_{12}$, 및 Li_3PO_4가 포함된다.

[0064] 양극 활물질의 형상은 특히 제한되지 않으나 바람직하게는 입자상(particulate)이다.

[0065] 음극 활물질의 일부 예로는 리튬 합금, 금속 산화물, 그래파이트(graphite) 또는 하드카본(hard carbon)과 같은 탄소 재료, 실리콘, 실리콘 합금, Li_4TiO_{12}가 있다. 그래파이트가 바람직하다.

[0066] 음극 활물질의 형상은 특히 제한되지 않으나 바람직하게는 입자상이다.

[0067] 본 발명은 또한 건식 코팅된 전극을 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 다음의 단계들을 포함한다:

[0068] - 활물질, 상기 설명된 바와 같은 분말 형태의 비-피브릴화가능 중합체성 바인더, 및 도전제를, "무용매" 공정에 의해 금속 기판에 적용가능한 전극 포뮬레이션을 제공하는 공정을 사용하여 혼합하는 단계;

[0069] - Li 이온 배터리 전극을 획득하기 위해 무용매 공정에 의해 기판 상에 상기 전극 포뮬레이션을 디포짓하는 단계, 및

[0070] - 열기계적 처리에 의한 상기 전극의 압밀(기계적 압력으로, 중합체의 용융 온도보다 최대 50℃ 높은 온도의 적용) 단계,

[0071] "무용매" 공정은 디포지션(deposition) 단계 후에 잔류 용매 증발 단계를 필요로 하지 않는 공정이다.

[0072] 일 실시예에 따르면, 분말 혼합 단계 후, 전극은 용매 없는 분무 공정에 의해, 공압 분무 공정에 의해 금속 기판 상에 포뮬레이션을 디포짓함에 의해, 정전 분무에 의해, 유동화된 분말 베드(bed)에 딥핑시킴에 의해, 스프링클링에 의해, 정전 스크린 인쇄(electrostatic screen printing)에 의해, 회전 브러쉬를 이용한 디포지션에 의해, 도징(dosing) 회전 롤을 이용한 디포지션에 의해, 캘린더링(calendering)에 의해 제조된다.

[0073] 일 실시예에 따르면, 분말 혼합 단계 후, 전극은 두 단계로 용매 없는 분무 공정에 의해 제조된다. 제1 단계는, 압출, 캘린더링 또는 열압착(thermo-compression) 같은 열기계적 공정으로 예비 혼합된 포뮬레이션으로부터 프리스탠딩 필름(free-standing film)을 제조하는 단계로 이루어진다. 제2 단계에서, 프리스탠딩 필름은 캘린더링 또는 열압착과 같은 온도와 압력을 조합한 공정에 의해 금속 기판 상에 라미네이트(laminate)된다.

[0074] 활물질에 대한 도전제의 질량비는 바람직하게는 0.1부터10 %까지, 보다 바람직하게는 0.5부터 7 %까지이다.

[0075] 활물질에 대한 바인더의 질량비는 바람직하게는 0.1부터10 %까지, 보다 바람직하게는 0.5부터 7 %까지이다.

[0076] 일 실시예에 따르면, 전극 성분은 통상적인 방법에 따라 한번에 모두 혼합되어, 전극 포뮬레이션이 생성된다.

[0077] 일 실시예에서, 상기 전극 포뮬레이션은 정전 스크린 인쇄에 의해 기판에 적용된다. 기판의 일부 예로는 금속 포일(foil) 및 금속 메시(mesh)와 같은 집전체, 중합체 필름, 또는 전고체 배터리의 고체 전해질 층이 있다.

[0078] 전극의 바람직한 두께는 0.1 ㎛부터 1000 ㎛까지, 바람직하게는 0.1 ㎛부터 300 ㎛까지이다.

[0079] 본 발명의 다른 주제는 양극, 음극 및 세퍼레이터를 포함하는 Li 이온 배터리이며, 여기서 적어도 하나의 전극은 상기 설명된 바와 같은 건식 코팅된 전극이다.

[0080] 예

[0081] 하기 예는 본 발명을 한정하지 않으면서 예시한다.

[0082] 재료:

[0083] PVDF 1: 약 1 중량%의 작용기율 및 165° ℃의 용융 온도를 갖는 아크릴산 모이어티로 작용화된 비닐리덴 플루오라이드의 동종중합체.

[0084] PVDF 2: 145℃의 용융 온도를 특징으로 하는 약 1 중량%의 작용기를 갖는 아크릴산 모이어티를 갖는 비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌(약 5 중량%의 HFP)의 공중합체.

[0085] 방법:

[0086] 입자 크기 분포 측정: 말번(Malvern) INSITEC 시스템 입자 크기 분석기를 사용하고 100 mm의 초점을 이용한 분말에 대한 레이저 회절에 의해 건조 경로로 측정을 수행하였다.

[0087] 용융 온도는, 표준 ISO 11357-3에 따라 DSC(시차 주사 열량계)에 의해 측정되고 용융 흡열의 피크에서 취해진다.

[0088] 바인더들의 입자 크기 줄이기

[0089] 호소카와(Hosokawa)로부터의 실험실 규모(lab-scale) 장비로 PVDF1 및 PVDF2를 에어 제트 밀링하여 입자 크기를 감소시켰다.

[0090] 캐소드 1

[0091] LMO, 슈퍼 P Li(Imerys) 및 PVDF1을 뚜껑이 있는 100 ml 플라스틱 병에 넣었다. LMO, 슈퍼 P Li, 및 PVDF1의 비는 90:5:5 중량비였다. 분말을 110 rpm에서 1 시간 동안 혼합 로터(rotor) 상에서 혼합하였다. 혼합된 분말을 TS-1(정전 스크린 인쇄 장비, Berg Co., Ltd.)에 의해 1 kV로 알루미늄 포일에 적용하였으며, 포일은 스크린으로부터 1 cm 떨어져 배치된다. 인쇄된 분말을 포일과 함께 롤 프레스(SA-602, TESTER SANGYO CO., LTD.)로 실온, 29.4 kN 하중, 0.5 m/min 속도로 압착하였다. 제조된 전극을, 일부 변형과 함께 ASTM D903으로부터의 180° 박리 테스트 방법을 따라 박리 강도에 대해 테스트하였다.

[0092] 캐소드 2

[0093] 바인더를 에어 제트 밀링된 PVDF1으로 변경한 것을 제외하고는 캐소드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0094] 캐소드 3

[0095] 바인더를 PVDF2로 변경한 것을 제외하고는 캐소드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0096] 캐소드 4

[0097] 바인더를 에어 제트 밀링된 PVDF2로 변경한 것을 제외하고는 캐소드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0098] 애노드 1

[0099] 158-C (그래파이트, BTR) 및 PVDF1을 뚜껑이 있는 100 ml 플라스틱 병에 첨가하였다. 158-C 및 PVDF1의 중량비는 95:5였다. 분말을 110 rpm에서 1 시간 동안 혼합 로터 상에서 혼합하였다. 혼합된 분말을 TS-1(정전 스크린 인쇄 장비, Berg Co., Ltd.)에 의해 1 kV로 구리 포일에 적용하였으며, 포일은 스크린으로부터 1 cm 떨어져 배치된다. 인쇄된 분말을 포일과 함께 롤 프레스(SA-602, TESTER SANGYO CO., LTD.)로 60℃, 14.7 kN 하중, 0.5 m/min 속도로 압착하였다. 제조된 전극을, 일부 변형과 함께 ASTM D903으로부터의 180

° 박리 테스트 방법을 따라 박리 강도에 대해 테스트하였다. 전극이 다루기에 너무 약하기 때문에 1 N/m 미만의 박리 강도 값은 OK가 아닌 것("NOK"로 약칭됨)으로서 고려되었다.

[0100] 애노드 2

[0101] 바인더를 에어 제트 밀링된 PVDF1으로 변경한 것을 제외하고는 애노드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0102] 애노드 3

[0103] 바인더를 PVDF2로 변경한 것을 제외하고는 애노드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0104] 애노드 4

[0105] 바인더를 에어 제트 밀링된 PVDF2로 변경한 것을 제외하고는 애노드 1 제조에서와 동일한 방법을 사용하였다.

[0106] 박리 테스트 결과들이 도 1 및 도 2에 도시된다.

[0107] 도 1은 캐소드 1, 캐소드 2, 캐소드 3, 및 캐소드 4의 박리 테스트 결과들을 도시한다.

[0108] 도 2는 애노드 1, 애노드 2, 애노드 3, 및 애노드 4의 박리 테스트 결과들을 도시한다.

[0109] 애노드 1, 애노드 3, 및 애노드 4에서 균질한 전극이 획득되지 않아서, 박리 테스트들이 이행되지 않았다.

[0110] 비-피브릴화가능 바인더의 입자 크기 분포(PSD) 및 접착력 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

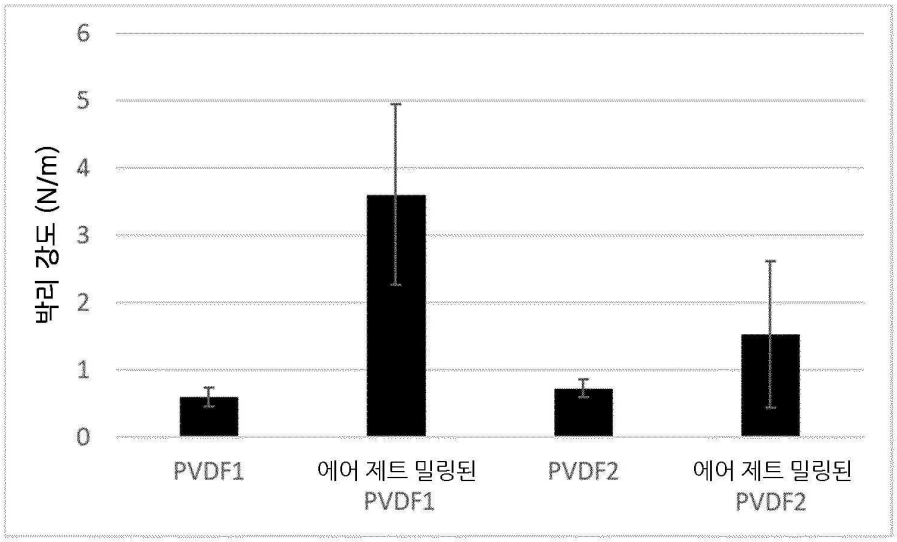
표 1

[0111]

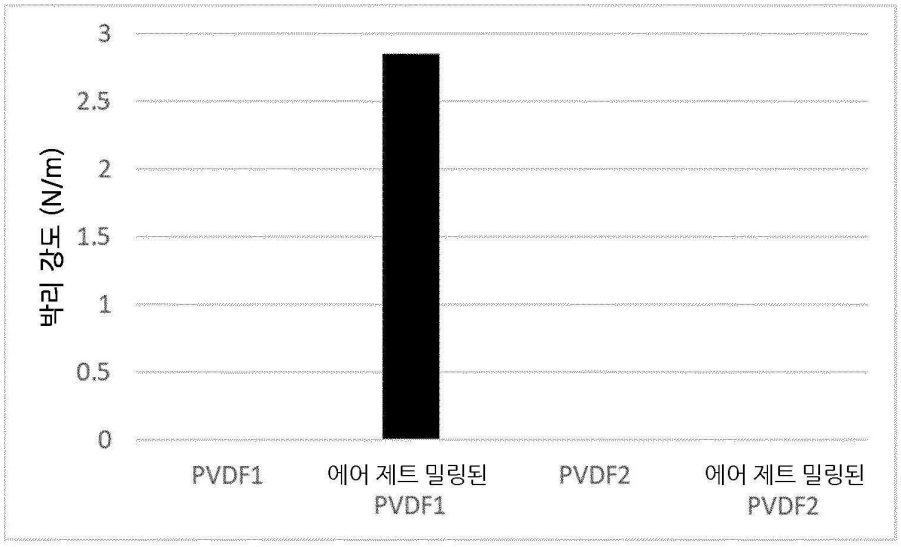
	D50 (μm)	D90 (μm)	접착력 결과
PVDF1	8.2	26.5	NOK
에어 제트 밀링된 PVDF1	1.0	2.5	OK
PVDF2	8.3	29.4	NOK
에어 제트 밀링된 PVDF2	1.8	7.0	OK

도면

도면1



도면2


3
2.5
2
1.5
1
0.5
0
박리 강도 (N/m)
PVDF1
에어 제트 밀링된 PVDF1
PVDF2
에어 제트 밀링된 PVDF2