

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2024-0069798  
**(43) 공개일자** 2024년05월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 4/62* (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)  
*H01M 10/0565* (2010.01) *H01M 10/42* (2014.01)  
*H01M 4/02* (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)  
*H01M 4/131* (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
- (52) CPC특허분류  
*H01M 4/623* (2013.01)  
*H01M 10/0525* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7013961  
(22) 출원일자(국제) 2022년09월23일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2024년04월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2022/051794  
(87) 국제공개번호 WO 2023/047064  
국제공개일자 2023년03월30일
- (30) 우선권주장  
FR2110142 2021년09월27일 프랑스(FR)
- (71) 출원인  
**아르끄마 프랑스**  
프랑스공화국, 에프-92700 끌롱브, 튀 테스띠엔느  
도르브 420
- (72) 발명자  
**슈미트, 그레고리**  
프랑스 69493 뻬에흐-베니뜨 세텍스 비피 63 루  
앙리 무아상 뻬에흐-베니뜨 크라 (아르끄마) - 센  
터 디이 알&디
- (74) 대리인  
**특허법인(유)남아이피그룹**

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 **리튬-이온 배터리를 위한 캐소드 코팅****(57) 요약**

본 발명은 일반적으로 재충전 가능한 Li-이온 이차 배터리에서의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전-고체-상태 Li-이온 배터리용 캐소드 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 코팅의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 코팅으로 코팅된 캐소드, 이러한 캐소드의 제조 방법, 및 이러한 캐소드를 포함하는 Li-이온 이차 배터리에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

*H01M 10/0565* (2013.01)  
*H01M 10/4235* (2013.01)  
*H01M 4/0404* (2013.01)  
*H01M 4/131* (2013.01)  
*H01M 4/1391* (2013.01)  
*H01M 4/625* (2013.01)  
*H01M 4/626* (2013.01)  
*H01M 4/628* (2013.01)  
*H01M 2004/021* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a. 적어도 하나의 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF)(성분 A),  
 b. 적어도 하나의 리튬 염(성분 B), 및  
 c. 적어도 하나의 전도성 첨가제(성분 C)  
 로 구성되는, 캐소드 코팅.

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 성분 A는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 호모폴리머, 및 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 3,3,3-트리플루오로프로펜, 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르), 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르), 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로프로펜, 에틸렌 및 이들의 혼합물의 목록으로부터 선택된 적어도 하나의 코모노머와 비닐리덴 디플루오라이드의 코폴리머로부터 선택되는, 코팅.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, PVDF는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(에컨대, 글리시딜), 아마이드, 하이드록실, 카르보닐, 머캡토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설펜산, 황산, 인산 또는 포스폰산의 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머 단위를 포함하는, 코팅.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 성분 B는  $\text{LiPF}_6$ (리튬 헥사플루오로포스페이트),  $\text{LiFSI}$ (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드),  $\text{TFSI}$ (리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드),  $\text{LiTDI}$ (리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트),  $\text{LiPOF}_2$ ,  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiF}_2\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$  및 언급된 염 중 둘 이상의 혼합물로부터 선택되는, 코팅.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 성분 C는 선형 또는 환형인 에테르, 에스테르, 락톤, 니트릴, 카르보네이트 및 이온성 액체로부터 선택되는, 코팅.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 0.1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 우선적으로 0.1 내지 50  $\mu\text{m}$  및 더욱 우선적으로는 0.1 내지 35  $\mu\text{m}$  범위의 두께를 갖는, 코팅.

#### 청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 중량 기준으로

- 20 중량% 내지 80 중량%의 비율을 갖는 성분 A;
- 1 중량% 내지 40 중량%의 비율을 갖는 성분 B;
- 2 중량% 내지 50 중량%의 비율을 갖는 성분 C

의 조성을 갖고,

이들 비율의 합은 100%인, 코팅.

#### 청구항 8

용매 중에 코팅의 모든 구성요소를 혼합함으로써 수득된 잉크로부터의 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 캐소드 코팅의 제조 방법.

**청구항 9**

제8항에 있어서, 상기 용매는 아세톤, 트리에틸 아세틸시트레이트,  $\gamma$ -부티로락톤, 사이클로헥사논, 사이클로펜타논, 디부틸 프탈레이트, 디부틸 세바케이트, 디에틸 카르보네이트, 디에틸 프탈레이트, 디하이드로레보글루코세논, 디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸 설펝사이드, 1,4-디옥산, 3-헵타논, 헥사메틸포스포아미드, 3-헥사논, 메틸 에틸 케톤, N-메틸-2-피롤리디논, 3-옥타논, 3-펜타논, 프로필렌 카르보네이트, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리아세틴, 트리에틸 시트레이트, 트리에틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, N,N'-테트라부틸석신디아미드 및 이들의 혼합물의 목록으로부터 선택되는, 방법.

**청구항 10**

전-고체 리튬-이온 배터리용 캐소드로서, 상기 캐소드는 활물질, 바인더 및 전도성 물질로 구성되고 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코팅 층을 나타내는, 캐소드.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 상기 활물질은 망간 디옥사이드, 철 옥사이드, 구리 옥사이드, 니켈 옥사이드, 리튬/망간 복합 옥사이드, 리튬/니켈 조성 옥사이드, 리튬/코발트 조성 옥사이드, 리튬/니켈/코발트 복합 옥사이드, 리튬/니켈/코발트/망간 복합 옥사이드, 리튬-풍부 리튬/니켈/코발트/망간 복합 옥사이드, 리튬/전이 금속 복합 옥사이드, 스피넬 구조의 리튬/망간/니켈 복합 옥사이드, 고전압 니켈/망간 복합 옥사이드, 바나듐 옥사이드, S<sub>8</sub> 유형의 황 및 이들의 혼합물로부터 선택되는, 캐소드.

**청구항 12**

제10항 또는 제11항에 있어서, 전자-전도성 물질은 카본 블랙, 천연 또는 합성인 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 금속 섬유 및 분말, 및 전도성 금속 옥사이드로부터 선택되는, 캐소드.

**청구항 13**

제10항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 바인더는 폴리올레핀, 플루오로폴리머, 산 작용기를 나타내는 플루오로폴리머, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 셀룰로스 유형의 폴리머, 폴리페닐설폰, 폴리테트라설폰, 페놀계 수지, 비닐 에스테르 수지, 에폭시 수지 또는 액정 폴리머로부터 선택된 폴리머인, 캐소드.

**청구항 14**

제10항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만의 공극률을 갖는, 캐소드.

**청구항 15**

Li-이온 배터리 양극의 제조 방법으로서, 상기 방법은

- 캐소드를 제공하는 동작, 및
- 상기 캐소드 상에 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 코팅 층을 증착시키는 동작을 포함하는, 방법.

**청구항 16**

애노드, 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 캐소드, 및 전-고체 전해질을 포함하는, 전-고체 Li-이온 저장 배터리.

**발명의 설명**

**기술 분야**

**발명의 분야**

[0001]

[0002] 본 발명은 일반적으로 Li-이온 타입의 재충전 가능한 저장 배터리에서의 전기 에너지 저장 분야에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 전-고체 Li-이온 배터리용 캐소드 코팅에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 코팅의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 코팅으로 코팅된 캐소드, 이러한 캐소드의 제조 방법 및 또한 이러한 캐소드를 포함하는 Li-이온 저장 배터리에 관한 것이다.

### 배경 기술

- [0003] 기술 배경
- [0004] 리튬 저장 배터리는 휴대폰, 랩탑 및 소형 가정용 전자 디바이스로부터 차량 및 고용량 에너지 저장 디바이스 등에 이르기까지 다양한 전자 디바이스의 전원으로 사용될 수 있으며, 리튬 저장 배터리에 대한 수요는 끊임없이 증가하고 있다.
- [0005] 기존의 리튬 저장 배터리는 일반적으로 유기물을 함유하는 액체 전해질을 사용한다. 이들 액체 전해질은 유리하게는 높은 이온 전도도를 갖지만, 액체의 누출, 화재 또는 고온에서의 폭발의 위험으로 인해 추가적인 안전 디바이스를 필요로 한다.
- [0006] 액체 전해질과 관련된 안전성 문제를 해결하려고 시도하기 위해, 최근에 고체 전해질을 사용하는 완전 고체 배터리가 개발되었다.
- [0007] 전-고체 배터리는 일반적으로 양극, 고체 전해질 및 음극을 포함한다. 양극은 양극 활물질 및 고체 전해질을 포함하고, 추가로 전자-전도성 물질 및 바인더를 포함한다. 고체 전해질은 하기 목록으로부터의 하나 이상의 요소를 포함한다: 폴리머, 가소제, 리튬 염, 무기 입자, 이온성 액체. 양극과 마찬가지로, 음극은 음극 활물질 및 고체 전해질을 포함하고, 추가로 전도성 물질 및 바인더를 포함한다.
- [0008] 그러나, 현재로서는 전-고체 배터리의 벌크 사용을 위한 사양을 충족시키는 고체 전해질이 없다. 이는 고체 전해질의 경우, 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 기계적 강도 및 애노드 또는 캐소드 물질과의 상용성을 조합하는 것이 일반적으로 어렵기 때문이다.
- [0009] 특히, 예를 들어, 매우 높은 이온 전도도를 나타내지만 애노드에서의 전위 및 캐소드에서의 높은 전위와 관련하여 전기화학적 불안정성을 나타내는 무기 화합물이 언급될 수 있다(Y. Zhu, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7, 23685-23693).
- [0010] 전-고체 Li-이온 배터리에서 캐소드를 고체 전해질과 상용성으로 만드는 것을 가능하게 하는 해결책을 개발할 필요가 여전히 존재한다.
- [0011] 따라서, 본 발명의 목적은 Li-이온 배터리 양극에 직접 적용될 수 있고, 이후 고체 전해질과 전극 활물질 사이에 물리적 분리를 가능하게 하고 특정 활물질과 관련하여 불안정한 것으로 보이는 고체 전해질의 사용을 가능하게 하는 코팅을 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명은 또한 상기 캐소드 코팅의 제조 방법을 제공하는 것을 목표로 한다. 마지막으로, 본 발명은 이러한 코팅을 나타내는 캐소드 및 이러한 캐소드의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0013] 마지막으로, 본 발명은 이러한 캐소드를 포함하는 재충전 가능한 Li-이온 저장 배터리를 제공하는 것을 목표로 한다.

### 발명의 내용

- [0014] 발명의 개요
- [0015] 본 발명에 의해 제안된 기술적 해결책은 캐소드를 전-고체 배터리에서 고체 전해질과 상용 가능하게 만드는 캐소드 코팅을 제공하는 것이다.
- [0016] 본 발명은 첫째로 하기로 구성되는 캐소드 코팅에 관한 것이다:
- [0017] a. 하나 이상의 폴리(비닐리덴 플루오라이드)들,
- [0018] b. 리튬 염, 및
- [0019] c. 전도성 첨가제.

- [0020] 본 발명은 또한 코팅의 모든 구성요소를 혼합함으로써 수득된 잉크로부터 캐소드 코팅을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명은 또한 리튬-이온 배터리용 캐소드에 관한 것이고, 상기 캐소드는 활물질, 바인더 및 전도성 물질로 구성되고, 본 발명에 따른 코팅 층을 나타낸다.
- [0022] 본 발명은 또한 Li-이온 배터리 양극의 제조 방법에 관한 것이고, 상기 방법은
- [0023] - 캐소드를 제공하는 동작, 및
- [0024] - 상기 캐소드 상에 코팅 층을 증착시키는 동작을 포함한다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 주제는 음극, 양극 및 전-고체 전해질을 포함하는 Li-이온 저장 배터리이며, 여기서 캐소드는 상기 기재된 바와 같다.
- [0026] 본 발명은 종래 기술의 단점을 극복하는 것을 가능하게 한다. 이는 유전 상수의 균일한 분포를 갖는 이온-전도성 코팅을 제공한다.
- [0027] 본 발명의 맥락에서, 코팅은 캐소드의 활물질과 혼합된 고체 전해질 없이 양극을 사용하는 것을 가능하게 한다. 이는 코팅이 캘린더링 전 또는 후에 15% 내지 45%의 공극률을 갖는 정상 양극에 직접 적용될 수 있기 때문이다. 이러한 코팅은 이후 고체 전해질과 활물질 사이에 물리적 분리를 가능하게 하고 일부 활물질과 관련하여 불안정한 것으로 보이는 고체 전해질의 사용을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명은 일반적인 양극으로 구성된 제1 층 및 본 발명에 따른 캐소드 코팅으로 구성된 제2 층을 포함하는 양극을 제공한다.
- [0028] 본 발명은 이온 전도도, 전기화학적 안정성, 고온 안정성 및 기계적 강도 사이에서 매우 우수한 절충을 나타내는 코팅을 제공한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 발명의 구현예의 설명
- [0030] 본 발명은 이제 하기 설명에서 비제한적인 방식으로 더욱 상세하게 설명된다.
- [0031] 제1 양태에 따르면, 본 발명은 하기로 구성되는 캐소드 코팅에 관한 것이다:
- [0032] a. 하나 이상의 폴리(비닐리덴 플루오라이드)들(성분 A),
- [0033] b. 적어도 하나의 리튬 염(성분 B), 및
- [0034] c. 적어도 하나의 전도성 첨가제(성분 C).
- [0035] 다양한 구현예에 따르면, 상기 코팅은 적절하다면 조합된 하기 특징들을 포함한다. 지시된 함량은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준으로 표현된다.
- [0036] 성분 A
- [0037] 본 발명에서 사용되는 반-결정질 플루오로폴리머는 비닐리덴 디플루오라이드를 기반으로 하는 폴리머이고, 일반적으로 약어 PVDF로 표시된다.
- [0038] 일 구현예에 따르면, PVDF는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 호모폴리머 또는 비닐리덴 플루오라이드 호모폴리머의 혼합물이다.
- [0039] 일 구현예에 따르면, PVDF는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 호모폴리머 또는 비닐리덴 디플루오라이드와 상용성인 적어도 하나의 코모노머와 비닐리덴 디플루오라이드의 코폴리머이다.
- [0040] 일 구현예에 따르면, PVDF는 반-결정질이다.
- [0041] 비닐리덴 디플루오라이드와 상용성인 코모노머는 할로겐화(플루오르화, 염소화 또는 브롬화)되거나 비할로겐화될 수 있다.
- [0042] 적절한 플루오르화된 코모노머의 예는 비닐 플루오라이드, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 트리플루오로프로펜 및 특히 3,3,3-트리플루오로프로펜, 테트라플루오로프로펜 및 특히 2,3,3,3-테트라플루오로프로펜 또는 1,3,3,3-테트라플루오로프로펜, 헥사플루오로이소부틸렌, 퍼플루오로부틸에틸렌, 펜타플루오로프로펜 및 특히 1,1,3,3,3-펜타플루오로프로펜 또는 1,2,3,3,3-펜타플루오로프로펜, 퍼플루오르화된 알킬 비닐 에테르

및 특히 일반식  $Rf-O-CF-CF_2$  ( $Rf$ 는 알킬 기, 바람직하게는  $C_1$  내지  $C_4$  알킬 기임)의 것들(바람직한 예는 퍼플루오로(프로필 비닐 에테르) 및 퍼플루오로(메틸 비닐 에테르)임)이다.

- [0043] 플루오르화된 코모노머는 염소 또는 브롬 원자를 포함할 수 있다. 이는 특히 브로모트리플루오로에틸렌, 클로로플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌 및 클로로트리플루오로프로펜으로부터 선택될 수 있다. 클로로플루오로에틸렌은 1-클로로-1-플루오로에틸렌 또는 1-클로로-2-플루오로에틸렌을 나타낼 수 있다. 1-클로로-1-플루오로에틸렌 이성질체가 바람직하다. 클로로트리플루오로프로펜은 바람직하게는 1-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜 또는 2-클로로-3,3,3-트리플루오로프로펜이다.
- [0044] VDF 코폴리머는 또한 에틸렌 및/또는 아크릴 또는 메타크릴 코모노머와 같은 비할로겐화 모노머를 포함할 수 있다.
- [0045] 플루오로폴리머는 바람직하게는 적어도 50 몰%의 비닐리덴 디플루오라이드를 함유한다.
- [0046] 일 구현예에 따르면, PVDF는 비닐리덴 플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 코폴리머(P(VDF-HFP))이며, 헥사플루오로프로필렌 모노머 단위의 중량 백분율은 코폴리머의 중량에 대해 2 중량% 내지 23 중량%, 바람직하게는 4 중량% 내지 15 중량%이다.
- [0047] 일 구현예에 따르면, PVDF는 폴리(비닐리덴 플루오라이드) 호모폴리머와 VDF-HFP 코폴리머의 혼합물이다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, PVDF는 비닐리덴 플루오라이드와 테트라플루오로에틸렌(TFE)의 코폴리머이다.
- [0049] 일 구현예에 따르면, PVDF는 비닐리덴 플루오라이드와 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)의 코폴리머이다.
- [0050] 일 구현예에 따르면, PVDF는 VDF-TFE-HFP 터폴리머이다. 일 구현예에 따르면, PVDF는 VDF-TrFE-TFE 터폴리머(TrFE는 트리플루오로에틸렌임)이다. 이들 터폴리머에서, VDF의 중량 기준 함량은 적어도 10%이고, 코모노머는 다양한 비율로 존재한다.
- [0051] 일 구현예에 따르면, PVDF는 2개 이상의 VDF-HFP 코폴리머의 혼합물이다.
- [0052] 일 구현예에 따르면, PVDF는 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(에컨대, 글리시딜), 아마이드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설펡산, 황산, 인산 또는 포스폰산의 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머 단위를 포함한다. 작용기는 당업자에게 널리 공지된 기술에 따라, 상기 작용기 및 플루오르화된 모노머와 공중합할 수 있는 비닐 작용기 중 적어도 하나를 지니는 모노머와 플루오르화된 모노머의 그래프팅 또는 공중합할 수 있는 화학 반응에 의해 도입된다.
- [0053] 일 구현예에 따르면, 작용기는 아크릴산, 메타크릴산, 하이드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 하이드록시프로필 (메트)아크릴레이트 및 하이드록시에틸헥실 (메트)아크릴레이트로부터 선택된 (메트)아크릴산 유형의 기인 카르복실산 작용기를 지닌다.
- [0054] 일 구현예에 따르면, 카르복실산 작용기를 지니는 단위는 산소, 황, 질소 및 인으로부터 선택된 헤테로원자를 추가로 포함한다.
- [0055] 일 구현예에 따르면, 작용기는 합성 과정 동안 사용되는 전달체에 의해 도입된다. 전달체는 20,000 g/mol 이하의 몰 질량 및 카르복실산, 카르복실산 무수물, 카르복실산 에스테르, 에폭시(에컨대, 글리시딜), 아마이드, 하이드록실, 카르보닐, 머캅토, 설파이드, 옥사졸린, 페놀, 에스테르, 에테르, 실록산, 설펡산, 황산, 인산 또는 포스폰산의 기로부터 선택된 작용기를 지니는 폴리머이다. 이러한 유형의 전달체의 일례는 아크릴산의 올리고머이다.
- [0056] PVDF의 작용기의 함량은 적어도 0.01 몰%, 바람직하게는 적어도 0.1 몰%, 및 최대 15 몰%, 바람직하게는 최대 10 몰%이다.
- [0057] PVDF는 바람직하게는 고분자량을 갖는다. 본원에서 사용되는 용어 "고분자량"은 100 Pa.s 초과, 바람직하게는 500 Pa.s 초과, 더욱 바람직하게는 1000 Pa.s 초과, 유리하게는 2000 Pa.s 초과, 용융 점도를 갖는 PVDF를 의미하는 것으로 이해된다. 점도는 표준 ASTM D3825에 따라 모세관 레오미터 또는 평행-판 레오미터를 사용하여  $100\text{ s}^{-1}$ 의 전단 구배로 232°C에서 측정된다. 두 가지 방법은 유사한 결과를 제공한다.
- [0058] 본 발명에서 사용되는 PVDF 호모폴리머 및 VDF 코폴리머는 에멀전 중합과 같은 공지된 중합 방법에 의해 수득될 수 있다.

- [0059] 일 구현예에 따르면, 이들은 플루오르화된 계면활성제의 부재 하에 에멀전 중합 공정에 의해 제조된다.
- [0060] PVDF의 중합은, 일반적으로 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 50 중량%의 고형물 함량을 갖고, 1 마이크로미터 미만, 바람직하게는 1000 nm 미만, 바람직하게는 800 nm 미만 및 더욱 바람직하게는 600 nm 미만의 중량-평균 입도를 갖는 라텍스를 야기한다. 입자의 중량-평균 크기는 일반적으로 적어도 10 nm, 바람직하게는 적어도 50 nm이고, 유리하게는 평균 크기는 100 내지 400 nm의 범위 내에 있다. 폴리머 입자는 이차 입자로 지칭되는 응집체를 형성할 수 있고, 이의 중량-평균 크기는 5000  $\mu\text{m}$  미만, 바람직하게는 1000  $\mu\text{m}$  미만, 유리하게는 1 내지 80 마이크로미터 및 바람직하게는 2 내지 50 마이크로미터이다. 응집체는 제형화 및 기질에의 적용 동안 단립자로 분해될 수 있다.
- [0061] 일부 구현예에 따르면, PVDF 호모폴리머 및 VDF 코폴리머는 바이오기반 VDF로 구성된다. 용어 "바이오기반"은 "바이오매스로부터 유래된"을 의미한다. 이는 코팅의 생태학적 발자국을 개선하는 것을 가능하게 한다. 바이오기반 VDF는 표준 NF EN 16640에 따라 <sup>14</sup>C의 함량에 의해 결정하는 경우 적어도 1 원자%의 재생 가능한 탄소의 함량, 다시 말해서, 천연 기원 및 바이오물질 또는 바이오매스로부터 기원하는 탄소의 함량을 특징으로 할 수 있다. 용어 "재생 가능한 탄소"는 탄소가 천연 기원이고 하기에 지시된 바와 같은 생물질(또는 바이오매스)로부터 기원함을 나타낸다. 일부 구현예에 따르면, VDF의 바이오카본 함량은 5% 초과, 바람직하게는 10% 초과, 바람직하게는 25% 초과, 바람직하게는 33% 이상, 바람직하게는 50% 초과, 바람직하게는 66% 이상, 바람직하게는 75% 초과, 바람직하게는 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 바람직하게는 98% 초과, 바람직하게는 99% 초과, 유리하게는 100%일 수 있다.
- [0062] 성분 B
- [0063] 비제한적 예로서, 리튬 염(또는 리튬 염들)은 LiPF<sub>6</sub>(리튬 헥사플루오로포스페이트), LiFSI(리튬 비스(플루오로설포닐)이미드), TFSI(리튬 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드), LiTDI(리튬 2-트리플루오로메틸-4,5-디시아노이미다졸레이트), LiPOF<sub>2</sub>, LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiF<sub>2</sub>B(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiNO<sub>3</sub>, LiClO<sub>4</sub> 및 언급된 염 중 둘 이상의 혼합물로부터 선택된다.
- [0064] 성분 C
- [0065] 전도성 첨가제는 플루오로폴리머를 용해시키지 않고 팽윤시킬 수 있고 1 초과의 유전 상수를 갖는 유기 분자 또는 유기 분자들의 혼합물일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 성분 C는 선형 또는 환형인 에테르, 에스테르, 락톤, 니트릴, 카르보네이트 및 이온성 액체로부터 선택된다.
- [0066] 비제한적 예로서, 에테르 중에서, 예를 들어, 디메톡시에탄(DME), 2 내지 5개의 옥시에틸렌 단위의 올리고에틸렌 글리콜의 메틸 에테르, 디옥솔란, 디옥산, 디부틸 에테르, 테트라하이드로푸란 및 이들의 혼합물과 같은 선형 또는 환형 에테르가 언급될 수 있다.
- [0067] 에스테르 중에서, 인산 에스테르 또는 설페이트 에스테르가 언급될 수 있다. 예를 들어, 메틸 포르메이트, 메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 아세테이트, 부틸 아세테이트,  $\gamma$ -부티로락톤 또는 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.
- [0068] 락톤 중에서 특히 사이클로헥사논이 언급될 수 있다.
- [0069] 니트릴 중에서, 예를 들어, 아세토니트릴, 피루보니트릴, 프로피오니트릴, 메톡시프로피오니트릴, 디메틸아미노프로피오니트릴, 부티로니트릴, 이소부티로니트릴, 발레로니트릴, 피발로니트릴, 이소발레로니트릴, 글루타로니트릴, 메톡시글루타로니트릴, 2-메틸글루타로니트릴, 3-메틸글루타로니트릴, 아디포니트릴, 말론로니트릴, 및 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.
- [0070] 카르보네이트 중에서는, 예를 들어, 사이클릭 카르보네이트, 예컨대, 이클테면 에틸렌 카르보네이트(EC)(CAS: 96-49-1), 프로필렌 카르보네이트(PC)(CAS: 108-32-7), 부틸렌 카르보네이트(BC)(CAS: 4437-85-8), 디메틸 카르보네이트(DMC)(CAS: 616-38-6), 디에틸 카르보네이트(DEC)(CAS: 105-58-8), 에틸 메틸 카르보네이트(EMC)(CAS: 623-53-0), 디페닐 카르보네이트(CAS 102-09-0), 메틸 페닐 카르보네이트(CAS: 13509-27-8), 디프로필 카르보네이트(DPC)(CAS: 623-96-1), 메틸 프로필 카르보네이트(MPC)(CAS: 1333-41-1), 에틸 프로필 카르보네이트(EPC), 비닐렌 카르보네이트(VC)(CAS: 872-36-6), 플루오로에틸렌 카르보네이트(FEC)(CAS: 114435-02-8), 트리플루오로프로필렌 카르보네이트(CAS: 167951-80-6) 또는 이들의 혼합물이 언급될 수 있다.
- [0071] 이온성 액체 중에서, 특히 EMIM:FSI, PYR:FSI, EMIM:TFSI, PYR:TFSI, EMIM:BOB, PYR:BOB, EMIM:TDI, PYR:TDI,

EMIM:BF4 또는 PYR:BF4가 언급될 수 있다.

- [0072] 본 발명에 따른 캐소드 코팅의 중량 기준 조성은
- [0073] - 20 중량% 내지 80 중량%의 비율을 갖는 성분 A;
- [0074] - 1 중량% 내지 40 중량%의 비율을 갖는 성분 B;
- [0075] - 2 중량% 내지 50 중량%의 비율을 갖는 성분 C이고,
- [0076] 이들 비율의 합은 100%이다.
- [0077] 본 발명은 또한 용매 중에 코팅의 모든 구성요소를 혼합함으로써 수득된 잉크로부터 상기 기재된 캐소드 코팅을 제조하기 위한 방법에 관한 것이다.

[0078] 코팅을 제조하는 것을 가능하게 하는 잉크는 당업자에게 공지된 임의의 유형의 혼합기, 예컨대, 유성 혼합기, 원심 분리기, 오비탈 혼합기, 교반기 샤프트 또는 Ultra-Turrax에 의해 제조될 수 있다. 잉크의 상이한 구성요소는 정확한 순서로 첨가되지 않는다. 잉크는 주위 온도에서부터 잉크를 제조하는 데 사용되는 용매의 비점까지의 범위의 상이한 온도에서 제조될 수 있다. 사용되는 용매는 바람직하게는 2 초과의 한센 파라미터를 갖는 극성 용매이다. 비제한적인 예로서, 특히 아세톤, 트리에틸 아세틸시트레이트(TEAC),  $\gamma$ -부티로락톤(GBL), 사이클로헥사논(CHO), 사이클로펜타논(CPO), 디부틸 프탈레이트(DBP), 디부틸 세바케이트(DBS), 디에틸 카르보네이트(DEC), 디에틸 프탈레이트(DEP), 디하이드로레보글루코세논(Cyrene), 디메틸아세트아미드(DMAc), N,N-디메틸포름아미드(DMF), 디메틸 설펜사이드(DMSO), 1,4-디옥산, 3-헵타논, 헥사메틸포스포아미드(HMPA), 3-헥사논, 메틸 에틸 케톤(MEK), N-메틸-2-피롤리디논(NMP), 3-옥타논, 3-펜타논, 프로필렌 카르보네이트(PC), 테트라하이드로푸란(THF), 테트라메틸우레아(TMU), 트리아세틴, 트리에틸 시트레이트(TEC), 트리에틸 포스페이트(TEP), 트리메틸 포스페이트(TMP), N,N,N',N'-테트라부틸석신디아미드(TBSA) 또는 언급된 용매 중 둘 이상의 혼합물이 언급될 수 있다.

[0079] 일 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 코팅된 캐소드의 공극률은 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만이다.

[0080] 코팅된 전극(CE)의 공극률은 간행물[M. Cai, Nature Communications, 10, 2019, 4597]에 기재된 하기 계산에 따라 수득된다:

$$p = \frac{V_{ER} - V_{denseER}}{V_{ER}}$$

[0081] 여기서,  $V_{CE}$ 는 코팅된 전극의 실제 부피를 나타내고 코팅된 전극의 표면적을 코팅된 전극의 두께로 곱함으로써 계산된다.  $V_{denseCE}$ 는 임의의 공극률 없이 각각의 구성요소가 차지하는 부피를 나타내고, 하기 식에 따라 계산된다:

$$V_{denseER} = \sum \frac{m_i}{d_i}$$

[0084]  $V_{denseCE}$ 는 코팅된 전극의 각 성분이 차지하는 부피의 합이다.

[0085] 이러한 코팅의 두께는 0.1 내지 100  $\mu\text{m}$ , 우선적으로 0.1 내지 50  $\mu\text{m}$  및 더욱 우선적으로 0.1 내지 35  $\mu\text{m}$ 의 범위일 수 있다.

[0086] 본 발명은 또한 전-고체 리튬-이온 배터리용 캐소드에 관한 것이고, 활물질, 바인더 및 전도성 물질을 포함하는, 바람직하게는 이로 구성되는 상기 캐소드는 본 발명에 따른 코팅 층을 나타낸다. 상기 캐소드는 금속 지지체 상에 증착된다. 따라서, 상기 캐소드는 상기 금속 지지체 상에 제1 층을 형성한다.

[0087] 일 구현예에 따르면, 양극에서 활물질은 망간 디옥사이드( $\text{MnO}_2$ ), 철 옥사이드, 구리 옥사이드, 니켈 옥사이드, 리튬/망간 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  또는  $\text{Li}_x\text{MnO}_2$ ), 리튬/니켈 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ ), 리튬/코발트 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ ), 리튬/니켈/코발트 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ), 리튬/니켈/코발트/망간 복합 옥사이드(예를 들어,  $x + y + z = 1$ 인  $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ), 리튬-풍부 리튬/니켈/코발트/망간 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z)_{1-x}\text{O}_2$ ), 리튬/전이 금속 복합 옥사이드, 스피넬 구조의 리튬/망간/

니켈 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{Ni}_y\text{O}_4$ ), 고전압 니켈/망간 복합 옥사이드(예를 들어,  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5-x}\text{X}_x\text{O}_4$  ( $X = \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Co}, \text{Rh}, \text{Nd}$ ,  $0 < x < 0.1$ 의 다른 희토류 금속), 바나듐 옥사이드,  $\text{S}_8$  유형의 황 및 이들의 혼합물로부터 선택된다.

- [0088] 전자-전도성 물질은 카본 블랙, 천연 또는 합성인 그래파이트, 탄소 섬유, 탄소 나노튜브, 금속 섬유 및 분말, 및 전도성 금속 옥사이드로부터 선택된다. 우선적으로는, 이들은 카본 블랙, 천연 또는 합성인 그래파이트, 탄소 섬유 및 탄소 나노튜브로부터 선택된다.
- [0089] 캐소드를 제조하는 데 사용되는 바인더는 폴리올레핀(예를 들어, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌), 산 작용기를 나타낼 수 있는 플루오로폴리머(PVDF), 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 셀룰로스 유형의 폴리머, 폴리페닐설폰, 폴리에테르설폰, 페놀계 수지, 비닐 에스테르 수지, 에폭시 수지 또는 액정 폴리머로부터 선택된 폴리머이다.
- [0090] 캐소드에서, 이 코팅은 최대 5 V까지 전기화학적으로 안정하다.
- [0091] 바람직하게는, 상기 제1 층을 형성하는 상기 캐소드는 상기 캐소드의 총 중량을 기준으로 3 중량% 미만, 유리하게는 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 더욱 우선적으로는 0.1 중량% 미만의 고체 전해질을 포함하고, 특히 포함하지 않고; 상기 고체 전해질은 본 발명에 따른 상기 코팅 층에 우선적으로 존재한다.
- [0092] 본 발명은 또한 Li-이온 배터리 양극의 제조 방법에 관한 것이고, 상기 방법은
- [0093] - 캐소드를 제공하는 동작, 및
- [0094] - 상기 캐소드 상에 본 발명에 따른 코팅 층을 증착시키는 동작을 포함한다.
- [0095] 이러한 코팅은 당업자에게 공지된 임의의 증착 방법, 예컨대, 용매 경로에 의한 코팅, 침지-추출 방법, 원심 분리 코팅 방법, 분무 코팅 방법 또는 캘린더링에 의한 코팅 방법에 의해 제조될 수 있다. 이들 증착 기술은 5°C 내지 최대 180°C의 범위일 수 있는 상이한 온도에서 수행될 수 있다.
- [0096] 일 구현예에 따르면, 코팅은 캘린더링 전 또는 후에 15% 내지 45%의 공극률을 갖는 정상 양극에 직접 적용될 수 있기 때문이다. 이러한 코팅은 이후 고체 전해질과 활물질 사이에 물리적 분리를 가능하게 하고 일부 활물질과 관련하여 불안정한 것으로 보이는 고체 전해질의 사용을 가능하게 한다.
- [0097] 일 구현예에 따르면, Li-이온 배터리 양극의 제조 방법은 본 발명에 따른 코팅의 증착의 상류에,
- [0098] - 금속 지지체에 적용될 수 있는 전극 제형을 수득하는 것을 가능하게 하는 방법에 의해 활성 충전제, 폴리머 바인더 및 전도성 충전제를 혼합하는 단계,
- [0099] - 금속 기판 상에 상기 전극 제형을 증착시키는 단계,
- [0100] - 열처리(기계적 압력 없이 폴리머의 용점보다 50°C까지 높은 범위의 온도의 적용) 및/또는 캘린더링과 같은 열 기계적 처리에 의해 상기 전극을 고화시키는 단계를 포함한다.
- [0101] 전극의 금속 지지체는 일반적으로 캐소드용 알루미늄으로 제조된다. 금속 지지체는 표면-처리될 수 있고, 5 μm 이상의 두께를 갖는 전도성 프라이머를 가질 수 있다. 지지체는 또한 탄소 섬유로 제조된 직포 또는 부직포일 수 있다.
- [0102] 따라서, 양극은 금속 지지체를 포함하고, 그 위에는 활물질, 바인더 및 전도성 물질을 포함하는, 바람직하게는 이로 구성된 제1 층, 및 상기 제1 층 상에 증착된 제2 층이 증착되고, 상기 제2 층은 본 발명에 따른 상기 캐소드로 구성된다.
- [0103] 본 발명의 또 다른 주제는 음극, 양극 및 전-고체 전해질을 포함하는 전-고체 Li-이온 저장 배터리이며, 여기서 캐소드는 상기 기재된 바와 같다.
- [0104] **실시예**
- [0105] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 비제한적 방식으로 예시한다.
- [0106] 플루오로폴리머(FP) 용액 제조
- [0107] 23 중량%의 HFP 함량을 갖는 14.992 g의 VDF-HFP 코폴리머를 완전한 용해를 위해 2000 rpm에서 1분 동안 6회 유성 혼합기를 사용하여 85.753 g의 아세톤에 용해시켰다.

- [0108] 코팅용 잉크 I의 제조: FP/LiFSI 80/20
- [0109] 0.393 g의 LiFSI를 9.683 g의 폴리머(FP) 용액에 용해시켰다. 용액을 자기 막대를 사용하여 21°C에서 30분 동안 교반하였다.
- [0110] 코팅용 잉크 II의 제조: FP/LiFSI/S1 60/20/20
- [0111] 0.441 g의 LiFSI를 10분 동안 21°C에서 자기 교반기를 사용하여 0.449 g의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (CAS 143-24-8)에 용해시켰다. 이후, 아세톤 중 FP의 15% 용액 8.826 g을 첨가하였다.
- [0112] 코팅용 잉크 III의 제조: FP/LiFSI/MPCN 60/20/20
- [0113] 0.3986 g의 LiFSI를 자기 교반기를 사용하여 0.3986 g의 메톡시프로피오니트릴(CAS 110-67-8)에 21°C에서 10분 동안 용해시켰다. 이후, 아세톤 중 FP의 15% 용액 7.972 g을 첨가하였다.
- [0114] 코팅용 잉크 IV의 제조: FP/LiFSI/S1 40/30/30
- [0115] 0.528 g의 LiFSI를 10분 동안 21°C에서 자기 교반기를 사용하여 0.528 g의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 (CAS 143-24-8)에 용해시켰다. 이후, 아세톤 중 FP의 15% 용액 4.675 g을 첨가하였다.
- [0116] 코팅용 잉크 V의 제조: FP/LiFSI/S1 50/15/35
- [0117] 0.264 g의 LiFSI를 10분 동안 21°C에서 자기 교반기를 사용하여 0.616 g의 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 S1(CAS 143-24-8)에 용해시켰다. 이후, 아세톤 중 FP의 25% 용액 3.52 g을 첨가하였다.
- [0118] 잉크 I에 의한 다공성 NMC622 캐소드의 코팅
- [0119] 다음 제형 NMC622/HSV1810/C45 97/1.5/1.5를 갖는 NMC622 캐소드를 잉크 I으로 코팅하였다. 코팅 전, 전극은 44%의 평균 공극률 및 2.51 g/cm<sup>3</sup>의 밀도를 나타냈다. 코팅에 의해 코팅을 제조하였다. 주위 온도에서 건조 후, 코팅은 18.04 mg/cm<sup>2</sup>의 중량을 나타냈으며, 이는 코팅이 전극의 모든 공극을 채울 수 있게 한다. 전극의 이온 전도도를 0.033 mS/cm에서 임피던스 분광법에 의해 측정하였다.
- [0120] 잉크 V에 의한 다공성 NMC532 캐소드의 코팅
- [0121] 71 μm의 두께를 갖는 상업적인 NMC532 캐소드를 바 코터를 사용하여 잉크 V로 코팅하였다. 증착된 습윤 두께는 200 μm였다. 코팅을 35°C에서 가열하여 건조시켰다. 코팅된 전극을 후속하여 91 μm의 총 두께에 도달하도록 캘린더링하였다.
- [0122] 전력 시험:
- [0123] 잉크 V로 코팅된 전극을 표준 전극과 비교하기 위해 전력 시험을 수행하였다.
- [0124] 방법: 방법은 느린 C/10 방식으로 배터리를 충전하고, 이를 상이한 방식으로 방전시키고, 이에 따라 상이한 방전 속도로 배터리에 의해 회복될 수 있는 용량을 측정하는 것으로 구성된다.
- [0125] 사용된 시스템:
- [0126] 캐소드: 코팅되거나 코팅되지 않은 전극
- [0127] 전해질: 부피 기준 EC/EMC 3/7 중 1M LiPF<sub>6</sub>
- [0128] 유리 섬유로 제조된 세퍼레이터
- [0129] 양극: 리튬 금속
- [0130] 2개의 상이한 방식에 대한 2개의 배터리에 의해 방전 시 회복된 용량은 표 1에 나타나 있다.

[0131] [표 1]

기술	C/5 에서의 용량	C 에서의 용량
베어 전극	127 mAh/g	105 mAh/g
코팅된 전극	137 mAh/g	116 mAh/g

[0132]