



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0174234
(43) 공개일자 2023년12월27일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>C08F 214/22</i> (2006.01)
 <i>C08F 8/00</i> (2006.01) <i>C08J 3/28</i> (2006.01)
 <i>C09D 127/16</i> (2006.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/04</i> (2006.01) <i>H01M 4/13</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/623</i> (2013.01)
 <i>C08F 214/22</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2023-7038435
 (22) 출원일자(국제) 2022년04월11일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2023년11월07일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/059624
 (87) 국제공개번호 WO 2022/223348
 국제공개일자 2022년10월27일
 (30) 우선권주장
 21169087.0 2021년04월19일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 콤파르디아 20</p> <p>(72) 발명자
 오리아니 안드레아 비토리오
 이탈리아 20145 밀라노 비알레 세베리노 보에초 10
 아부슬레메 줄리오 에이
 이탈리아 21047 사론노 (바레세) 비아 베르가모 5</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **부분적으로 플루오린화된 중합체의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 친수성 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 이들 중합체의 제조 방법 및 개선된 성능에 의해 특징지어지는 물품의 생산을 위한 이의 용도에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C08F 8/00 (2013.01)
C08J 3/28 (2013.01)
C09D 127/16 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0409 (2013.01)
H01M 4/043 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);

b) 적어도 하나의 결합체(B)(여기서, 결합체(B)는 적어도 하나의 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 중합체[중합체(A)]를 포함하고, 중합체(A)는 전리 방사선(ionizing radiation)을 산소의 존재 하에 70 kGy 미만의 조사량으로 이용하여 중합체(F)를 방사선 조사하는 단계를 포함하는 공정에 의해 획득되고, 여기서 중합체(F)는:

(i) 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유래된 반복 단위, 및

(ii) 선택적으로 0.01 몰% 내지 15.0 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 반복 단위(상기 언급된 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰에 대한 것임)

를 포함함); 및

c) 적어도 하나의 용매(S)

를 포함하는 전극 형성 조성물[조성물(C)].

청구항 2

제1항에 있어서, VDF와 상이한 공단량체(CF)는:

(a) C₂-C₈ 플루오로- 및/또는 퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌;

(b) C₂-C₈ 수소화 모노플루오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드; 1,2-디플루오로에틸렌 및 트리플루오로에틸렌;

(c) 화학식 CH₂=CH-R_{f0}의 퍼플루오로알킬에틸렌(여기서, R_{f0}은 C₁-C₆ 퍼플루오로알킬기임);

(d) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도-C₂-C₆ 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 조성물(C).

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 중합체(A)는 발명의 내용에 기록된 방법에 따라, 73° 미만, 바람직하게는 70° 미만의 접촉각을 갖는 것인, 조성물(C).

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(F)의 방사선 조사는 α 선, β 선, γ 선, 또는 전자빔으로 이루어진 군으로부터, 바람직하게는 β 선, γ 선 및 전자빔으로부터 선택되는 임의의 전리 방사선을 이용하여 실시되는 것인, 조성물(C).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 중합체(F)의 방사선 조사는 바람직하게는 0.1 kGy 내지 70 kGy, 더 바람직하게는 1 kGy 내지 40 kGy, 훨씬 더 바람직하게는 1 kGy 내지 20 kGy의 조사량으로 실시되는 것인, 조성물(C).

청구항 6

(A) 적어도 하나의 표면을 갖는 금속 기판을 제공하는 단계;

(B) 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 전극 형성 조성물[조성물(C)]을 제공하는 단계;

(C) 단계 (B)에서 제공된 조성물(C)를 단계 (A)에서 제공된 금속 기관의 적어도 하나의 표면 상에 도포하여, 이로써 적어도 하나의 표면 상에 상기 조성물(C)가 코팅된 금속 기관을 포함하는 조립체를 제공하는 단계;

(D) 단계 (C)에서 제공된 조립체를 건조시키는 단계;

(E) 단계 (D)에서 수득된 건조 조립체를 압축 단계에 투입하여, 본 발명의 전극(E)를 수득하는 단계를 포함하는 전극[전극(E)]의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 전극 형성 조성물(C)는 캐스팅, 인쇄 및 롤 코팅과 같은 임의의 절차에 의해 금속의 적어도 하나의 표면 상에 도포되는 것인, 방법.

청구항 8

제6항 또는 제7항에 따른 방법에 의해 수득가능한 전극[전극(E)].

청구항 9

- 금속 기관, 및

- 상기 금속 기관의 적어도 하나의 표면 상에 직접 부착되는,

(a) 적어도 하나의 중합체(A)(여기서, 중합체(A)는 전리 방사선을 산소의 존재 하에 70 kGy 미만의 조사량으로 이용하여 중합체(F)를 방사선 조사하는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되고, 여기서 중합체(F)는:

(i) 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유래된 반복 단위, 및

(ii) 선택적으로, VDF와 상이한 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 0.01 몰% 내지 15.0 몰%의 반복 단위(상기 언급된 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰에 대한 것임)

를 포함함); 및

(b) 적어도 하나의 전기 활성 물질(AM)

을 포함하는 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층

을 포함하는 전극(E).

청구항 10

적어도 하나의 제8항 또는 제9항에 따른 전극(E)를 포함하는 전기화학 장치.

청구항 11

제10항에 있어서, 바람직하게는 이차 전지이며,

- 양전극 및 음전극

을 포함하고,

여기서 양전극 및 음전극 중 적어도 하나는 제8항 또는 제9항에 따른 전극 (E)인, 전기화학 장치.

청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

- 양전극 및 음전극

을 포함하는 이차 전지이며,

여기서 음전극은 제8항 또는 제9항에 따른 전극(E)인, 전기화학 장치.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원에 대한 상호 참조

본 출원은 2021년 4월 19일 출원된 유럽 출원 21169087.0에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술분야

본 발명은 친수성 비닐리덴 플루오라이드 중합체, 이들 중합체의 제조 방법 및 개선된 성능에 의해 특징지어지는 물품의 생산을 위한 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

비닐리덴 플루오라이드 중합체(PVDF)와 같은 플루오로중합체는, 플루오로중합체와 금속 표면 간의 양호한 계면 접착이 고도로 요구되는, 자동차 재료, 파이프 및 피팅(fittings), 베어링, 라이닝, 및 용기와 같이 광범위한 용품에서 매우 유용하다. 그러나, 플루오로중합체는 매우 낮은 표면 에너지를 갖고, 이에 따라 금속과의 접착이 좋지 않다.

금속에 대한 접착을 개선시키는 목적인 플루오로중합체의 표면 처리는 당업계에 알려져 있고 확립되어 있다.

시트, 필름 및 성형품 형태의 플루오로중합체는 금속과 이의 접촉을 개선시키기 위하여 화학적으로 처리되고, 코로나 방전 및 플라즈마를 사용하는 전기 방전 처리, 화염 처리, 화학 흡착 절차와 같은 물리적 처리를 거쳤다.

화학 작용성 및 표면 특성을 변화시키기 위하여 플루오로중합체 입자에 적용되는 처리도 또한 당업계에 알려져 있다.

예로서, US 6300641은 상기 표면의 습윤 각을 감소시키고 이의 접착 강도를 증가시키기 위하여 물품의 중합체성 표면, 예컨대 PVDF 표면 상에 전압 인가된(energized) 이온 입자를 방사선 조사하는 방법을 개시한다. 방사선 조사는 중합체의 표면과 화학적으로 반응하는 반응성 가스 존재 하에서 실시되기 때문에 물품의 표면 상에서 화학적 변형이 일어난다.

기타 표면 처리들 중, JP3269024는 플루오로수지를 단파장 자외선으로 방사선 조사하는 단계를 포함하는 표면-변형된 플루오로수지의 생산 방법을 개시한다. 상기 방법은 바람직하게는 필름 형태의 플루오로수지에 적용되지만, 이 방법은 분말에도 또한 적용될 수 있다.

관련 기술 분야에서, PVDF는 비수성 전해질 이차 전지의 전극 결합체로서 사용되어 왔다. 대체로, PVDF 동종중합체는 금속에 대한 접착이 좋지 않다.

이러한 문제에 직면하기 위하여, 몇 가지 해결책들이 제안되어 왔다. 예로서, WO 2008/129041에서는, (메트)아크릴 단량체로부터 유래된 특정 반복 단위의 포함이 PVDF 중합체의 금속에 대한 접착을 개선시킨다는 것이 입증되었다. 사용된 활성 물질에 따라 다르지만, 여전히 활성 물질들 간의 더 높은 결합 특성이 요망된다.

발명의 내용

본 출원인은 금속에 대해 개선된 접착력을 갖는 전극에 대한 필요가 여전히 존재함을 인지하였다.

본 출원인은 특성의 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 중합체가 전리 방사선(ionizing radiation)을 이용하여 저장도 방사선 조사 처리될 때, 훨씬 더 친수성이고 금속에 대한 접착력에서의 큰 개선에 의해 특징지어지며 이에 따라 이차 전지에 사용되는 전극용 바인더로서 적합하게 사용될 수 있는 플루오로중합체를 수득하는 방식으로 상기 플루오로중합체가 변형된다는 것을 놀랍게도 발견하였다.

따라서, 제1 양태에서 본 발명은,

a) 적어도 하나의 전극 활성 물질(AM);

b) 적어도 하나의 결합체(B)(여기서, 결합체(B)는 적어도 하나의 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 중합체[중합체(A)]를 포함하고, 중합체(A)는 전리 방사선을 70 kGy 미만의 조사량으로 이용하여 중합체(F)를 방사선 조사하는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되고, 여기서 중합체(F)는:

- [0018] (i) 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유래된 반복 단위, 및
- [0019] (ii) 선택적으로 0.01 몰% 내지 15.0 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 반복 단위(상기 언급된 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰에 대한 것임)
- [0020] 를 포함함); 및
- [0021] c) 적어도 하나의 용매(S)
- [0022] 를 포함하는 전극 형성 조성물[조성물(C)]에 관한 것이다.
- [0023] 또 다른 양태에서, 본 발명은 전극[전극(E)]의 제조 방법에서 상기 정의된 바와 같은 전극 형성 조성물(C)의 용도에 관한 것으로, 상기 방법은:
- [0024] (A) 적어도 하나의 표면을 갖는 금속 기판을 제공하는 단계;
- [0025] (B) 상기 정의된 바와 같은 전극 형성 조성물[조성물(C)]을 제공하는 단계;
- [0026] (C) 단계 (B)에서 제공된 조성물 (C)를 단계 (A)에서 제공된 금속 기판의 적어도 하나의 표면 상에 도포하여, 이로써 적어도 하나의 표면 상에 상기 조성물(C)가 코팅된 금속 기판을 포함하는 조립체를 제공하는 단계;
- [0027] (D) 단계 (C)에서 제공된 조립체를 건조시키는 단계;
- [0028] (E) 단계 (D)에서 수득된 건조 조립체를 압축 단계에 투입하여, 본 발명의 전극 (E)를 수득하는 단계
- [0029] 를 포함한다.
- [0030] 추가의 목적에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 전극[전극(E)]에 관한 것이다.
- [0031] 또한 추가의 목적에서, 본 발명은 본 발명의 적어도 하나의 전극(E)를 포함하는 전기화학 장치에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] "비닐리덴 플루오라이드(비닐리덴 디플루오라이드 1,1-디플루오로에틸렌, VDF로도 일반적으로 지칭됨)로부터 유래된 반복 단위"라는 용어는, 화학식 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 의 반복 단위를 나타내고자 한다.
- [0033] 중합체(A)는 전리 방사선을 70 kGy 미만의 조사량으로 이용하여 중합체(F)를 방사선 조사하는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되고, 여기서 중합체(F)는:
- [0034] (i) 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유래된 반복 단위, 및
- [0035] (ii) 선택적으로 0.01 몰% 내지 15.0 몰%의, VDF와 상이한 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 반복 단위
- [0036] 를 포함한다.
- [0037] 상기 방사선 조사 공정을 이용하여, 출발 중합체(F)보다 친수성이 현저히 더 높은 중합체(A)가 수득된다.
- [0038] 방사선 조사 공정은 VDF 공중합체의 백본 내 극성 기, 주로 히드록실 기의 형성이 있는 중합체(F)의 변형을 야기하며, 이는 물에 대해 친수성이 되고 현저히 더 낮은 접촉각을 갖는 중합체(A)의 수득을 가능하게 한다.
- [0039] 본 발명의 일 구현예에서, 바람직한 중합체(A)는 73° 미만, 바람직하게는 70° 미만의 접촉각을 갖는다.
- [0040] 본 발명에서 사용된 용어 "접촉각" 또는 "물 접촉각"은 표면 상에 놓여진 물방울의 접선과 물방울이 존재하는 표면 자체 사이에 형성되는 각으로서 정의된다.
- [0041] 접촉각의 감소는 재료 표면 상에 물방울이 넓고 얇게 퍼지고, 이로써 표면의 물에 대한 견인 특성, 즉 친수성이 증가함을 의미한다.
- [0042] 표면 준비는 분말 형태의 중합체(A)의 접촉각을 측정하는데 필요하다. 중합체(A)의 필름은 분말 형태의 중합체(A)로부터 출발하는 임의의 알려진 공정, 예컨대 적합한 용매 중의 중합체(A)의 조성물을 비활성 지지체, 바람직하게는 유리 지지체 상에 캐스팅하여 가공하고, 이어서 적합한 건조로 용매를 제거함으로써 준비될 수 있다. 그 후, 물 접촉각 측정은 기판에 노출된 필름의 면 위에서 수행될 수 있다.
- [0043] 더 상세하게는, 물 접촉각 측정은 유리 표면 상에서 NMP 용액으로부터의 중합체 필름 캐스트에 대해, Contact Angle System OCA20(DataPhysics Instruments GmbH) 기기를 사용하여 실온에서 적합하게 수행된다. 필름 준비

동안 유리 기판에 노출된 필름 표면 상에 MilliQ 물방울들이 자동으로 침적된다. 접촉각은 평균 10 회의 측정으로서 결정된다.

- [0044] 적어도 85 몰%의 VDF로부터 유래된 반복 단위를 포함하는 중합체(F)를 사용하여 뛰어난 결과가 수득되었다.
- [0045] 중합체(F)는 바람직하게는 준결정성 중합체이다. 본 명세서에 사용된 바와 같은 용어 "준결정성"은 유리 전이 온도 T_g 외에도, DSC 분석에서 적어도 하나의 결정성 녹는점을 갖는 플루오로중합체를 의미한다. 본 발명의 목적을 위하여, 준결정성 플루오로중합체는 본 명세서에서 ASTM D 3418에 따라 결정된 융합 열이 유리하게는 적어도 0.4 J/g, 바람직하게는 적어도 0.5 J/g, 더 바람직하게는 적어도 1 J/g인 플루오로중합체를 나타내고자 한다.
- [0046] 바람직하게는, 25°C에서 디메틸포름아미드 중에서 측정된 중합체(F)의 고유 점도는 0.1 l/g 내지 0.80 l/g, 더 바람직하게는 0.15 l/g 내지 0.45 l/g, 훨씬 더 바람직하게는 0.25 l/g 내지 0.35 l/g에 포함된다.
- [0047] 본 발명의 방법에 사용된 중합체(F)는 보통 120 내지 200°C의 범위에 포함된 녹는점(T_m)을 갖는다.
- [0048] 녹는점은 시차 주사 열량계(이하, DSC로도 지칭됨)에 의해 수득된 DSC 곡선으로부터 결정될 수 있다. DSC 곡선이 복수의 용융 피크(흡열 피크)를 나타내는 경우, 녹는점(T_m)은 최대 피크 면적을 갖는 피크를 기준으로 결정된다.
- [0049] 중합체(F)는 VDF와 상이한 하나 이상의 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 반복 단위를 선택적으로 포함할 수 있다.
- [0050] "플루오린화 공단량체(CF)"라는 용어는, 본 명세서에서 적어도 하나의 플루오린 원자를 포함하는 에틸렌성 불포화 공단량체를 나타내고자 한다.
- [0051] 적합한 플루오린화 공단량체(CF)의 비제한적인 예는 특히:
- [0052] (a) C_2-C_8 플루오로- 및/또는 퍼플루오로올레핀, 예컨대 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌;
- [0053] (b) C_2-C_8 수소화 모노플루오로올레핀, 예컨대 비닐 플루오라이드; 1,2-디플루오로에틸렌 및 트리플루오로에틸렌;
- [0054] (c) 화학식 $CH_2=CH-R_{f0}$ 의 퍼플루오로알킬에틸렌(여기서, R_{f0} 은 C_1-C_6 퍼플루오로알킬기임);
- [0055] (d) 클로로- 및/또는 브로모- 및/또는 요오도- C_2-C_6 플루오로올레핀, 예컨대 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)
- [0056] 을 포함한다.
- [0057] 일 바람직한 구현예에서, 중합체(F)는 0.1 내지 10.0 몰%, 바람직하게는 0.3 내지 5.0 몰%, 더 바람직하게는 0.5 내지 3.0 몰%의 상기 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 반복 단위를 포함한다.
- [0058] 또 다른 바람직한 구현예에서, 중합체(F)는 임의의 플루오린화 공중합체(CF)를 포함하지 않는다.
- [0059] 중합체(F)는 문헌에 알려진 절차에 따라, 유기 매질 중 현탁액 중에서 또는 수성 에멀션 중에서 VDF 단량체 및 선택적으로 적어도 하나의 공단량체(CF)의 중합에 의해 수득될 수 있다.
- [0060] 중합체(F)를 제조하기 위한 절차는 비닐리덴 플루오라이드(VDF), 및 선택적으로 적어도 하나의 공단량체(CF)를 라디칼 개시제의 존재 하에 수성 매질 중에서, 선택적으로 반응 용기 내에 연쇄 이동제 및 분산제의 존재 하에, 중합하는 단계를 포함한다.
- [0061] 일반적으로, 본 발명의 방법은 적어도 20°C, 바람직하게는 적어도 30°C, 더 바람직하게는 적어도 35°C의 온도에서 실시된다.
- [0062] 중합이 현탁액 중에서 실시되는 경우, 중합체(F)는 통상적으로 분말 형태로 제공된다.
- [0063] 중합체(F)를 수득하기 위한 중합이 에멀션 중에서 실시되는 경우, 중합체(F)는 통상적으로 수성 분산액(D)의 형태로 제공되며, 이는 에멀션 중합에 의해 수득된 채로 직접, 또는 농축 단계 후에 사용될 수 있다. 바람직하게는, 분산액(D) 중 중합체(F)의 고형분 함량은 20 내지 50 중량%에 포함되는 범위에 있다.
- [0064] 에멀션 중합에 의해 수득된 중합체(F)는 분산액의 농축 및/또는 응집에 의해 수성 분산액(D)로부터 분리되고,

후속 건조에 의해 분말 형태로 수득될 수 있다.

- [0065] 분말 형태의 중합체(F)는 선택적으로 추가로 압출되어 펠렛 형태의 중합체(F)를 제공할 수 있다.
- [0066] 압출은 압출기 중에서 적합하게 실시된다. 압출 기간은 적합하게는 수 초 내지 3 분의 범위이다.
- [0067] 중합체(F)는 임의의 적합한 유기 용매 중에 용해되어 중합체(F)의 용액(줄)을 제공할 수 있다. 바람직하게는, 용액(줄) 중 중합체(F)의 고형분 함량은 2 내지 30 중량%에 포함되는 범위에 있다.
- [0068] 중합체(F)를 용해시키기에 적합한 유기 용매의 비제한적인 예로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트, 및 트리메틸 포스페이트, 지방족 케톤, 지환족 케톤, 지환족 에스테르가 있다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 둘 이상의 종의 혼합물로 사용될 수 있다.
- [0069] 전리 처리되는 중합체(F)는 바람직하게는 분말 형태이다.
- [0070] 중합체(F)의 방사선 조사 단계는 임의의 전리 방사선을 이용하여 실시될 수 있고, 이는 따라서 α 선, β 선, γ 선, 또는 전자빔일 수 있지만; 안전성 및 반응성 측면에서 β 선, γ 선 및 전자빔이 바람직하다.
- [0071] 방사선 조사는 산소의 존재 하에서 실시되어야만 한다. 이는 공기 중에서 수행될 수 있다.
- [0072] 방사선 조사 처리는, 중합체 사슬의 사슬 절단에 의해 방사선 조사된 중합체의 분자량의 감소, 중합체 사슬을 따른 이중 결합의 형성, 및 산소 함유 극성 기의 형성으로 이어진다는 것이 당업계에 알려져 있다(Taguet, A., Ameduri, B., Boutevin, B. (2005). Crosslinking of Vinylidene Fluoride-Containing Fluoropolymers. In: Crosslinking in Materials Science. Advances in Polymer Science, vol 184. Springer, Berlin, Heidelberg). 극성 기는 중합체 사슬의 백본에서의 라디칼과 산소의 반응에 의해 형성된 하이드로퍼옥사이드의 분해에 의해 주로 생성된 것이다. 이의 이후 분해는 또한 히드록실 기의 형성으로 이어질 수 있으며, 이는 중합체의 친수성의 증가를 설명한다.
- [0073] 산소의 존재 하에서의 방사선 조사는 상기 히드록실 기의 형성을 더 촉진할 수 있다(Choi, Y. Kim, M. Preparation and characterization of polyvinylidene fluoride by irradiating electron beam. Appl. Chem. Eng. 22, 353-357).
- [0074] 본 발명의 방법의 방사선 조사 단계는 바람직하게는 0.1 kGy 내지 70 kGy, 더 바람직하게는 1 kGy 내지 40 kGy, 훨씬 더 바람직하게는 1 kGy 내지 20 kGy의 조사량으로 수행된다.
- [0075] 본 출원인은 놀랍게도 중합체(F)가 그러한 온화한 조건 하에서 변형되고 친수성으로 될 수 있어서, 중합체(F)의 원래 백본 구조에 대한 손상을 최소화하는 것을 가능하게 한다는 것을 발견하였다. 이는 주로 낮은 강도의 방사선이 사용되었기 때문이다. 따라서, 중합체(A) 및 중합체(F)의 단량체 조성은 실질적으로 동일하다. 동시에, 본 발명의 방법에서 사용된 낮은 강도의 방사선은, 중합체 사슬의 백본에서의 극성 기의 존재로 인하여 중합체(A)가 친수성이 되는 것을 가능하게 한다.
- [0076] 본 발명에서, 접촉각의 감소는 중합체 표면 상에서 친수성 기의 형성을 의미하며, 친수성 기의 형성은 접촉각의 감소를 의미할 것이다.
- [0077] 본 발명의 전극 형성 조성물(C)는 하나 이상의 전기 활성 물질(AM)을 포함한다. 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "전기 활성 물질"은 전기화학 장치의 충전기 및 방전기 동안 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이온을 구조 내로 혼입 또는 삽입할 수 있고, 이들 이온을 이로부터 실질적으로 방출할 수 있는 화합물을 나타내고자 한다. 전기 활성 물질은 바람직하게는 리튬 이온을 혼입 또는 삽입 및 방출할 수 있다.
- [0078] 본 발명의 전극 형성 조성물에서 전기 활성 물질의 성질은 상기 조성물이 양전극[전극(Ep)] 또는 음전극[전극(En)]의 제조에 사용되는지의 여부에 따라 달라진다.
- [0079] 리튬 이온 이차 전지에 대한 양전극(Ep)를 형성하는 경우, 전기 활성 화합물은 리튬 함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [0080] 바람직한 일 구현예에서, 리튬 함유 화합물은 화학식 LiMQ_2 의 금속 칼코게나이드일 수 있으며, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V과 같은 전이 금속 또는 Al과 같은 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택되는 적어도 하나의 금속이고, Q는 O 또는 S와 같은 칼코겐이다. 이들 중, 화학식 LiMO_2 의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것

이 바람직하며, 여기서 M은 상기 정의된 바와 동일하다. 이의 바람직한 예는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$), $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_c\text{O}_2$ ($a+b+c=1$) 및 스핀넬 구조화된 (spinel-structured) LiMn_2O_4 를 포함할 수 있다.

[0081] 또 다른 구현예에서, 또한 리튬 이온 이차 전지용 양전극의 형성의 경우, 전기 활성 화합물은 화학식 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 의 리튬화된 또는 부분적으로 리튬화된 전이금속 산소음이온계 전기 활성 물질을 포함할 수 있으며, 여기서 M_1 은 리튬이고, 이는 M_1 금속의 20% 미만을 나타내는 또 다른 알칼리 금속에 의해 부분적으로 치환될 수 있고, M_2 는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택되는 +2 산화 수준의 전이 금속이고, 이는 +1 내지 +5의 산화 수준의, M_2 금속의 35% 미만을 나타내는 하나 이상의 추가의 금속에 의해 부분적으로 치환될 수 있고, JO_4 는 임의의 산소음이온이고, 여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나이며, E는 플루오라이드, 하이드록사이드 또는 클로라이드 음이온이고, f는 JO_4 산소음이온의 몰 분율이며, 이는 일반적으로 0.75 내지 1에 포함된다.

[0082] 상기 정의된 바와 같은 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{JO}_4)_f\text{E}_{1-f}$ 전기 활성 물질은 바람직하게는 포스페이트계이며, 정렬된 (ordered) 또는 변형된 감람석 구조를 가질 수 있다.

[0083] 더 바람직하게는, 양전극을 형성하는 경우에서 전기 활성 화합물은 화학식 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_y\text{M}''_{2-y}(\text{JO}_4)_3$ 을 갖고, 여기서 $0 \leq x \leq 3$, $0 \leq y \leq 2$ 이고, M' 및 M'' 는 동일하거나 상이한 금속이고, 이들 중 적어도 하나는 전이 금속이고, JO_4 는 바람직하게는 PO_4 이며, 이는 또 다른 산소음이온으로 부분적으로 치환될 수 있고, 여기서 J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합 중 어느 하나이다. 훨씬 더 바람직하게는, 전기 활성 화합물은 화학식 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ 의 포스페이트계 전기 활성 물질이고, 여기서 $0 \leq x \leq 1$ 이고, 여기서 x는 바람직하게는 1(즉, 화학식 LiFePO_4 의 리튬 철 포스페이트)이다.

[0084] 대부분의 바람직한 구현예에서, 양전극에 대한 전기 활성 물질은 일반 화학식 III의 리튬 함유 복합 금속 산화물로부터 선택된다:

[0085] [화학식 III]

[0086] $\text{LiNi}_x\text{M}_1\text{yM}_2\text{yY}_2$

[0087] 여기서 M_1 및 M_2 는 서로 동일하거나 상이하고, Co, Fe, Mn, Cr 및 V로부터 선택되는 전이 금속이고, $0.5 \leq x \leq 1$ 이며, 여기서 $y+z=1-x$ 이고, Y는 바람직하게는 O 및 S로부터 선택되는, 칼코젠을 나타낸다.

[0088] 본 구현예에서 전기 활성 물질은 바람직하게는 화학식 III의 화합물이고, 여기서 Y는 O이다. 추가의 바람직한 구현예에서, M_1 은 Mn이고 M_2 는 Co이거나, M_1 은 Co이고 M_2 는 Al이다.

[0089] 그러한 활성 물질의 예는 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (이하에서 NMC로 지칭됨), 및 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (이하에서 NCA로 지칭됨)를 포함한다.

[0090] 구체적으로 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ 에 대하여, 망간, 니켈 및 코발트의 함량 비의 변경은 전지의 전력 및 에너지 성능을 조절할 수 있다.

[0091] 본 발명의 특히 바람직한 구현예에서, 화합물 AM은 상기 정의된 바와 같은 화학식 III의 화합물이며, 여기서 $0.5 \leq x \leq 1$, $0.1 \leq y \leq 0.5$, 및 $0 \leq z \leq 0.5$ 이다.

[0092] 화학식 III의 양전극에 대한 적합한 전기 활성 물질의 비제한적인 예는 특히,

[0093] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,

[0094] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,

[0095] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$,

[0096] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,

[0097] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,

- [0098] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,
- [0099] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,
- [0100] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$,
- [0101] $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$
- [0102] 를 포함한다.
- [0103] 화합물:
- [0104] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$,
- [0105] $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$,
- [0106] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$,
- [0107] $\text{LiNi}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$
- [0108] 가 특히 바람직하다.
- [0109] 리튬 이온 이차 전지용 음전극 형성의 경우에, 전기 활성 화합물은 바람직하게는 하나 이상의 탄소계 물질 및/또는 하나 이상의 규소계 물질을 포함할 수 있다.
- [0110] 일부 구현예에서, 탄소계 물질은 흑연, 예컨대 천연 또는 인공 흑연, 그래핀, 카본 블랙 및 카본 나노튜브(CNT)로부터 선택될 수 있다.
- [0111] 이들 물질은 단독으로 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로서 사용될 수 있다.
- [0112] 탄소계 물질은 바람직하게는 흑연이다.
- [0113] 규소계 화합물은 클로로실란, 알콕시실란, 아미노실란, 플루오로알킬실란, 규소, 염화규소, 탄화규소 및 산화규소로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 더 구체적으로, 규소계 화합물은 산화규소 또는 탄화규소일 수 있다.
- [0114] 전기 활성 화합물에 존재하는 경우, 규소계 화합물은 전기 활성 화합물의 총 중량에 대하여, 1 내지 60 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량% 범위의 양으로 포함된다.
- [0115] 본 발명의 전극 형성 조성물은 적어도 하나의 용매(S)를 포함한다.
- [0116] 캐소드 형성 조성물에서 용매는 하나 이상의 유기 용매, 바람직하게는 극성 용매를 포함하며, 이들의 예는 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트, 및 트리메틸 포스페이트를 포함할 수 있다. 이들 용매는 단일 또는 둘 이상의 종의 혼합물의 형태로 사용될 수 있다.
- [0117] 본 발명의 전극 형성 조성물은 통상적으로는 0.5 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.7 중량% 내지 5 중량%의 중합체(A)를 포함한다. 조성물은 또한 전기 활성 물질(들)의 80 중량% 내지 99 중량%를 포함한다. 모든 백분율은 총 "고형분"의 중량 백분율이다. "고형분"에 대해, 이는 "용매를 제외한 본 발명의 전극 형성 조성물의 모든 성분들"로 의도된다.
- [0118] 일반적으로 본 발명의 전극 형성 조성물에서, 용매는 조성물의 총량의 10 중량% 내지 90 중량%이다. 구체적으로, 애노드 형성 조성물의 경우, 용매는 조성물의 총량에 대해 바람직하게는 25 중량% 내지 75 중량%, 더 바람직하게는 30 중량% 내지 60 중량%이다. 캐소드 형성 조성물의 경우, 용매는 조성물의 총량에 대해 바람직하게는 5 중량% 내지 60 중량%, 더 바람직하게는 15 중량% 내지 40 중량%이다.
- [0119] 본 발명의 전극 형성 조성물은 본 발명의 조성물로 제조된 생성된 전극의 전도성을 개선하기 위하여 하나 이상의 선택적인 도전제를 추가로 포함할 수 있다. 전지용 도전제는 당업계에 알려져 있다.
- [0120] 이들의 예는, 탄소질 재료, 예컨대 카본 블랙, 흑연 미세분말 카본 나노튜브(CNT), 그래핀, 또는 섬유, 또는 니켈 또는 알루미늄과 같은 금속의 미세 분말 또는 섬유들을 포함할 수 있다. 선택적인 도전제는 바람직하게는 카

본 블랙이다. 카본 블랙은, 예를 들어 브랜드 명 Super P[®] 또는 Ketjenblack[®] 하에 입수가가능하다.

- [0121] 존재하는 경우, 도전제는 상기 기재된 탄소계 물질과 상이하다.
- [0122] 선택적인 도전제의 양은 바람직하게는 전극 형성 조성물 중 총 고형분의 0 내지 30 중량%이다. 구체적으로, 캐소드 형성 조성물의 경우, 선택적인 도전제는 통상적으로, 조성물 내 고형분의 총량의 0 중량% 내지 10 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 5 중량%이다.
- [0123] 규소계 전기 활성 화합물이 없는 애노드 형성 조성물의 경우, 선택적인 도전제는 통상적으로, 조성물 내 고형분 총량의 0 중량% 내지 5 중량%, 더 바람직하게는 0 중량% 내지 2 중량%인 한편, 규소계 전기 활성 화합물을 포함하는 애노드 형성 조성물의 경우에는 선택적인 도전제를 더 많은 양으로, 통상적으로 조성물 내 고형분 총량의 5 중량% 내지 20 중량%를 도입하는 것이 유리한 것으로 발견되었다.
- [0124] 본 발명의 전극 형성 조성물(C)는 전극의 제조 방법에서 사용될 수 있으며, 상기 방법은:
- [0125] (A) 적어도 하나의 표면을 갖는 금속 기판을 제공하는 단계;
- [0126] (B) 상기 정의된 바와 같은 전극 형성 조성물[조성물(C)]을 제공하는 단계;
- [0127] (C) 단계 (B)에서 제공된 조성물(C)를 단계 (A)에서 제공된 금속 기판의 적어도 하나의 표면 상에 도포하여, 이로써 적어도 하나의 표면 상에 상기 조성물(C)가 코팅된 금속 기판을 포함하는 조립체를 제공하는 단계;
- [0128] (D) 단계 (C)에서 제공된 조립체를 건조시키는 단계;
- [0129] (E) 단계 (D)에서 수득된 건조 조립체를 압축 단계에 투입하여, 본 발명의 전극 (E)를 수득하는 단계
- [0130] 를 포함한다.
- [0131] 금속 기판은 일반적으로 금속, 예컨대 구리, 알루미늄, 철, 스테인리스강, 니켈, 티타늄 또는 은으로 제조된 호일, 메시 또는 네트이다.
- [0132] 본 발명의 방법 중 단계 (C) 하에서, 전극 형성 조성물은 통상적으로 캐스팅, 인쇄 및 롤 코팅과 같은 임의의 적합한 절차에 의해 금속 기판의 적어도 하나의 표면에 도포된다.
- [0133] 선택적으로, 단계 (C)는 단계 (B)에서 제공된 전극 형성 조성물을 단계 (D)에서 제공된 조립체 상에 도포함으로써, 통상적으로 1회 이상 반복될 수 있다.
- [0134] 단계 (D)에서 수득된 조립체는 전극의 타겟 다공도 및 밀도를 달성하기 위하여 압축 단계, 예컨대 캘린더링 공정을 추가로 거칠 수 있다.
- [0135] 바람직하게는, 단계 (D)에서 수득된 조립체는 고온 프레스되며, 이 압축 단계 동안 온도는 25℃ 내지 130℃에 포함될 수 있고, 바람직하게는 약 90℃이다.
- [0136] 수득된 전극에 바람직한 타겟 다공도는 15% 내지 40%, 바람직하게는 20% 내지 30%에 포함된다. 전극의 다공도는 전극의 측정된 밀도와 이론 밀도간의 비의 단일성에 대한 보충으로서 계산되며, 여기서:
- [0137] - 측정 밀도는 질량을 24 mm의 직경 및 측정된 두께를 갖는 전극의 원형부의 부피로 나누어 제공되고;
- [0138] - 전극의 이론 밀도는, 전극의 성분들의 밀도와, 전극 제형 중 이들의 부피비를 곱한 결과물의 총합으로써 계산된다.
- [0139] 추가의 예에서, 본 발명은 본 발명의 방법에 의해 수득가능한 전극에 대한 것이다.
- [0140] 따라서 본 발명은:
- [0141] - 금속 기판, 및
- [0142] - 상기 금속 기판의 적어도 하나의 표면 상에 직접 부착되는,
- [0143] (a) 적어도 하나의 비닐리덴 플루오라이드(VDF) 중합체[중합체(A)](여기서, 중합체(A)는 전리 방사선을 70 kGy 미만의 조사량으로 이용하여 중합체(F)를 방사선 조사하는 단계를 포함하는 공정에 의해 수득되고, 여기서 중합체(F)는:
- [0144] (i) 비닐리덴 플루오라이드(VDF)로부터 유래된 반복 단위, 및

- [0145] (ii) 선택적으로, VDF와 상이한 플루오린화 공단량체(CF)로부터 유래된 0.01 몰% 내지 15.0 몰%의 반복 단위(상기 언급된 몰%는 중합체(F)의 반복 단위의 총 몰에 대한 것임)
- [0146] 를 포함함); 및
- [0147] (b) 적어도 하나의 전기 활성 물질(AM)
- [0148] 을 포함하는 조성물로 이루어진 적어도 하나의 층
- [0149] 을 포함하는 전극에 관한 것이다:
- [0150] 본 발명의 전극 형성 조성물(C)는 전기화학 장치용 양전극의 제조에 특히 적합하다.
- [0151] 본 출원인은, 본 발명의 전극(E)가 집전체에 대한 결합체의 뛰어난 접착을 나타낸다는 것을 놀랍게도 발견하였다.
- [0152] 본 발명의 전극(E)는 이에 따라, 전기화학 장치, 구체적으로 이차 전지에 사용하기에 특히 적합하다.
- [0153] 본 발명의 목적을 위하여, 용어 "이차 전지"는 충전지를 나타내고자 한다. 본 발명의 이차 전지는 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 이차 전지이다. 본 발명의 이차 전지는 더 바람직하게는 리튬-이온 이차 전지이다.
- [0154] 또한 추가의 목적에서, 본 발명은 본 발명의 적어도 하나의 전극(E)를 포함하는 전기화학 장치에 관한 것이다.
- [0155] 본 발명에 따른 전기화학 장치는 바람직하게는 이차 전지이며:
- [0156] - 양전극 및 음전극
- [0157] 을 포함하고,
- [0158] 여기서 양전극 및 음전극 중 적어도 하나는 본 발명의 전극(E)이다.
- [0159] 본 발명의 바람직한 일 구현예에서, 제공되는 전기화학 장치는:
- [0160] - 양전극 및 음전극
- [0161] 을 포함하는 이차 전지이며,
- [0162] 여기서 음전극은 본 발명에 따른 전극(E)이다.
- [0163] 본 발명에 따른 전기화학 장치는 당업자에게 알려진 표준 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0164] 본 명세서에 참고로 포함된 임의의 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시내용이, 용어를 불명확하게 만들 수 있는 수준으로 본 출원의 기재와 상충되는 경우, 본 발명의 기재가 우선한다.
- [0165] 이제 본 발명은 다음 실시예를 참조하여 기재될 것이며, 이의 목적은 단지 예시적인 것으로, 본 발명의 범주를 제한하고자 하지 않는다.
- [0166] **실험 섹션**
- [0167] **원료**
- [0168] 중합체(F-1): 25℃에서 DMF 중 0.271 l/g의 고유 점도 및 169.8℃의 T₂f를 갖는 VDF 동중중합체.
- [0169] **중합체의 고유 점도의 결정**
- [0170] 우벨로드(Ubbelohde) 점도계를 사용하여, 중합체를 약 0.2 g/dl의 농도로 N,N-디메틸포름아미드 중에 용해시킴으로써 수득된 용액의 25℃에서의 적하(dropping) 시간을 기준으로, 다음 식을 사용하여 고유 점도(η)[dl/g]를 측정하였다:
- $$[\eta] = \frac{\eta_{sp} + \Gamma \cdot \ln \eta_r}{(1 + \Gamma) \cdot c}$$
- [0171]
- [0172] 여기서 c는 중합체 농도[g/dl]이고, η_r 은 상대 점도, 즉 샘플 용액의 적하 시간 및 용매의 적하 시간 사이의

비이며, n_{sp} 는 비점도, 즉 $n_r - 1$ 이고, Γ 은 실험 인자로, 중합체(A)의 경우 3에 해당한다.

[0173] DSC 분석

[0174] DSC 분석은 ASTM D 3418 표준에 따라 실시되었으며; 녹는점(T_{f2})은 10℃/분의 가열 속도로 결정되었다.

[0175] 물 접촉각의 결정: 필름 제조 및 접촉각 측정

[0176] PVDF 필름의 제조:

[0177] 1. NMP 중 10 중량%의 중합체 용액을 제조한다. 자석 교반 하에 실온에서 밤새 용해시킨다.

[0178] 2. 닥터 블레이드 기법을 통해 중합체 용액을 유리 기판 상에 캐스트한다. 블레이드 높이는 약 40 μm 의 최종 막 두께에 도달하도록 설정된다.

[0179] 3. 10 l/분의 건조 에어 플럭스를 이용하여 90℃에서 밤새 막을 건조시킨다.

[0180] 4. 막을 유리 기판으로부터 제거한다.

[0181] 물 접촉각의 측정:

[0182] 물 접촉각 측정을 실온에서 필름의 반짝이는 면(막 제조 동안 유리 기판에 노출된 면) 상에서 수행하였다. 다음 기기를 사용하였다: Contact Angle System OCA20(DataPhysics Instruments GmbH).

[0183] 용매: MilliQ 물

[0184] 측정 세팅:

[0185] 적하 침적: 자동 모드

[0186] 적하 부피 = 2 ml - 속도=0.5 ml/초

[0187] Θ_M = 평균 10 방울

[0188] 실험실 온도: 23℃

[0189] NMC 활성 물질을 이용한 전극의 일반 제조

[0190] 96.5 중량%의 NMC, 1.5 중량%의 중합체, 2 중량%의 도전성 첨가제의 최종 조성을 갖는 양전극을 다음과 같이 제조하였다.

[0191] 34.7 g의 6 중량%의 NMP 중 중합체 용액, 133.8 g의 NMC, 2.8 g의 SC-65 및 8.8 g의 NMP를 원심분리 혼합기 내에서 10분 동안 예비 혼합함으로써 제1 분산액을 제조하였다.

[0192] 이 혼합물을 이후 고속 디스크 임펠러를 사용하여 2000 rpm에서 50분 동안 혼합하였다. 이후에 추가의 7.2 g의 NMP를 분산액에 첨가하였으며, 이를 나비형 임펠러를 이용하여 1000 rpm에서 20분 동안 추가로 혼합하였다. 수득된 조성물을 그대로 15 μm 두께의 Al 호일 상에 닥터 블레이드를 이용하여 캐스팅하고, 진공 오븐 중 90℃의 온도에서 약 50분 동안 코팅된 층으로서 건조시켜, 양전극을 수득하였다. 건조된 코팅 층의 두께는 약 110 μm 였다.

[0193] 알루미늄과 전극 간의 접착 박리력 방법

[0194] Al 호일에 대한 건조 코팅층의 접착을 평가하기 위하여, 표준 ASTM D903에 기재된 설정에 따라 20℃에서 300 mm/분의 속도로 180° 박리 시험을 수행하였다.

[0195] 중합체 A-1의 제조

[0196] 중합체(F-1)을 0.6 Mrad의 e-빔(β 방사선) 방사선으로 처리하였다. 중합체 A-1의 특성을 표 1에 나타낸다.

표 1

중합체	IV[l/g]	접촉각[°]
F-1(비교용)	0.271	75
A-1	0.218	68.5

[0198] 중합체 F-1 및 A-1은 상기 기재된 절차에 따라 전극을 생산하는데 사용되었고, 박리 접착력에 대한 결과는 표 2에 나타낸다.

표 2

[0199]

중합체를 갖는 전극	접착력[N/m]	정규화된 접착력 [%]
F-1	26	100
A-1	58	223

[0200]

상기 결과는 놀랍게도, 중합체 A-1을 결합체로서 사용하여 제조된 전극이, 전리 방사선으로 처리되지 않은 중합체 F-1을 이용하여 수득된 것보다 금속 호일에 대하여 훨씬 더 적은 고유 점도로 훨씬 더 높은 접착력을 갖는 것을 나타낸다.