



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0122754
(43) 공개일자 2024년08월13일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/131</i> (2010.01) <i>C09D 185/02</i> (2006.01)
 <i>C09D 5/00</i> (2006.01) <i>C09J 185/02</i> (2006.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>H01M 4/40</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/525</i> (2010.01) <i>H01M 4/587</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/131</i> (2013.01)
 <i>C09D 185/02</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7017746
 (22) 출원일자(국제) 2022년12월15일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년05월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2022/086180
 (87) 국제공개번호 WO 2023/117699
 국제공개일자 2023년06월29일</p> <p>(30) 우선권주장
 21306846.3 2021년12월20일
 유럽특허청(EPO)(EP)</p> | <p>(71) 출원인
 솔베이 스페셜티 폴리머스 이태리 에스.피.에이.
 이탈리아 밀라노 아이-20021 볼라테 비알레 롬바르디아 20</p> <p>(72) 발명자
 리베탈레 프란체스코
 이탈리아 20021 볼라테 엠아이 비알레 롬바르디아 20
 피에리 리카르도 리노
 이탈리아 20021 볼라테 엠아이 비알레 롬바르디아 20
 (뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
 특허법인코리아나</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **배터리 전극용 프라이머**

(57) 요약

본 발명은, 전기 활성 재료와 집전체 사이의 접착력을 개선하는 프라이머, 및 이러한 프라이머를 포함하는 전극에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C09D 5/002 (2013.01)
C09J 185/02 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/405 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)

(72) 발명자

비소 마우리치오

이탈리아 20021 볼라테 엠아이 비알레 롬바르디아
20

라보 마리-피에르

프랑스 93306 오베르빌리에 뒤 드 라 에-코르 52

모로 파트리크

프랑스 93306 오베르빌리에 뒤 드 라 에-코르 52

명세서

청구범위

청구항 1

전극[전극(E)]으로서,

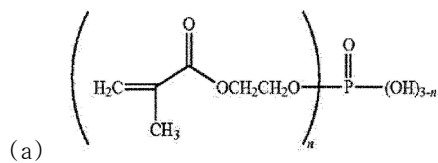
- 적어도 부분적으로 화학적으로 개질된 적어도 하나의 측면을 갖는 표면 개질된 금속 기재;
 - 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면에 접착된 제1 층으로서, 적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체를 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 라디칼 중합하여 수득된 적어도 하나의 공중합체[공중합체 (A)]를 포함하는, 제1 층; 및
 - 적어도 하나의 전극 활성 재료[화합물(AM)] 및 적어도 하나의 결합제[결합제(B)]를 포함하는 적어도 하나의 조성물[조성물(C_{EA})]을 포함하는, 상기 제1 층에 접착된, 제2 층
- 을 포함하는, 전극(E).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공중합체(A)는,

- 식 (a) 또는 식 (b):



(여기서, n은 1 또는 2임),

(b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$

의 적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체와,

아크릴산 및/또는 메타크릴산의 라디칼 중합에 의해서 수득되는, 전극(E).

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 공중합체(A)는 식 (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$ 의 인 함유 불포화 단량체와 아크릴산의 라디칼 공중합에 의해서 수득되는, 전극(E).

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 식 (b)의 인 함유 불포화 단량체와 아크릴산의 몰비는 40:60 내지 20:80인, 전극(E).

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 공중합체(A)는,

- 제2항에서 정의된 바와 같은 식 (a)(여기서 n은 1임)에 따른 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염,
- 제2항에서 정의된 바와 같은 식 (a)(여기서 n은 2임)에 따른 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염과,

- 아크릴산 및 메타크릴산

의 라디칼 공중합에 의해서 수득되는, 전극(E).

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 공중합체 (A)는, 아크릴산, 메타크릴산, 및 식 (a)의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염의 총량에 기초하여, 이하의 몰비:

- 아크릴산: 65 내지 90%, 바람직하게는 80 내지 90%, 더 바람직하게는 83 내지 85%,

- 메타크릴산: 5 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 15%, 더 바람직하게는 11 내지 13%,

- 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염: 2 내지 12%, 바람직하게는 2 내지 10%, 더 바람직하게는 2 내지 6%, 보다 더 바람직하게는 약 4%,

를 갖는 혼합물의 라디칼 공중합에 의해서 수득되는, 전극(E).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극은 양극이고;

상기 금속 기재는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 및 이들의 합금으로 구성된 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하고;

상기 화합물(AM)은,

(I) 식 LiM_1Q_2 의 복합 금속 칼코게나이드로서, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V와 같은 전이 금속 또는 Al과 같은 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 금속이고, Q는 O 또는 S와 같은 칼코젠인, 복합 금속 칼코게나이드, 또는

(II) 식 $M_1M_2(JO_4)fE_1-f$ 의 리튬화된 또는 부분적으로 리튬화된 전이 금속 산소 음이온계 전기 활성 재료로서, 여기서 M1은 리튬이고(이러한 리튬은 M1 금속의 20% 미만을 나타내는 다른 알칼리 금속으로 부분적으로 치환될 수 있음), M2는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 +2의 산화 레벨의 전이 금속이고(이러한 전이 금속은 +1 내지 +5의 산화 레벨의 하나 이상의 추가적인 금속에 의해서 부분적으로 치환될 수 있고 M2 금속의 35% 미만(0을 포함)을 나타낼 수 있음), JO4는 임의의 산소 음이온이고(여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합임), E는 불소, 수산화물 또는 염화물 음이온이며, f는 일반적으로 0.75 내지 1의 JO4 산소 음이온의 몰분율인, 전이 금속 산소 음이온계 전기 활성 재료

를 포함하고/하거나;

상기 결합제(B)는 반결정질 중합체 또는 탄성중합체로부터 선택되는, 전극(E).

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 결합제(B)는 VDF계 중합체로부터 선택되고, 바람직하게는 VDF 동중 중합체, 및 VDF와 상이한 적어도 하나의 (퍼)플루오르화 단량체 및/또는 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체와 VDF의 공중합체를 포함하는 그룹에서 선택되는, 전극(E).

청구항 9

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극은 음극이고;

상기 금속 기재는, 실리콘(Si); 또는 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하고;

상기 화합물(AM)은,

- 리튬을 삽입할 수 있는 흑연 탄소;
- 리튬 금속;
- 리튬 합금 조성물;
- 리튬 티타네이트;
- 리튬-실리콘 합금;
- 리튬-게르마늄 합금;
- 리튬-주석 및 리튬-안티몬 합금

을 포함하고/하거나;

상기 결합제(B)는 폴리아크릴산, 카복시메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔의 수성 용액으로부터 선택되는, 전극(E).

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 전극[전극(E)]의 제조 방법으로서,

적어도 하나의 표면을 갖는 금속 기재를 제공하는 단계(1);

적어도 부분적으로 화학적으로 개질된 적어도 하나의 측면을 갖는 표면 개질된 금속 기재를 제공하기 위해서 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면을 표면 처리하는 단계(1b);

적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체를 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 라디칼 중합하여 수득된 적어도 하나의 공중합체(A)[공중합체(A)]를 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면과 접촉시켜, 제1 층을 제공하는 단계(2); 및
상기 제1 층을, 적어도 하나의 전극 활성 재료[화합물(AM)], 적어도 하나의 결합제[결합제(B)], 및 적어도 하나의 용매[용매(S)]를 포함하는 전극 형성 조성물[조성물(CE)]과 접촉시키는 단계(3)

를 포함하는, 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

- 상기 표면 처리 단계(1b)는 화학적 에칭을 통해서 수행되고/되거나;
- 단계(1b) 후에 그리고 단계(2) 전에, 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면의 적어도 하나의 세정 및/또는 행굼 단계가 수행되고/되거나;
- 상기 단계(2) 후에 그리고 단계(3) 전에, 적어도 하나의 행굼 단계가 수행되고/되거나;
- 상기 단계(3) 후에, 적어도 하나의 건조 및/또는 압축 단계가 수행되는, 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 용매(S)는 유기 극성 용매이며, 바람직하게는, N-메틸-2-피롤리돈(NPM), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 인산염, 트리메틸 인산염 및 이들의 혼합물; 그리고 이소부틸-니트릴, 이소부틸-부티레이트, 디부틸에테르, 메틸 이소부틸 케톤, 디부틸 탄산염, tert-부틸 아세트아세테이트를 포함하는 그룹에서 선택되는, 방법.

청구항 13

양극 및 음극을 포함하는, 전기 화학 장치, 바람직하게는 이차전지로서, 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나는 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 전극(E)인, 전기 화학 장치.

청구항 14

전기 화학 장치의 집전체에서의 프라이머로서, 적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체를 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 라디칼 중합하여 수득된 적어도 하나의 공중합체(A)[공중합체(A)]의 용도.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 2021년 12월 20일자로 출원된 유럽 출원 제21306846.3호에 대한 우선권을 주장하며, 이 출원의 전체 내용은 모든 목적을 위해서 본원에 참조로 포함된다.

[0003] 본 발명은, 전기 활성 재료를 포함하는 조성물과 집전체 사이의 접착력을 개선하는 프라이머, 및 이러한 프라이머를 포함하는 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 전기화학적 전지("배터리"로도 지칭됨)는 일반적으로, 전극으로서 함께 지칭되는, 캐소드 및 애노드를 포함한다. 이러한 전극을 제조하기 위해서, 전기 활성 재료가 전도성 지지체 상에 증착되어, 전극용 집전체로서 기능한다. 전기 활성 재료와 전도성 지지체 사이의 효율적인 전기적 접촉을 유지하는 것은 전기화학적 전지의 기능에 있어서 필수적이다.

[0005] 이러한 전기적 접촉은, 예를 들어, 전기 활성 재료와 전도성 지지체 사이에 증착된 적어도 하나의 프라이머의 사용을 통해서 제공될 수 있다. 전극의 제조에 적합한 프라이머가 예를 들어 WO 2009/054987(Sion Power Corporation)에 개시되어 있다.

[0006] EP 2639863(Zeon Corporation)에는, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 및 양극 활성 재료 층으로 이루어진 집전체를 포함하는 이차전지용 양극이 개시되어 있고, 양극 활성 재료 층은 양극 활성 재료, 수성 결합제, 유기 포스폰산 화합물, 및 다가 금속 화합물을 포함한다.

발명의 내용**해결하려는 과제****과제의 해결 수단**

[0007] 본 출원인은, 당업계의 다양한 시도에도 불구하고, 최종 전극의 전기화학적 성능에 부정적인 영향을 미치지 않으면서, 전기 활성 재료와 집전체 사이에서 뛰어난 접착력을 달성하는 전극을 제공할 필요성이 여전히 있다는 것을 인지하였다.

[0008] 이러한 기술적 문제에 직면하여, 본 출원인은 놀랍게도, 적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체를 아크릴산 및/또는 메타크릴산과 라디칼 중합하여 수득된 공중합체[공중합체 (A)]를 프라이머로서 유리하게 사용하여 캐소드의 집전체와 전기 활성 재료 사이에서 뛰어난 접착력을 제공할 수 있다는 것을 발견하였다.

[0009] 본 출원인은 놀랍게도, 이러한 양호한 접착력이 적은 양의 상기 중합체(A)를 사용함으로써 달성될 수 있고, 그에 따라 최종 전극의 전기화학적 성능에 부정적인 영향을 미치지 않는다는 것을 발견하였다.

[0010] 따라서, 제1 실시형태에서, 본 발명은 전극[전극(E)]에 관한 것으로서, 이러한 전극은,

[0011] - 적어도 부분적으로 화학적으로 개질된 적어도 하나의 측면을 갖는 표면 개질된 금속 기재;

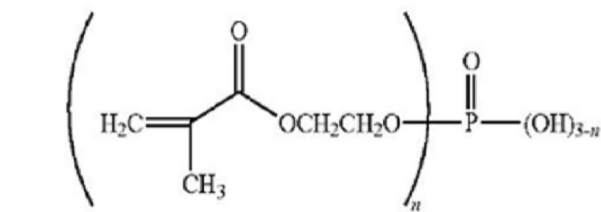
[0012] - 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면에 접착된 제1 층으로서, 앞서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 공중합체(A)를 포함하는, 제1 층; 및

[0013] - 적어도 하나의 전극 활성 재료[화합물(AM)] 및 적어도 하나의 결합제[결합제(B)]를 포함하는 적어도 하나의 조성물[조성물(C_{EA})]을 포함하는, 상기 제1 층에 접착된, 제2 층

- [0014] 을 포함한다.
- [0015] 상기 전극(E)은 캐소드(양극) 또는 애노드(음극)일 수 있다.
- [0016] 바람직하게는, 상기 전극(E)은 캐소드(양극)이다.
- [0017] 제2 실시형태에서, 본 발명은 앞서 정의된 바와 같은 전극(E)을 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 방법은,
- [0018] 적어도 하나의 표면을 갖는 금속 기재를 제공하는 단계(1);
- [0019] 적어도 부분적으로 화학적으로 개질된 적어도 하나의 측면을 갖는 표면 개질된 금속 기재를 제공하기 위해서 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면을 표면 처리하는 단계(1b);
- [0020] 적어도 하나의 공중합체(A)를 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면과 접촉시켜, 제1 층을 제공하는 단계(2); 및
- [0021] 적어도 하나의 전극 활성 재료[화합물(AM)], 적어도 하나의 결합제[결합제(B)], 및 적어도 하나의 용매[용매(S)]를 포함하는 전극 형성 조성물[조성물(CE)]을 상기 제1 층과 접촉시키는 단계(3)
- [0022] 를 포함한다.
- [0023] 다른 실시형태에서, 본 발명은, 양극 및 음극을 포함하는, 전기 화학 장치, 바람직하게는 이차전지에 관한 것으로서, 상기 양극 및 음극 중 적어도 하나는 앞서 정의한 바와 같은 전극(E)이다.
- [0024] 또 다른 실시형태에서, 본 발명은 전기 화학 장치의 집전체에서의 프라이머로서의 상기 공중합체(A)의 용도에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 목적을 위해서 그리고 이하의 청구항에서:
- [0026] - 용어 "전기 활성 재료(AM)"는, 전기 화학 장치의 충전 단계 및 방전 단계 중에 알칼리 또는 알칼리 토금속 이온을 그 구조에 통합하거나 삽입할 수 있고 그로부터 실질적으로 방출할 수 있는 화합물을 의미하는 것으로 의도된다. 화합물(AM)은 리튬 이온을 통합하거나 삽입하고 방출할 수 있는 것이 바람직하며;
- [0027] - 용어 "이차전지"는 재충전 가능한 배터리를 의미하는 것으로 의도되고;
- [0028] - 용어 "캐소드" 및 "양극"은 동의어로서 사용되며;
- [0029] - 용어 "애노드" 및 "음극"은 동의어로서 사용된다.
- [0030] 본 발명에서, 상기 금속 기재의 성질은, 제공되는 최종 전극이 양극 또는 음극인지의 여부에 따라 달라진다.
- [0031] 유리하게는, 본 발명의 전극이 캐소드(양극)인 경우, 금속 기재는 알루미늄(Al), 니켈(Ni), 티타늄(Ti), 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하고, 바람직하게는 이러한 것으로 구성된다. 알루미늄이 바람직하다.
- [0032] 유리하게는, 본 발명의 전극이 애노드(음극)인 경우, 금속 기재는, 실리콘(Si); 또는 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn), 마그네슘(Mg), 구리(Cu), 및 이들의 합금으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함하고, 바람직하게는 이러한 것으로 구성된다. 구리가 바람직하다.
- [0033] 바람직하게는, 상기 공중합체(A)는,
- [0034] - 다음과 같이 표현되는 식 (a) 또는 식 (b):



(a)

- [0036] (여기서, n은 1 또는 2임),
- [0037] (b) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{P}(=\text{O})-(\text{OH})_2$
- [0038] 의 적어도 하나의 인 함유 불포화 단량체와,
- [0039] 아크릴산 및/또는 메타크릴산의 라디칼 중합에 의해서 수득된다.
- [0040] 바람직하게는, 공중합체(A)는 적어도 7,500 Da, 더 바람직하게는 10 kDa 내지 1500 kDa, 보다 더 바람직하게는 10 kDa 내지 150 kDa, 특히 10 kDa 내지 100 kDa의 분자량을 갖는다.
- [0041] 바람직한 실시형태에 따라, 상기 공중합체(A)는 상기 식 (b)의 인 함유 불포화 단량체와 아크릴산의 라디칼 공중합에 의해서 수득된다.
- [0042] 이러한 실시형태에 따라, 식 (b)의 인 함유 불포화 단량체 및 아크릴산의 몰비는 40:60 내지 20:80, 바람직하게는 35:65 내지 25:75, 보다 더 바람직하게는 30:70이다.
- [0043] 바람직하게는, 이러한 제1 실시형태에 따라, 공중합체(A)는 25 kDa 내지 85 kDa의 분자량을 갖는다.
- [0044] 제2의 바람직한 실시형태에 따라, 상기 공중합체(A)는, 상기 식 (a)(여기서 n은 1 및 2임)에 따른, 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염의 혼합물과 아크릴산 및 메타크릴산의 라디칼 공중합에 의해서 수득된다.
- [0045] 더 바람직하게는, 상기 공중합체 (A)는, 아크릴산, 메타크릴산 및 식 (a)의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염의 총량에 기초하여, 이하의 몰비:
- [0046] - 아크릴산: 65 내지 90%, 바람직하게는 80 내지 90%, 더 바람직하게는 83 내지 85%,
- [0047] - 메타크릴산: 5 내지 30%, 바람직하게는 5 내지 15%, 더 바람직하게는 11 내지 13%,
- [0048] - 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염: 2 내지 12%, 바람직하게는 2 내지 10%, 더 바람직하게는 2 내지 6%, 및 보다 더 바람직하게는 약 4%
- [0049] 를 갖는 혼합물의 라디칼 공중합에 의해서 수득된다.
- [0050] 바람직하게는, 이러한 제2 실시형태에 따라, 공중합체(A)는 15 kDa 내지 35 kDa의 분자량을 갖는다.
- [0051] 평균 분자량(일반적으로 중량 평균 분자량)은 SEC(Size Exclusion Chromatography)에 의해서 측정된다.
- [0052] 유리하게는, 화합물(A)을 포함하는 상기 제1 층은 1 μm 미만의 두께를 갖는다.
- [0053] 조성물(C_{EA}) 내의 상기 화합물(AM)의 성질은, 상기 조성물이 양극[전극(Ep)] 또는 음극[전극(En)] 중 어느 것의 제조에 사용되는지 여부에 따라 달라진다.
- [0054] 리튬 이온 이차전지용 양극(Ep)을 형성하는 경우, 화합물(AM)은 식 LiMQ_2 의 복합 금속 칼코게나이드를 포함할 수 있고, 여기서 M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr 및 V와 같은 전이 금속 또는 Al과 같은 금속 및 이들의 혼합물로부터 선택된 적어도 하나의 금속이고, Q는 O 또는 S와 같은 칼코젠이다. 이들 중에서, 식 LiMO_2 의 리튬계 복합 금속 산화물을 사용하는 것이 바람직하고, 여기서 M은 앞서 정의한 것과 동일하다. 그 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 스피넬 구조의 LiMn_2O_4 를 포함할 수 있다.
- [0055] 대안으로서, 마찬가지로 리튬 이온 이차전지용 양극(Ep)을 형성하는 경우, 상기 화합물(AM)은 식 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{J04})\text{fE1-f}$ 의 리튬화된 또는 부분적으로 리튬화된 전이 금속 산소 음이온계 전기 활성 재료를 포함할 수 있으며, 여기서 M1은 리튬이고(이러한 리튬은 M1 금속의 20% 미만을 나타내는 다른 알칼리 금속으로 부분적으로 치환될 수 있음), M2는 Fe, Mn, Ni 또는 이들의 혼합물로부터 선택된 +2의 산화 레벨의 전이 금속이고(이러한 전이 금속은 +1 내지 +5의 산화 레벨의 하나 이상의 추가적인 금속에 의해서 부분적으로 치환될 수 있고 M2 금속의 35% 미만 (0을 포함)을 나타낼 수 있음), J04는 임의의 산소 음이온이고(여기서 J는 P, S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합임), E는 불소, 수산화물 또는 염화물 음이온이며, f는 일반적으로 0.75 내지 1의 J04 산소 음이온의 몰 비율이다.
- [0056] 앞서 정의된 바와 같은 $\text{M}_1\text{M}_2(\text{J04})\text{fE1-f}$ 전기 활성 재료는 바람직하게는 인산염계이고, 규칙적이거나 개질된 감람석 구조를 가질 수 있다.
- [0057] 더 바람직하게는, 양극(Ep)을 형성하는 경우에 화합물(AM)은 식 $\text{Li}_{3-x}\text{M}'_x\text{M}''_{2-y}(\text{J04})_3$ 을 가지며, 여기서 $0 \leq x \leq$

3, $0 \leq y \leq 2$ 이고, M' 및 M''은 동일하거나 상이한 금속들이고, 금속들 중 적어도 하나는 전이 금속이며, J₀₄는 바람직하게는, 다른 산소 음이온과 부분적으로 치환될 수 있는 PO₄이고, J는 S, V, Si, Nb, Mo 또는 이들의 조합이다. 보다 더 바람직하게는, 화합물(AM)은 식 $\text{Li}(\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x})\text{PO}_4$ 의 인산염계 전기 활성 재료이고, 여기서 $0 \leq x \leq 1$ 이고, x는 바람직하게는 1이다(즉, 식 LiFePO_4 의 리튬 이온 인산염).

- [0058] 리튬 이온 이차전지용 음의 복합 전극(En)을 형성하는 경우, 화합물(AM)은 바람직하게는,
- [0059] - 일반적으로 리튬을 호스팅하는(hosting) 분말, 플레이크, 섬유 또는 구체(예를 들어, 메조카본 마이크로비드)와 같은 형태로 존재하는, 리튬을 삽입할 수 있는 흑연 탄소;
- [0060] - 리튬 금속;
- [0061] - 특허 US 6203944(3M INNOVATIVE PROPERTIES CO.) 및/또는 WO 00/03444(MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING CO.)에 기술된 것을 포함하는, 리튬 합금 조성물;
- [0062] - 일반적으로, 이동 이온, 즉 Li+를 흡수할 때 낮은 수준의 물리적 팽창을 갖는, "제로-스트레인" 삽입 재료로 간주되는 화합물인, 일반적으로 식 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 로 표시되는 리튬 티타네이트;
- [0063] - 일반적으로 Li/Si 비율이 큰 리튬 규화물, 특히 식 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 의 리튬 규화물로 알려져 있는, 리튬-실리콘 합금;
- [0064] - 식 $\text{Li}_{4.4}\text{Ge}$ 의 결정질 상을 포함하는, 리튬-게르마늄 합금;
- [0065] - 리튬-주석 및 리튬-안티몬 합금
- [0066] 을 포함할 수 있다.
- [0067] 일부 실시형태에서, 탄소계 재료는, 예를 들어, 천연 또는 인공 흑연, 그래핀, 카본 블랙 또는 이들의 혼합물과 같은 흑연일 수 있다.
- [0068] 탄소계 재료는 바람직하게는 흑연이다.
- [0069] 실리콘계 화합물은, 클로로실란, 알콕시실란, 아미노실란, 플루오로알킬실란, 실리콘, 실리콘 염화물, 실리콘 탄화물, 및 실리콘 산화물로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 실리콘계 화합물은 실리콘 산화물 또는 실리콘 탄화물일 수 있다.
- [0070] 화합물(AM) 내에 존재하는 경우, 적어도 하나의 실리콘계 화합물은 화합물(AM)의 총 중량에 대해서 1 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량% 범위의 양으로 화합물(AM) 내에 포함된다.
- [0071] 바람직하게는, 전극(E)이 애노드인 경우, 상기 결합제(B)는 폴리아크릴산(PAA), 카복시메틸 셀룰로오스와 스티렌 부타디엔(CMC-SBR)의 수성 용액으로부터 선택된다.
- [0072] 바람직하게는, 전극(E)이 캐소드인 경우, 상기 결합제(B)는 반결정질 중합체 또는 탄성중합체로부터 선택된다. 반결정질 중합체가 보다 바람직하다.
- [0073] 본원에 사용되는 바와 같이, 용어 "반결정질"은, 유리 전이 온도(Tg) 외에, DSC 분석에서 적어도 하나의 결정질 융점을 갖는 불소 중합체를 의미한다. 본 발명의 목적을 위해서, 반결정질 불소 중합체는 여기서 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 불소 중합체를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0074] 본 발명의 목적을 위해서, 용어 "탄성중합체"는 순수한 탄성중합체 또는 순수한 탄성중합체를 수득하기 위한 기본 구성요소로서의 역할을 하는 중합체 수지를 의미하는 것으로 의도된다.
- [0075] 순수한 탄성중합체는, 상온에서 고유 길이의 2배까지 연신될 수 있고, 5분 동안 장력을 가한 후 풀어주면 같은 시간에 그 초기 길이의 10% 이내로 복귀하는 재료로서, ASTM, Special Technical Bulletin, No. 184 표준에 의해 정의된다.
- [0076] 바람직하게는, 25°C에서 디메틸포름아미드에서 측정되는 공중합체(A)의 고유 점도는 0.05 l/g 내지 0.60 l/g, 더 바람직하게는 0.15 l/g 내지 0.50 l/g, 보다 더 바람직하게는 0.20 l/g 내지 0.45 l/g이다.
- [0077] 본 발명의 공중합체(A)는 일반적으로 120 내지 200°C 범위의 용융 온도(Tm)를 갖는다.
- [0078] 용융 온도는 시차 주사 열량 측정법(differential scanning calorimetry)(이하, DSC로도 지칭됨)에 의해서 수

득되는 DSC 곡선으로부터 결정될 수 있다. DSC 곡선이 복수의 용융 피크(흡열성 피크)를 나타내는 경우, 용융 온도(T_m)는 가장 큰 피크 면적을 갖는 피크에 기반하여 결정된다.

[0079] 바람직하게는, 상기 결합체(B)는 VDF계 중합체, 더 바람직하게는 VDF 동중 중합체 또는 VDF와 상이한 적어도 하나의 (퍼)플루오르화 단량체 및/또는 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체와 VDF의 공중합체로부터 선택된다.

[0080] VDF와 다른 적절한 (퍼)플루오르화 단량체의 비제한적인 예는, 특히 다음과 같다:

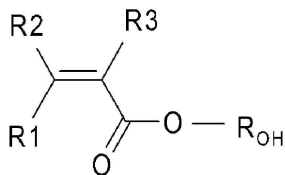
[0081] (a) 테트라플루오로에틸렌(TFE), 헥사플루오로프로필렌(HFP), 펜타플루오로프로필렌 및 헥사플루오로이소부틸렌과 같은, C₂-C₈ 부분 또는 완전 플루오르화 올레핀;

[0082] (b) 비닐 불화물(VF), 트리플루오로에틸렌(TrFE), 식 $\text{CH}_2 = \text{CH-R}_f$ (여기서 R_f 는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 퍼플루오로알킬기임)의 퍼플루오로알킬 에틸렌과 같은, VDF와 다른 $\text{C}_2\text{-C}_8$ 수소화 올레핀;

[0083] (c) 클로로트리플루오로에틸렌(CTFE)과 같은 C₂-C₈ 클로로 및/또는 브로모 및/또는 요오도-플루오로올레핀;

[0084] (d) 식 $CF_2=CFOR_f$ (여기서, R_f 는 C_1-C_6 (퍼)플루오로알킬기, 예를 들어 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 임)의 (퍼)플루오로알킬비닐 에테르(PAVE).

[0085] 바람직하게는, 상기 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체는 이하의 식을 따른다:



[0086]

[0087] 여기서,

[0088] R1, R2, R3 각각은 서로 동일하거나 상이하고, 독립적으로 수소 원자 또는 C₁-C₃ 탄화수소기이고,

[0089] R_{OH}는 수소 원자 또는 적어도 하나의 수산기를 포함하는 C₁-C₅ 탄화수소 모이어티(hydrocarbon moiety)이다.

[0090] 더 바람직하게는, 상기 결합제(B)는, 앞서 정의된 바와 같이 적어도 하나의 (메트)아크릴 단량체를 갖는 VDF 동 중합체 및 VDF의 공중합체를 포함하는 그룹으로부터 선택된다.

[0091] 적합한 결합제(B)는, 예를 들어 Solef^(R) PVDF의 상표명으로 Solvay Specialty Polymers로부터 상업적으로 입수할 수 있다.

[0092] 상기 단계(1) 후 그리고 상기 단계(2) 전에, 상기 금속 기재의 상기 적어도 하나의 표면의 표면 처리 단계(1b)를 수행함으로써 양호한 결과를 얻었다.

[0093] 당업자에게는 명백한 바와 같이, 상기 표면 처리 단계(1b)는 적어도 부분적으로 표면에 적용되는 임의의 표면 처리를 포함하며, 여기서 표면 처리는 화학적 개질, 화학적 에칭, 전기화학적 에칭, 전착, 화학적 산화 처리, 코팅, 코로나 방전으로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0094] 예를 들어, 화학적 에칭은 집전체의 표면을 효과적으로 거칠게 할 수 있으며, 이는 전극과 집전체 사이의 접촉력 및 계면 전도도를 개선하는 데 유리하다. 화학적 개질은 산과 같은 화학물질로 처리함으로써 적절히 수득될 수 있다. 코팅은 금속 기재의 표면을 개질하여 전자 전도도 향상, 전극에 대한 접착력, 부식 감소 측면에서 보다 양호한 성능을 달성하는 데 효과적인 또 다른 방식이다. 부식 감소는, 전자 전도도를 향상시킬 것으로 기대된다. 페이스트와의 양호한 접촉을 개선하여 배터리의 전반적인 성능을 향상시킬 것으로 기대된다.

[0095] 화학적 에칭을 통해 상기 단계(1b)를 수행함으로써, 더 바람직하게는 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면을 산 용액, 바람직하게는 질산 용액에 접촉시킴으로써 양호한 결과를 얻었다.

[0096] 바람직하게는, 상기 접촉 단계는 상기 적어도 하나의 표면을 상기 산 용액에 담그는 것에 의해서 수행된다.

[0097] 대안적으로, 상황에 따라 요구되는 경우, 상기 접촉 단계는 상기 금속 기재의 상기 적어도 하나의 표면의 적어도 하나의 부분에 상기 산 용액을 도포함으로써 수행될 수 있다. 당업자는, 예칭되는 상기 금속 표면의 상기 적

어도 하나의 표면의 영역이 전체 표면 또는 상기 표면의 적어도 일부를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

- [0098] 바람직하게는, 단계(1b) 후에 그리고 단계(2) 전에, 상기 금속 기재의 적어도 하나의 표면의 적어도 하나의 세정 및/또는 행굼 단계가 수행된다.
- [0099] 바람직하게는, 수행 시, 상기 세정 단계는 유기 용매로 수행된다. 더 바람직하게는, 아세톤으로 수행된다.
- [0100] 바람직하게는, 수행 시, 상기 행굼 단계는 물로 수행된다.
- [0101] 바람직하게는, 상기 단계(2)는 당업계에 공지된 기술, 예를 들어 딥 코팅, 스프레이 코팅 등에 의해서 수행된다.
- [0102] 바람직하게는, 상기 단계(2) 후에 그리고 단계(3) 전에, 적어도 하나의 행굼 단계가 수행된다.
- [0103] 바람직하게는, 상기 단계(3)는 전극 형성 조성물[조성물(CE)]을 상기 제1 층에 접촉시키는 것에 의해서 수행된다.
- [0104] 유리하게는, 상기 조성물(CE)은 앞서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 전기 활성 재료[화합물(AM)], 앞서 정의된 바와 같은 적어도 하나의 결합제(B), 및 적어도 하나의 용매[용매(S)]를 포함한다.
- [0105] 용매(S)는 바람직하게는 유기 극성 용매일 수 있으며, 그 예로는, N-메틸-2-피롤리돈(NPM), N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 인산염, 트리메틸 인산염 및 이들의 혼합물; 그리고 이소부틸-니트릴, 이소부틸-부티레이트, 디부틸에테르, 메틸 이소부틸 케톤, 디부틸 탄산염, tert-부틸 아세토아세테이트를 포함할 수 있다.
- [0106] 바람직하게는, 상기 단계(3) 후에, 적어도 하나의 건조 단계가 수행된다.
- [0107] 바람직하게는, 상기 건조 단계는 50℃ 내지 150℃의 온도에서 30초 내지 30분 동안 수행된다. 이러한 조건은 증발시키고자 하는 용매에 따라 당업자에 의해서 적절히 선택될 수 있다. 바람직하게는, 증발시키고자 하는 용매는 물이다.
- [0108] 유리하게는, 상기 건조 단계 후에, 최종 건조 전극에 대한 5 내지 40 mg/cm²(+/-2 mg/cm²의 변동)의 하중이 수득되었다.
- [0109] 더 바람직하게는, 상기 전극이 캐소드인 경우, 최종 건조 전극에 대한 15 내지 40 mg/cm²(+/-2 mg/cm²의 변동)의 하중이 수득된다.
- [0110] 더 바람직하게는, 상기 전극이 애노드인 경우, 최종 건조 전극에 대한 5 내지 20 mg/cm²(+/-2 mg/cm²의 변동)의 하중이 수득된다.
- [0111] 상황에 따라 필요한 경우, 상기 건조 단계 후에, 예를 들어 캘린더링 공정(calendering process)을 통해서 압축 단계를 수행할 수 있다. 이러한 추가 단계는 본 발명의 최종 전극(E)의 목표 다공성 및 밀도를 달성하는 데 있어서 유용하다.
- [0112] 예를 들어, 바람직하게는, 상기 압축 단계는 25℃ 내지 130℃의 온도에서 고온 프레싱에 의해서 수행될 수 있다.
- [0113] 조성물(C_{EA})로도 지칭되는, 제1 층에 직접 접촉되는 조성물은, 조성물(CE)로도 지칭되는 전극 형성 조성물에 대응하며, 여기서 용매는 전극 제조 공정 중에, 예를 들어 본원에 개시된 바와 같은 건조 단계 및/또는 후속 압축 단계에서 적어도 부분적으로 제거된 것이 명확할 것이다.
- [0114] 본 발명의 이차전지는 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토금속 이차전지이다.
- [0115] 본 발명의 이차전지는 더 바람직하게는 리튬 이온 이차전지이다.
- [0116] 바람직하게는 이차전지인 본 발명에 따른 전기 화학 장치는, 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며, 여기서 양극 및 음극 중 적어도 하나는 본 발명의 전극(E)이다.
- [0117] 본 발명에 따른 전기 화학 장치는 당업자에게 공지된 표준 방식에 의해서 제조될 수 있다.
- [0118] 본원에 참조로 포함된 모든 특허, 특허 출원 및 간행물의 개시 내용이, 용어를 불명확하게 할 수 있을 정도로

본원의 설명과 상충되는 경우, 본원의 설명이 우선한다.

- [0119] 이하의 실시예를 참조하여 본 발명에 대해 설명할 것이며, 이는 단지 예시를 위한 것에 불과하고 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.
- [0120] **실험 섹션**
- [0121] **샘플 준비**
- [0122] 통상적인 알루미늄 집전체가 사용되었다.
- [0123] LCO계 캐소드 슬러리를 다음과 같이 준비하였다. Solef^(R) 5130을 NMP 내에서 6 중량%로 용해시켰다. 용해가 완료되면, 활성 재료로서의 LCO 및 탄소 첨가제 SC65(모두 분말 형태임)를 중합체 용액에 첨가하였다. 성분[LCO:결합제:SC65]의 상대적인 양은, 중량% 기준, 97:1:2이다. 슬러리의 총 고체 함량은 75%로 설정하였다.
- [0124] 이어서, 혼합물을 균질화하기 위해 밀봉 용기에서 10분간 원심 혼합(planetary mixing)하였다. 톱니모양 임펠러(jagged impeller)를 사용하여 일정한 N₂ 플럭스 하에서 50분 동안 2000rpm의 분산기로 슬러리를 분산시켰다. $\pm 2 \text{ mg/cm}^2$ 의 변동을 허용하면서, 최종 건조 전극에 대한 30 mg/cm^2 의 하중을 목표로, 수득된 슬러리를 닥터 블레이드 기술(doctor blade technique)을 사용하여 Al 집전체 상에 주조하였다.
- [0125] 건조 단계는 90℃의 진공 오븐 내에서 50분간(처음 25분은 동적 진공, 마지막 25분은 정적 진공) 진행되었다.
- [0126] 참조예 - 본 발명에 따르지 않음
- [0127] 박리 접착력 측정을 위한 기준 시스템을 갖추기 위해, 16개의 알루미늄 집전체가 참조예로서 사용되었다. 적절한 양의 LCO계 캐소드 슬러리를 상기 각 집전체에 주조한 다음 건조를 수행하였다. 박리 테스트를 이하에 개시된 바와 같이 수행하였다. 평균 결과값이 표 1에 기재되어 있다.
- [0128] 비교예 - 본 발명에 따르지 않음
- [0129] 25개의 알루미늄 집전체가 비교예로서 사용되었다. 상기 Al 집전체 각각을 40℃에서 4분 동안 5 중량% HNO₃ 용액으로 에칭하였다. 적절한 양의 LCO계 캐소드 슬러리를 상기 각 집전체에 주조한 다음, 건조를 수행하였다. 박리 테스트를 이하에 개시된 바와 같이 수행하였다. 평균 결과값이 표 1에 기재되어 있다.
- [0130] 본 발명에 따른 집전체 A 및 집전체 B
- [0131] 6개 및 9개의 알루미늄 집전체를 본 발명에 따라 준비하였다. 상기 Al 집전체 각각을 40℃에서 4분 동안 5 중량% HNO₃ 용액으로 에칭하였다.
- [0132] 이어서, 이들 각각을 다음과 같은 공중합체(A) 용액으로 딥 코팅하였다:
- [0133] - 공중합체(A)-1: 70:30의 몰비의 아크릴산과 비닐인산의 혼합물의 공중합으로 수득된 랜덤 공중합체. 공중합체(A)-1은, 이하의 조건을 사용하여 GPC로 측정된 결과, 약 30 내지 80 kDa 범위의 중량 평균 분자량(Mw)을 가졌다:
- [0134] SEC에는 다각 레이저 광 산란(MALLS) Mini Dawn TREOS 검출기와 Agilent 농도 검출기(RI 검출기)가 장착되었다. SEC-MALLS 시스템은 1 mL/분의 유량에서, 물 100%, NaCl 100 mM, NaH₂PO₄ 25 mM, Na₂HPO₄ 25 mM 버퍼 용액 pH=7의 이동 상을 사용하여 3 컬럼 Varian Aquagel OH 혼합 H, 8 μ m, 3*30 cm에서 실행되었다. 중합체 샘플을 이동 상에서 적어도 4시간 동안 0.5 활성 중량%까지 희석한 다음, Millipore 필터 0.45 μ m에서 필터링하고, 100 마이크로리터를 이동 상 유동 내로 주입하였다. 절대 물 질량이 0.1875 mL/g의 폴리(아크릴산)의 dn/dC로 수득되었다. 검출기로서 RI(Agilent 농도 검출기) + MALLS(다각 레이저 광 산란) Mini Dawn TREOS가 사용되었다.
- [0135] - 공중합체(A)-2: 약 83:13:4의 몰비의, 아크릴산, 메타크릴산, 식 (a)의 2-하이드록시에틸 메타크릴레이트 인산염의 혼합물을 공중합하여 수득된 랜덤 공중합체. 공중합체(A)-2는, 이하의 조건을 사용하여 SEC 크로마토그래피로 측정된 결과, 약 20 내지 30 kDa 범위의 Mw를 가졌다:
- [0136] SEC에는 다각 레이저 광 산란(MALLS) Mini Dawn TREOS 검출기와 Agilent 농도 검출기(RI 검출기)가 장착되었다. SEC-MALLS 시스템은 1 mL/분의 유량에서, 물 85%, NaCl 100 mM, NaH₂PO₄ 25 mM, Na₂HPO₄ 25 mM - 메

탄을 15%의 이동 상을 사용하여 3 컬럼 Varian Aquagel OH 혼합 H, 8 μ m, 3*30 cm에서 실행되었다. 중합체 샘플을 이동 상에서 적어도 4시간 동안 0.5 활성 중량%까지 희석한 다음, Millipore 필터 0.45 μ m에서 필터링하고, 100 마이크로리터를 이동 상 유동 내로 주입하였다. 절대 물 질량이 0.1875 mL/g의 폴리(아크릴산)의 dn/dC로 수득되었다.

딥핑을 45℃에서 2분 동안 수행하였다. 이어서, 행굼을 수행하였고, 그 후에 상온에서 시작하여 최대 100℃까지 5분 동안 건조하였다. 적절한 양의 표준 LC0계 캐소드 슬러리를 각각의 처리된 A1 집전체에 주조한 다음, 건조를 수행하였다.

집전체(A)는 공중합체(A)-1을 이용하여 수득되었고, 집전체(B)는 앞서 정의된 공중합체(A)-2를 이용하여 수득되었다.

박리 테스트를 이하에 개시된 바와 같이 수행하였다. 평균 결과값이 표 1에 기재되어 있다.

실시예 1 - 접착력 측정

속도 = 300 mm/분 및 셀의 최대 하중 10 N에서, 이하의 절차에 따라, Instron 5943 기구를 사용하여 박리 테스트가 수행되었다.

180° 박리 테스트에서는, 접착된 두 성분이 박리되는 동안, 180도의 일정한 각도가 유지되었다. 시편의 길이에 걸쳐, 두 성분을 분리하는 데 필요한 평균 하중을 기록하고 N/m으로 표시하였다.

또한, 평균 하중과 표준 편차 사이의 비율로 변동 계수가 계산되었다.

[표 1]

샘플	평균 하중(N/m)	변동 계수(%)
참조예 (*)	15.24	8.30
비교예 (*)	18.92	13.22
집전체 A	17.72	7.23
집전체 B	21.77	9.90

(*)는 본 발명에 따르지 않음

표 1에 기재된 결과값은, 본 발명에 따른 집전체 B가, 허용 가능한 변동 계수를 유지하면서, 알루미늄 기재와 전기 활성 재료 사이의 접착력에서 약 15%의 접착력 증가를 나타낸다는 것을 보여준다.

표 1에 기재된 결과값은, 본 발명에 따른 집전체 A가 참조예(*)로 표시된 집전체에 비해 개선된 평균 하중을 나타내는 한편, 비교예(*)로 표시된 집전체에 비해 작은 변동 계수를 갖는다는 것을 보여주며, 이는 프라이머의 사용에 의해서 전극에 대해 측정된 평균 하중과 관련하여 균일성이 증가될 수 있다는 것을 의미한다.