



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0125000
(43) 공개일자 2023년08월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C01B 32/159* (2017.01)
C01B 32/168 (2017.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 27/18 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
C01B 32/159 (2021.01)
- (21) 출원번호 10-2023-7024841
- (22) 출원일자(국제) 2021년12월24일
 심사청구일자 2023년07월20일
- (85) 번역문제출일자 2023년07월20일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/048324
- (87) 국제공개번호 WO 2022/138940
 국제공개일자 2022년06월30일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2020-217235 2020년12월25일 일본(JP)

- (71) 출원인
다이킨 고교 가부시키키가이샤
 일본국 오사카후 오사카시 기타쿠 우메다 1초메
 13방 1고 오사카 우메다 트윈타워즈 사우스
엠씨디 테크놀로지스 에스.에이.알.엘.
 룩셈부르크 루드랑지 3364 워 드 라 푸드레리 1
- (72) 발명자
후지와라 가에
 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
 니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
 교 가부시키키가이샤 내
- 야마다 다카야**
 일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
 니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고
 교 가부시키키가이샤 내
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장수길, 이재훈, 최인호, 성재동

전체 청구항 수 : 총 19 항

(54) 발명의 명칭 **단층 카본 나노튜브와 PTFE를 복합한 결합제, 그리고그것을 사용한 전극 제작용 조성물 및 이차 전지**

(57) 요약

전지 성능을 향상시킬 수 있는 결합제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 사용하는 전극에 있어서, 전극의 저저항화 및 고강도화를 도모할 수 있는 결합제를 제공하는 것을 목적으로 한다. 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브의 혼합 분말을 포함하는 결합제. 분산 용매로 물을 사용하여, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 분산액과 단층 카본 나노튜브 분산액을 균일 혼합한 후에 건조시켜, 혼합 분말로 하는 결합제의 제조 방법.

(52) CPC특허분류

C01B 32/168 (2017.08)

C08K 3/041 (2017.05)

C08L 27/18 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

시노다 지히로

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

데라다 준페이

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

야마다 마사히코

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

야마자키 시게아키

일본 5308323 오사카후 오사카시 기타쿠 나카자키
니시 2초메4반 12고 우메다 센터 빌딩 다이킨 고교
가부시키키가이샤 내

프레데첸스키 미하일 루돌포비치

러시아 연방 630008 노보시비르스크 니키티나 스트
리트 64아파트먼트 68

보브레눅 올레그 필리포비치

러시아 연방 630058 노보시비르스크 라스카야 스트
리트 35아파트먼트 612

명세서

청구범위

청구항 1

폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브를 함유하는 혼합 분말을 포함하는, 결착제.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌 수지는, 표준 비중이 2.11 내지 2.20인, 결착제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단층 카본 나노튜브의 평균 섬유 길이가, 100 μ m 미만인, 결착제.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단층 카본 나노튜브의 평균 외경이, 2.5nm 이하인, 결착제.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단층 카본 나노튜브의 G/D비가, 2 이상인, 결착제.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 결착제는, 수분 함유량이 1000ppm 이하인, 결착제.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 원소 분석에 의해 측정되는 탄소에 대한 불소의 원소비(F/C비)가 0.4 이상 3.0 이하인, 결착제.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 이차 전지용 결착제인, 결착제.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인, 결착제.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 결착제와 전극 활물질을 함유하고, 액체 매체를 실질적으로 함유하지 않는 분말 형상인, 전극 제작용 조성물.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 전극 활물질이 정극 활물질인, 전극 제작용 조성물.

청구항 12

제10항 또는 제11항의 전극 제작용 조성물을 포함하는, 전극 합제.

청구항 13

제12항의 전극 합제를 사용한, 전극.

청구항 14

제13항에 있어서, 피브릴 직경(중앙값)이 20nm 이상인 섬유상 구조인 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 갖는, 전극.

청구항 15

제13항 또는 제14항의 전극을 갖는, 이차 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인, 이차 전지.

청구항 17

분산 용매로 물을 사용하여, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 분산액과 단층 카본 나노튜브 분산액을 균일 혼합한 후에 건조시켜, 혼합 분말로 하는 결합체의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 건조 방법이 분무 건조인, 결합체의 제조 방법.

청구항 19

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 결합체를 사용하고, 활물질 분말과 혼합하여, 액체 매체를 실질적으로 함유하지 않는 분말 형상인 전극 제작용 조성물을 조제하는, 전극 제작용 조성물의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는, 단층 카본 나노튜브와 PTFE를 복합한 결합체, 그리고 그것을 사용한 전극 제작용 조성물 및 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 피브릴화된 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을, 비수 전해액을 포함하는 리튬 이온 전지의 전극에 있어서의 결합체로서 사용하는 것이 검토되고 있다(특허문헌 1).

[0003] 또한, 도전성 소재로서, 단층 카본 나노튜브를 부극에 사용하는 것이 검토되고 있다(특허문헌 2).

[0004] 또한, 분무 건조에 의해 도전성 소재를 PTFE와 혼합한 균일 혼합 분말을 얻는 것도 개시되어 있다(특허문헌 3 내지 5).

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 특허 공표 2017-517862호 공보
- (특허문헌 0002) 국제 공개 제2018/146865호
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 평6-316784호 공보
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 2008-140809호 공보
- (특허문헌 0005) 국제 공개 제2020/170797호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 개시는, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 결합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 또한, 본 개시는, PTFE를 사용하는 전극에 있어서, 전극의 저저항화 및 고강도화를 도모할 수 있는 결합체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브를 함유하는 혼합 분말을 포함하는 결착제이다.
- [0009] 상기 PTFE는, 표준 비중이 2.11 내지 2.20인 것이 바람직하다.
- [0010] 상기 단층 카본 나노튜브의 평균 섬유 길이가, 100 μ m 미만인 것이 바람직하다.
- [0011] 상기 단층 카본 나노튜브의 평균 외경이, 2.5nm 이하인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 단층 카본 나노튜브의 G/D비가, 2 이상인 것이 바람직하다.
- [0013] 상기 결착제는, 수분 함유량이 1000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0014] 상기 결착제는, 원소 분석에 의해 측정되는 탄소에 대한 불소의 원소비(F/C비)가 0.40 이상 3.00 이하인 것이 바람직하다.
- [0015] 상기 결착제는, 이차 전지용 결착제인 것이 바람직하다.
- [0016] 상기 이차 전지용 결착제는 리튬 이온 이차 전지용 결착제인 것이 바람직하다.
- [0017] 본 개시는, 상기 결착제와 전극 활물질을 함유하고, 액체 매체를 실질적으로 함유하지 않는 분말 형상인 전극 제작용 조성물이기도 하다.
- [0018] 상기 전극 활물질이 정극 활물질인 것이 바람직하다.
- [0019] 본 개시는, 상기 전극 제작용 조성물을 포함하는 전극 합제이기도 하다.
- [0020] 본 개시는, 상기 전극 합제를 사용한 전극이기도 하다.
- [0021] 상기 전극은, 피브릴 직경(중양값)이 20nm 이상인 섬유상 구조인 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 갖는 것이 바람직하다.
- [0022] 본 개시는, 상기 전극을 갖는 이차 전지이기도 하다.
- [0023] 상기 이차 전지는 리튬 이온 이차 전지인 것이 바람직하다.
- [0024] 본 개시는, 분산 용매로 물을 사용하여, PTFE 분산액과 단층 카본 나노튜브 분산액을 균일 혼합한 후에 건조시켜, 혼합 분말로 하는 결착제의 제조 방법이기도 하다.
- [0025] 상기 건조 방법이 분무 건조인 것이 바람직하다.
- [0026] 본 개시는, 상기 결착제를 사용하고, 전극 활물질 분말과 혼합하여, 액체 매체를 실질적으로 함유하지 않는 분말 형상인 전극 제작용 조성물을 조제하는 전극 제작용 조성물의 제조 방법이기도 하다.

발명의 효과

- [0027] 본 개시에 있어서는, 전지 성능을 향상시킬 수 있는 결착제를 제공할 수 있다.
- [0028] 또한, 본 개시에 있어서는, PTFE를 사용하는 전극에 있어서, 전극의 전기 저항값을 낮게 하고, 강도를 높일 수 있는 결착제를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하, 본 개시를 상세히 설명한다.
- [0030] 본 개시의 결착제는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지(PTFE)와 단층 카본 나노튜브를 함유하는 혼합 분말을 포함한다.
- [0031] 분말 상태의 PTFE에 전단 응력을 부여하면, 용이하게 피브릴화되는 것이 알려져 있다. 이와 같은 피브릴화되는 성질을 이용하여, PTFE를 결착제로서 사용할 수 있다. 즉, 피브릴화된 PTFE가 그 밖의 분말 성분 등에 얽혀들어서, 분말 성분을 결착시키고, 이것에 의해, PTFE는 분말 성분을 성형할 때의 바인더로서 작용할 수 있다.
- [0032] 종래의 이차 전지용 전극 합제에 있어서는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 등의 용매에 용해되는 수지를 결착

제로서 사용하여, 전극 합제 성분인 분말을 분산시킨 슬러리 등을 조제하고, 이를 함유하는 슬러리의 도포·건조에 의해, 전극 합제를 제작하는 방법이 일반적이었다. 또한, PTFE를 사용하는 경우에도, PTFE 디스퍼전을 사용하여 전극 합제를 제작하는 방법이 일반적이었다.

- [0033] 그러나, PVdF 슬러리가 PTFE 디스퍼전을 사용하면, 건조 공정이 필요하기 때문에 비용·시간이 든다. 또한, 용매 또는 물을 사용하기 때문에, 전극으로의 수분의 혼입이 예상되고, 전지 성능이 저하되어 버리는 경우가 있다. 또한, 종래 일반적으로 사용되어 온 바인더 수지인 PVdF를 용해시킬 수 있는 용매는, N-메틸피롤리돈 등의 특정한 용매에 한정된다. 이 때문에, 고가의 용제의 사용이 필요해져, 비용 상승의 원인이 되어 버린다.
- [0034] 본 개시의 결착제는, PTFE와 단층 카본 나노튜브를 함유하는 혼합 분말을 포함하고, 전극 합제 원료로서, PTFE 디스퍼전이 아니라 PTFE 분말을 사용함으로써, 전극 합제 중에 원료 유래의 수분이 적어, 수분의 혼재에 의한 문제를 발생시키는 경우가 없고, 이것에 의해, 수분과 활물질의 접촉이 줄어들어 전지 성능을 향상시킬 수 있다는 이점이 있다.
- [0035] 또한, 단층 카본 나노튜브를 사용함으로써 전극의 저저항화나 고강도화가 기대되지만, 건식 전극으로 하는 경우에, PTFE와 단층 카본 나노튜브를 각각 분말로서 혼합한 것만으로는, 단층 카본 나노튜브의 분산성이 그다지 좋지 않아, 균일하게 분산되지 않고 편재되게 되기 때문에, 저저항화나 고강도화의 효과가 얻어지지 않는 경우가 있다. 이 때문에, PTFE 및 단층 카본 나노튜브를, 액체 매체 중에서 균일하게 혼합하고 분말화함으로써 혼합 분말을 제조하고, 이를 전극 합제에 사용하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 개시는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브가 혼합된 분말인 결착제를 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0037] 이하에, 이와 같은 결착제, 및 결착제에 배합되는 성분에 대해 상세히 설명한다.
- [0038] (폴리테트라플루오로에틸렌 수지(PTFE))
- [0039] 본 개시에 있어서, 상기 PTFE로서는 특별히 한정되지는 않고, 호모 폴리머여도 되고, 피브릴화시킬 수 있는 공중합체여도 되지만, 호모 폴리머가 더 바람직하다.
- [0040] 공중합체의 경우, 코모노머인 불소 원자 함유 모노머로서는, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 플루오로알킬에틸렌, 퍼플루오로알킬에틸렌, 플루오로알킬·플루오로비닐에테르 등을 들 수 있다.
- [0041] 본 개시에 사용하는 PTFE는, 표준 비중이 2.11 내지 2.20인 것이 바람직하다. 표준 비중이 당해 범위 내의 것임으로써, 강도가 높은 전극 합제 시트를 제작할 수 있다는 점에서 이점을 갖는다. 상기 표준 비중의 하한은, 2.12 이상인 것이 더 바람직하다. 상기 표준 비중의 상한은, 2.19 이하인 것이 더 바람직하고, 2.18 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0042] 표준 비중 [SSG] 은, ASTM D-4895-89에 준거하여 시료를 제작하고, 얻어진 시료의 비중을 수지환법에 의해 측정한다.
- [0043] 본 개시에 사용하는 PTFE는, 코어 셸 구조를 갖고 있어도 된다. 코어 셸 구조를 갖는 PTFE로서는, 예를 들어 입자 중에 고분자량의 폴리테트라플루오로에틸렌 코어와, 더 저분자량의 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 변성 폴리테트라플루오로에틸렌의 셸을 포함하는 폴리테트라플루오로에틸렌을 들 수 있다. 이와 같은 폴리테트라플루오로에틸렌으로서, 예를 들어 일본 특허 공표 2005-527652호 공보에 기재된 폴리테트라플루오로에틸렌 등을 들 수 있다.
- [0044] 상술한 바와 같은 각 파라미터를 만족시키는 분말 형상의 PTFE는, 종래의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다. 예를 들어, 국제 공개 제2015-080291호나 국제 공개 제2012-086710호 등에 기재된 제조 방법을 따라 제조하면 된다.
- [0045] (도전 보조제)
- [0046] 본 개시의 결착제는, 도전 보조제로서 단층 카본 나노튜브를 함유한다. 단층 카본 나노튜브(SWCNT)는, 1차원 재료로서 알려진 특별한 종류의 탄소 재료이다. 단층 카본 나노튜브는 그래핀의 시트로 이루어지고, 1원자분의 두께의 벽을 갖는 중공의 관을 형성하도록 감겨 있다. 그와 같은 화학 구조 및 크기를 가짐으로써, 단층 카본 나노튜브는 우수한 기계적, 전기적, 열적 및 광학적 특성을 나타낸다.
- [0047] 본 개시의 결착제는, 단층 카본 나노튜브를 함유하는 점에서, 본 개시의 결착제를 사용하여 전극 합제를 조제함

으로써, 저저항의 전극 합제를 형성할 수 있다. 따라서, 종래의 전극 합제와 동일한 저항을 갖는 전극 합제를 형성하는 경우에는, 아세틸렌 블랙이나 다층 카본 나노튜브 등의 도전 보조제의 총량을 감소시켜 활물질량을 증가시킬 수 있으므로, 에너지 밀도가 높은 전기 화학 디바이스를 실현할 수 있다.

- [0048] 또한, 단층 카본 나노튜브를 함유하는 결합제를 사용하여 전극 합제를 조제함으로써, 전극의 고강도화를 도모할 수 있다.
- [0049] 단층 카본 나노튜브의 평균 외경은, 2.5nm 이하인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 1.0 내지 2.5nm이고, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 2.0nm이고, 특히 바람직하게는 1.2 내지 1.8nm이다. 단층 카본 나노튜브의 평균 외경은, 자외 가지 근적외 분광법(UV-Vis-NIR)에 의해 얻어진 단층 카본 나노튜브의 광흡수 스펙트럼, 라만 스펙트럼, 또는 투과형 전자 현미경(TEM) 화상으로부터 구할 수 있다.
- [0050] 단층 카본 나노튜브의 평균 섬유 길이는, 100 μ m 미만인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 0.1 내지 50 μ m이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 20 μ m이고, 특히 바람직하게는 1 내지 10 μ m이다. 단층 카본 나노튜브의 평균 섬유 길이는, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 단층 카본 나노튜브의 AFM상을 얻거나, 또는 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 단층 카본 나노튜브의 TEM 화상을 얻고, 각 단층 카본 나노튜브의 길이를 측정하여, 길이의 합계값을, 측정한 단층 카본 나노튜브의 개수로 나눔으로써 구할 수 있다.
- [0051] 단층 카본 나노튜브의 라만 분광 분석(파장 532nm)에 의해 측정되는 G/D비는, 2 이상인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 2 내지 250이고, 더욱 바람직하게는 5 내지 250이고, 특히 바람직하게는 10 내지 220이고, 가장 바람직하게는 40 내지 180이다. G/D비란, 단층 카본 나노튜브의 라만 스펙트럼의 G 밴드와 D 밴드의 강도비(G/D)이다. 단층 카본 나노튜브의 G/D비가 높을수록, 단층 카본 나노튜브의 결정성이 높아, 불순물 카본이나 결함이 있는 카본 나노튜브가 적은 것을 의미한다.
- [0052] 상기 도전 보조제와 폴리테트라플루오로에틸렌 수지를 혼합시킬 때, 필요에 따라 첨가되는 재료로서는, 도전제, 분산제, 증점제 등을 들 수 있다. 예를 들어, 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)나 메틸셀룰로오스(MC) 등의 셀룰로오스류를 적합하게 사용할 수 있다.
- [0053] 이들 도전 보조제 및 PTFE 이외의 성분을 사용하는 경우, 이와 같은 성분의 배합량은, 결합제 전량에 대해, 5.0 질량% 이하의 비율인 것이 바람직하다. 상기 그 밖의 성분을, 5.0질량%를 초과하여 배합하면, 본 발명의 목적을 충분히 달성하지 못하는 경우가 있다.
- [0054] (결착제)
- [0055] 본 개시의 결합제는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브를 함유하는 혼합 분말을 포함한다.
- [0056] 상기 혼합 분말은, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브가 균일 혼합된 조성물이 분말 형상으로 된 것이 특히 적합하다. 또한, 「균일 혼합」이라고 기재하고 있지만, 분말 입자에 있어서, 실질적으로 편차가 적은 상태에서 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브가 혼재되어 있으면 된다.
- [0057] 또한, 상기 혼합 분말로서, PTFE와 단층 카본 나노튜브를 각각 분말로서 혼합한 것을 사용하도록 해도 된다.
- [0058] 상기 결합제는, PTFE 및 단층 카본 나노튜브를 중량비로, 99.9:0.1 내지 50:50의 비율로 함유하는 것이 바람직하다. 상기 혼합 비율에 있어서, 바람직하게는 99.5:0.5 내지 80:20이고, 더 바람직하게는 99:1 내지 90:10이다.
- [0059] 상기 결합제의 제조 방법은 특별히 한정되지는 않고, 임의의 방법으로 제조할 수 있지만, 그 중에서도, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브를 액체 매체의 존재 하에서 혼합시키는 공정(A)을 갖는 제조 방법에 의해 제조된 것이 바람직하다. 이 경우, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지의 액체 분산체 중에 분말인 단층 카본 나노튜브를 첨가하여 혼합하는 방법, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지의 액체 분산체와 단층 카본 나노튜브의 액체 분산체를 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0060] 상기 공정(A)에 있어서는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지, 단층 카본 나노튜브 및 액체 매체를 필수로 하는 분산체를 사용한다. 이와 같은 분산체는, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브의 합계량이, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지, 단층 카본 나노튜브 및 액체 매체의 합계량에 대해, 1 내지 60중량%인 것이 바람직하다. 상기 하한은, 2중량%인 것이 더 바람직하고, 3중량%인 것이 더욱 바람직하다. 상기 상한은, 50중량%인 것이 더 바람직하고, 30중량%인 것이 더욱 바람직하다.
- [0061] 액체 매체 중에서 이들을 혼합함으로써, 높은 균일성으로 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브

를 혼합할 수 있는 점에서 바람직하다. 이와 같은 혼합에 있어서의 액체 매체는, 물인 것이 바람직하다.

- [0062] 이 경우, 원료로서 사용하는 PTFE는, 유화 중합에 의해 얻어진 수분산체를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0063] 특히, 분산 용매로 물을 사용하여, PTFE 분산액과 단층 카본 나노튜브 분산액을 균일 혼합한 후에 건조시켜, 혼합 분말로 하는 결착체의 제조 방법이 적합하다.
- [0064] 상기 결착체의 원료로서 사용되는 상기 PTFE는, 더 고강도이고 또한 균질성이 우수한 전극 합제 시트가 얻어지는 점에서, 평균 1차 입자경이 150nm 이상인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 180nm 이상이고, 더욱 바람직하게는 210nm 이상이고, 특히 바람직하게는 220nm 이상이다.
- [0065] PTFE의 평균 1차 입자경이 클수록, 그 분말을 사용하여 압출 성형을 할 때에, 압출 압력의 상승을 억제할 수 있고, 성형성도 우수하다. 상한은 특별히 한정되지는 않지만 500nm여도 된다. 중합 공정에 있어서의 생산성의 관점에서는, 상한은 350nm인 것이 바람직하다.
- [0066] 상기 평균 1차 입자경은, 중합에 의해 얻어진 PTFE의 수성 분산액을 사용하여, 폴리머 농도를 0.22질량%로 조정된 수성 분산액의 단위 길이에 대한 550nm의 투사광의 투과율과, 투과형 전자 현미경 사진에 있어서의 정방향경을 측정하여 결정된 평균 1차 입자경과의 검량선을 작성하고, 측정 대상인 수성 분산액에 대해, 상기 투과율을 측정하여, 상기 검량선을 바탕으로 결정할 수 있다.
- [0067] 상기 공정(A)에 의해 액체 매체 중에서 혼합한 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브의 혼합물은, 이어서, 분무 건조에 의해 건조함으로써(공정(B)), 액체 매체를 제거한 것이 바람직하다. 분무 건조는, 액체 및 고체의 혼합물을 기체 중에 분무하여 급속하게 건조시켜, 건조 분말을 제조하는 방법이다. 이것에 의해, PTFE와 단층 카본 나노튜브가 균일하게 혼합한 분말 상태의 결착체를 얻을 수 있다. 분무 건조는, 일반적으로 널리 알려진 방법이고, 공지된 임의의 장치에 의해, 일반적인 방법으로 행할 수 있다. 상기 공정(B)은, 공지된 일반적인 장치를 이용한 일반적인 방법으로 행할 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 공정(A)에 의해 액체 매체 중에서 혼합한 폴리테트라플루오로에틸렌 수지와 단층 카본 나노튜브의 혼합물은, 여과에 의해, 액체 매체를 제거한 후, 여과물을 건조함으로써, 혼합 분말을 얻도록 해도 된다. 여과·건조는, 일반적으로 널리 알려진 방법이고, 공지된 임의의 장치에 의해, 일반적인 방법으로 행할 수 있다.
- [0069] 본 개시의 결착체는, 수분 함유량이 1000ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0070] 수분 함유량이 1000ppm 이하임으로써, 초기 특성으로서 가스 발생이 적은 이차 전지를 제작할 수 있다는 점에서 바람직하다.
- [0071] 상기 수분 함유량은, 500ppm 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0072] [함유 수분량 측정]
- [0073] 분말의 PTFE의 수분량은, 보트 타입 수분 기화 장치를 갖는 칼 피셔 수분계(ADP-511/MKC-510N 교토 덴시 고교(주)제)를 사용하여, 수분 기화 장치에서 210℃로 가열하여, 기화시킨 수분을 측정하였다. 캐리어 가스로서, 질소 가스를 유량 200mL/min으로 흐르게 하고, 측정 시간을 30min으로 하였다. 또한, 칼 피셔 시약으로서 캄아쿠아를 사용하였다. 샘플량은 1.5g으로 하였다.
- [0074] [탄소에 대한 불소의 원소비(F/C비)]
- [0075] 본 개시의 결착체는, 탄소에 대한 불소의 원소비(F/C비)가 0.40 이상 3.00 이하인 것이 바람직하고, 0.50 이상 2.50 이하인 것이 더 바람직하다. 이와 같은 범위 내에 있음으로써, 강도가 높고, 전극 저항이 낮은 전극을 제조할 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 원소 분석은 통상의 일반적인 방법으로 측정된 값이다. 구체적으로는 F/C비는, 예를 들어 MICRO CORDER JM10(J Science Lab사제)을 사용하여, 샘플량은 2mg, 연소로 950℃, 환원로 550℃, 헬륨 유량 200mL/min, 산소 유량 15 내지 25mL/min의 조건에서 CHN 동시 측정을 행하고, 4회 측정값의 평균값으로부터 구할 수 있다.
- [0076] $F/C비 = \frac{\text{평균}F(wt\%)}{\text{평균}C(wt\%)}$
- [0077] (전극 제작용 조성물)
- [0078] 전극 제작용 조성물은, 전극 합제에 있어서 필수로 여겨지는 성분을 모두 함유한 조성물을 의미한다. 즉, 상술한 결착체에 대해, 전극 활물질 등의 그 밖의 전극 합제 성분을 혼합한 상태의 조성물을 의미한다. 본 개시에 있어서는, 상술한 결착체 및 전극 활물질을 함유하고, 실질적으로 액체 매체의 사용량을 저감시키거나 전혀 사

용하지 않고, 또한, 슬러리를 조제하지 않고, 분체인 전극 제작용 조성물에 대해, 후술하는 바와 같이, 전단 응력을 부여함으로써 전극 합제 또는 전극 합제 시트를 제조하는 방법이 바람직하다.

- [0079] 상기 전극 제작용 조성물은, 실질적으로 액체 매체를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 이와 같이, 본 개시의 전극 제작용 조성물은, 제조에 있어서 용매를 사용하지 않는다는 이점을 갖는다.
- [0080] 또한, 전극 활물질을, 사전에 PTFE와 단층 카본 나노튜브와 균일하게 혼합하고 분말상으로 하고자 하면, 단층 카본 나노튜브의 분산성이 나빠, 균일하게 분산되지 않고 편재되게 되기 때문에, 저저항화나 고강도화의 효과가 얻어지지 않는다는 문제를 발생시키는 경우가 있다. 이 때문에, 본 개시에 있어서는, 전극 활물질을 함유하지 않고, 폴리테트라플루오로에틸렌 수지 및 단층 카본 나노튜브가 균일 혼합된 조성물이 분말 형상으로 된 혼합 분말을 결합제로 함으로써, 특히 양호한 결과를 얻을 수 있다.
- [0081] (전극 활물질)
- [0082] 상기 전극 활물질 중, 정극 활물질로서는, 전기 화학적으로 알칼리 금속 이온을 흡장·방출 가능한 것이면 특별히 제한되지는 않지만, 예를 들어 알칼리 금속과 적어도 1종의 전이 금속을 함유하는 물질이 바람직하다. 구체 예로서는, 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물, 알칼리 금속 함유 전이 금속 인산 화합물, 도전성 고분자 등을 들 수 있다.
- [0083] 그 중에서도, 정극 활물질로서는, 특히 고전압을 창출하는 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물이 바람직하다. 상기 알칼리 금속 이온으로서, 리튬 이온, 나트륨 이온, 칼륨 이온 등을 들 수 있다. 바람직한 양태에 있어서, 알칼리 금속 이온은, 리튬 이온일 수 있다. 즉, 이 양태에 있어서, 알칼리 금속 이온 이차 전지는, 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0084] 상기 알칼리 금속 함유 전이 금속 복합 산화물로서는, 예를 들어
- [0085] 식: $M_aMn_{2-b}M^1_bO_4$
- [0086] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고; $0.9 \leq a$; $0 \leq b \leq 1.5$; M^1 은 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)로 표시되는 알칼리 금속·망간 스피넬 복합 산화물,
- [0087] 식: $MNi_{1-c}M^2_cO_2$
- [0088] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고; $0 \leq c \leq 0.5$; M^2 는 Fe, Co, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)로 표시되는 알칼리 금속·니켈 복합 산화물, 또는,
- [0089] 식: $MCo_{1-d}M^3_dO_2$
- [0090] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고; $0 \leq d \leq 0.5$; M^3 은 Fe, Ni, Mn, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속)로 표시되는 알칼리 금속·코발트 복합 산화물을 들 수 있다. 상기에 있어서, M은, 바람직하게는 Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 금속이고, 더 바람직하게는 Li 또는 Na이고, 더욱 바람직하게는 Li이다.
- [0091] 그 중에서도, 에너지 밀도가 높고, 고출력의 이차 전지를 제공할 수 있는 점에서, $MCoO_2$, $MMnO_2$, $MNiO_2$, MMn_2O_4 , $MNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$, 또는 $MNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2$ 등이 바람직하고, 하기 일반식 (3)으로 표시되는 화합물인 것이 바람직하다.
- [0092] $MNi_hCo_iMn_jM^5_kO_2$ (3)
- [0093] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고, M^5 는 Fe, Cu, Zn, Al, Sn, Cr, V, Ti, Mg, Ca, Sr, B, Ga, In, Si 및 Ge로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, $(h+i+j+k)=1.0$, $0 \leq h \leq 1.0$, $0 \leq i \leq 1.0$, $0 \leq j \leq 1.5$, $0 \leq k \leq 0.2$ 임)

- [0094] 상기 알칼리 금속 함유 전이 금속 인산 화합물로서는, 예를 들어 하기 식 (4)
- [0095] $M_e M_f^d (PO_4)_g$ (4)
- [0096] (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고, M^d 는 V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 나타내고, $0.5 \leq e \leq 3$, $1 \leq f \leq 2$, $1 \leq g \leq 3$)로 표시되는 화합물을 들 수 있다. 상기에 있어서, M은, 바람직하게는 Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 1종의 금속이고, 더 바람직하게는 Li 또는 Na이고, 더욱 바람직하게는 Li이다.
- [0097] 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물의 전이 금속으로서, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등이 바람직하고, 구체 예로서는, 예를 들어 $LiFePO_4$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$, $LiFeP_2O_7$ 등의 인산철류, $LiCoPO_4$ 등의 인산코발트류, 이들 리튬 전이 금속 인산 화합물의 주체가 되는 전이 금속 원자의 일부를 Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Li, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga, Zr, Nb, Si 등의 다른 원소로 치환한 것 등을 들 수 있다.
- [0098] 상기 리튬 함유 전이 금속 인산 화합물로서는, 올리빈형 구조를 갖는 것이 바람직하다.
- [0099] 그 밖의 정극 활물질로서는, $MFePO_4$, $MNi_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $M_{1.2}Fe_{0.4}Mn_{0.4}O_2$, $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$, MV_3O_6 , M_2MnO_3 (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속임) 등을 들 수 있다. 특히, M_2MnO_3 , $MNi_{0.5}Mn_{1.5}O_2$ 등의 정극 활물질은, 4.4V를 초과하는 전압이나, 4.6V 이상의 전압에서 이차 전지를 작동시킨 경우에도, 결정 구조가 붕괴되지 않는 점에서 바람직하다. 따라서, 상기에 예시한 정극 활물질을 포함하는 정극재를 사용한 이차 전지 등의 전기 화학 디바이스는, 고온에서 보관한 경우에도, 잔존 용량이 저하되기 어렵고, 저장 증가율도 변화하기 어려운 데다, 고전압에서 작동시키더라도 전지 성능이 열화되지 않는 점에서, 바람직하다.
- [0100] 그 밖의 정극 활물질로서, M_2MnO_3 과 MM^6O_2 (식 중, M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고, M^6 은, Co, Ni, Mn, Fe 등의 전이 금속)의 고용체 재료 등도 들 수 있다.
- [0101] 상기 고용체 재료로서는, 예를 들어 일반식 $M_x[Mn_{(1-y)}M^7]O_2$ 로 표시되는 알칼리 금속 망간 산화물이다. 여기서 식 중의 M은, Li, Na 및 K로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 금속이고, M^7 은, M 및 Mn 이외의 적어도 1종의 금속 원소를 포함하고, 예를 들어 Co, Ni, Fe, Ti, Mo, W, Cr, Zr 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함하고 있다. 또한, 식 중의 x, y, z의 값은, $1 < x < 2$, $0 \leq y < 1$, $1.5 < z < 3$ 의 범위이다. 그 중에서도, $Li_{1.2}Mn_{0.5}Co_{0.14}Ni_{0.14}O_2$ 와 같은 Li_2MnO_3 을 베이스로 $LiNiO_2$ 나 $LiCoO_2$ 를 고용시킨 망간 함유 고용체 재료는, 고에너지 밀도를 갖는 알칼리 금속 이온 이차 전지를 제공할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0102] 또한, 정극 활물질에 인산 리튬을 포함시키면, 연속 충전 특성이 향상되므로 바람직하다. 인산 리튬의 사용에 제한은 없지만, 상기 정극 활물질과 인산 리튬을 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 사용할 인산 리튬의 양은 상기 정극 활물질과 인산 리튬의 합계에 대해, 하한이, 바람직하게는 0.1질량% 이상, 더 바람직하게는 0.3질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이상이고, 상한이, 바람직하게는 10질량% 이하, 더 바람직하게는 8질량% 이하, 더욱 바람직하게는 5질량% 이하이다.
- [0103] 상기 도전성 고분자로서는, p-도핑형의 도전성 고분자나 n-도핑형의 도전성 고분자를 들 수 있다. 도전성 고분자로서는, 폴리아세틸렌계, 폴리페닐렌계, 복소환 폴리머, 이온성 폴리머, 래더 및 네트워크상 폴리머 등을 들 수 있다.
- [0104] 또한, 상기 정극 활물질의 표면에, 이와는 다른 조성의 물질이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로서는 산화알루미늄, 산화규소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.
- [0105] 이들 표면 부착 물질은, 예를 들어 용매에 용해 또는 현탁시켜 해당 정극 활물질에 함침시키거나, 또는 첨가한 후, 건조하는 방법, 표면 부착 물질 전구체를 용매에 용해 또는 현탁시켜 해당 정극 활물질에 함침시키거나, 또는 첨가한 후, 가열 등에 의해 반응시키는 방법, 정극 활물질 전구체에 첨가하고 동시에 소성하는 방법 등에 의해 정극 활물질 표면에 부착시킬 수 있다. 또한, 탄소를 부착시키는 경우에는, 탄소질을, 예를 들어 활성탄 등의 형태로 나중에 기계적으로 부착시키는 방법도 사용할 수도 있다.

- [0106] 표면 부착 물질의 양으로서는, 상기 정극 활물질에 대해 질량으로, 하한으로서 바람직하게는 0.1ppm 이상, 더 바람직하게는 1ppm 이상, 더욱 바람직하게는 10ppm 이상, 상한으로서, 바람직하게는 20% 이하, 더 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하로 사용된다. 표면 부착 물질에 의해, 정극 활물질 표면에서의 전해액의 산화 반응을 억제할 수 있어, 전지 수명을 향상시킬 수 있다. 그 부착량이 지나치게 적은 경우, 그 효과는 충분히 발현되지 않고, 지나치게 많은 경우에는, 리튬 이온의 출입을 저해하기 때문에 저항이 증가하는 경우가 있다.
- [0107] 정극 활물질의 입자의 형상은, 종래 사용되는 괴상, 다면체상, 구상, 타원구상, 판상, 침상, 주상 등을 들 수 있다. 또한, 1차 입자가 응집하여, 2차 입자를 형성하고 있어도 된다.
- [0108] 정극 활물질의 탭 밀도는, 바람직하게는 0.5g/cm² 이상, 더 바람직하게는 0.8g/cm² 이상, 더욱 바람직하게는 1.0g/cm² 이상이다. 해당 정극 활물질의 탭 밀도가 상기 하한을 하회하면, 정극 활물질층 형성 시에, 필요한 도전재나 결합제의 필요량이 증가하여, 정극 활물질층에 대한 정극 활물질의 충전율이 제약되어, 전지 용량이 제약되는 경우가 있다. 탭 밀도가 높은 복합 산화물 분말을 사용함으로써, 고밀도의 정극 활물질층을 형성할 수 있다. 탭 밀도는 일반적으로 클수록 바람직하고, 특별히 상한은 없지만, 지나치게 크면, 정극 활물질층 내에 있어서의 전해액을 매체로 한 리튬 이온의 확산이 율속으로 되어, 부하 특성이 저하되기 쉬워지는 경우가 있기 때문에, 상한은, 바람직하게는 4.0g/cm² 이하, 더 바람직하게는 3.7g/cm² 이하, 더욱 바람직하게는 3.5g/cm² 이하이다.
- [0109] 또한, 본 개시에서는, 탭 밀도는, 정극 활물질 분말 5 내지 10g을 10ml의 유리제 메스 실린더에 넣고, 스트로크 약 20mm로 200회 탭한 때의 분말 충전 밀도(탭 밀도) g/cm²로서 구한다.
- [0110] 정극 활물질의 입자 메디안 직경 d50(1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는 2차 입자경)은 바람직하게는 0.3 μ m 이상, 더 바람직하게는 0.5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.8 μ m 이상, 가장 바람직하게는 1.0 μ m 이상이고, 또한, 바람직하게는 30 μ m 이하, 더 바람직하게는 27 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 25 μ m 이하, 가장 바람직하게는 22 μ m 이하이다. 상기 하한을 하회하면, 고탭 밀도품이 얻어지지 않게 되는 경우가 있고, 상한을 초과하면 입자 내의 리튬의 확산에 시간이 걸리기 때문에, 전지 성능의 저하를 초래하는 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다. 여기서, 다른 메디안 직경 d50을 갖는 상기 정극 활물질을 2종류 이상 혼합함으로써, 정극 제작 시의 충전성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0111] 또한, 본 개시에서는, 메디안 직경 d50은, 공지된 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된다. 입도 분포계로서 HORIBA사제 LA-920을 사용하는 경우, 측정 시에 사용할 분산매로서, 0.1질량% 헥사메타인산나트륨 수용액을 사용하여, 5분간의 초음파 분산 후에 측정 굴절률 1.24를 설정하여 측정된다.
- [0112] 1차 입자가 응집하여 2차 입자를 형성하고 있는 경우에는, 상기 정극 활물질의 평균 1차 입자경으로서는, 바람직하게는 0.05 μ m 이상, 더 바람직하게는 0.1 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 0.2 μ m 이상이고, 상한은, 바람직하게는 5 μ m 이하, 더 바람직하게는 4 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 3 μ m 이하, 가장 바람직하게는 2 μ m 이하이다. 상기 상한을 초과하면, 구상의 2차 입자를 형성하기 어려워, 분말 충전성에 악영향을 미치거나, 비표면적이 크게 저하되거나 하기 때문에, 출력 특성 등의 전지 성능이 저하될 가능성이 높아지는 경우가 있다. 반대로, 상기 하한을 하회하면, 통상, 결정이 미발달이기 때문에 충방전의 가역성이 떨어지는 등의 문제를 발생시키는 경우가 있다.
- [0113] 또한, 본 개시에서는, 평균 1차 입자경은, 주사 전자 현미경(SEM)을 사용한 관찰에 의해 측정된다. 구체적으로는, 10000배의 배율의 사진에서, 수평 방향의 직선에 대한 1차 입자의 좌우의 경계선에 의한 절편의 최장의 값을, 임의의 50개의 1차 입자에 대해 구하고, 평균값을 취함으로써 구해진다.
- [0114] 정극 활물질의 BET 비표면적은, 바람직하게는 0.1m²/g 이상, 더 바람직하게는 0.2m²/g 이상, 더욱 바람직하게는 0.3m²/g 이상이고, 상한은 바람직하게는 50m²/g 이하, 더 바람직하게는 40m²/g 이하, 더욱 바람직하게는 30m²/g 이하이다. BET 비표면적이 이 범위보다도 작으면 전지 성능이 저하되기 쉽고, 크면 탭 밀도가 높아지기 어려워지는 문제를 발생시키는 경우가 있다.
- [0115] 또한, 본 개시에서는, BET 비표면적은, 표면적계(예를 들어, 오투라 리켄사제 전자동 표면적 측정 장치)를 사용하여, 시료에 대해 질소 유통 하 150℃에서 30분간, 예비 건조를 행한 후, 대기압에 대한 질소의 상대압의 값이 0.3으로 되도록 정확히 조정된 질소 헬륨 혼합 가스를 사용하여, 가스 유통법에 의한 질소 흡착 BET1점법에 의해 측정된 값으로 정의된다.

- [0116] 본 개시의 이차 전지가, 하이브리드 자동차용이나 분산 전원용의 대형 리튬 이온 이차 전지로서 사용되는 경우, 고출력이 요구되기 때문에, 상기 정극 활물질의 입자는 2차 입자가 주체로 되는 것이 바람직하다.
- [0117] 상기 정극 활물질의 입자는, 2차 입자의 평균 입자경이 40 μm 이하이고, 또한, 평균 1차 입자경이 1 μm 이하인 미립자를, 0.5 내지 7.0체적% 포함하는 것인 것이 바람직하다. 평균 1차 입자경이 1 μm 이하인 미립자를 함유시킴으로써, 전해액과의 접촉 면적이 커져, 전극 합제와 전해액 사이에서의 리튬 이온의 확산을 더 빠르게 할 수 있고, 그 결과, 전지의 출력 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0118] 정극 활물질의 제조법으로서, 무기 화합물의 제조법으로서 일반적인 방법이 사용된다. 특히 구상 내지 타원 구상의 활물질을 제작하는 데에는 다양한 방법을 생각할 수 있지만, 예를 들어 전이 금속의 원료 물질을 물 등의 용매 중에 용해 내지 분쇄 분산하고, 교반을 하면서 pH를 조절하여 구상의 전구체를 제작 회수하고, 이를 필요에 따라 건조한 후, LiOH, Li₂CO₃, LiNO₃ 등의 Li원을 첨가하고 고온에서 소성하여 활물질을 얻는 방법 등을 들 수 있다.
- [0119] 정극의 제조를 위해, 상기 정극 활물질을 단독으로 사용해도 되고, 다른 조성의 2종 이상을, 임의의 조합 또는 비율로 병용해도 된다. 이 경우의 바람직한 조합으로서는, LiCoO₂와 LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ 등의 3원계의 조합, LiCoO₂와 LiMn₂O₄ 또는 이 Mn의 일부를 다른 전이 금속 등으로 치환한 것의 조합, 혹은, LiFePO₄와 LiCoO₂ 또는 이 Co의 일부를 다른 전이 금속 등으로 치환한 것의 조합 등을 들 수 있다.
- [0120] 상기 정극 활물질의 함유량은, 전지 용량이 높은 점에서, 정극 합제 중 50 내지 99.5질량%가 바람직하고, 80 내지 99질량%가 더 바람직하다.
- [0121] 또한, 정극 활물질의 함유량은, 바람직하게는 80질량% 이상, 더 바람직하게는 82질량% 이상, 특히 바람직하게는 84질량% 이상이다. 또한 상한은, 바람직하게는 99질량% 이하, 더 바람직하게는 98질량% 이하이다. 정극 합제층 중의 정극 활물질의 함유량이 낮으면 전기 용량이 불충분해지는 경우가 있다. 반대로 함유량이 지나치게 높으면 정극의 강도가 부족한 경우가 있다.
- [0122] 부극 활물질로서는 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어 리튬 금속, 인조 흑연, 흑연 탄소 섬유, 수지 소성 탄소, 열분해 기상 성장 탄소, 코크스, 메소카본 마이크로비드(MCMB), 푸르푸릴알코올 수지 소성 탄소, 폴리아센, 피치계 탄소 섬유, 기상 성장 탄소 섬유, 천연 흑연, 및 난흑연화성 탄소 등의 탄소질 재료를 포함하는 것, 규소 및 규소 합금 등의 실리콘 함유 화합물, Li₄Ti₅O₁₂ 등에서 선택되는 어느 것, 또는 2종류 이상의 혼합물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 탄소질 재료를 적어도 일부에 포함하는 것이나, 실리콘 함유 화합물을 특히 적합하게 사용할 수 있다.
- [0123] 본 개시에 있어서 사용하는 부극 활물질은, 규소를 구성 원소에 포함하는 것이 적합하다. 규소를 구성 원소에 포함하는 것으로 함으로써, 고용량의 전지를 제작할 수 있다.
- [0124] 규소를 포함하는 재료로서는, 규소 입자, 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 구조를 갖는 입자, 일반식 SiO_x(0.5≤x≤1.6)로 표시되는 산화규소 입자, 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 이들을 사용함으로써, 더 컷회 충방전 효율이 높고, 고용량이고 또한 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 이차 전지용 부극 합제가 얻어진다.
- [0125] 본 개시에 있어서의 산화규소란, 비정질의 규소 산화물의 총칭이고, 불균화 전의 산화규소는, 일반식 SiO_x(0.5≤x≤1.6)로 표시된다. x는 0.8≤x<1.6이 바람직하고, 0.8≤x<1.3이 더 바람직하다. 이 산화규소는, 예를 들어 이산화규소와 금속 규소의 혼합물을 가열하여 생성한 일산화규소 가스를 냉각·석출하여 얻을 수 있다.
- [0126] 규소의 미립자가 규소계 화합물에 분산된 구조를 갖는 입자는, 예를 들어 규소의 미립자를 규소계 화합물과 혼합한 것을 소성하는 방법이나, 일반식 SiO_x로 표시되는 불균화 전의 산화규소 입자를, 아르곤 등 불활성의 비산화성 분위기 중, 400℃ 이상, 적합하게는 800 내지 1,100℃의 온도에서 열처리하여, 불균화 반응을 행함으로써 얻을 수 있다. 특히 후자의 방법으로 얻은 재료는, 규소의 미결정이 균일하게 분산되기 때문에 적합하다. 상기와 같은 불균화 반응에 의해, 규소 나노 입자의 사이즈를 1 내지 100nm로 할 수 있다. 또한, 규소 나노 입자가 산화규소 중에 분산된 구조를 갖는 입자 중의 산화규소에 대해서는, 이산화규소인 것이 바람직하다. 또한, 투과 전자 현미경에 의해 실리콘의 나노 입자(결정)가 무정형의 산화규소에 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0127] 규소를 포함하는 입자의 물성은, 목적으로 하는 복합 입자에 따라 적절히 선정할 수 있다. 예를 들어, 평균 입경은 0.1 내지 50 μm 가 바람직하고, 하한은 0.2 μm 이상이 더 바람직하고, 0.5 μm 이상이 더욱 바람직하다. 상한

은 30 μ m 이하가 더 바람직하고, 20 μ m 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 본 개시에 있어서의 평균 입경이란, 레이저 회절법에 의한 입도 분포 측정에 있어서의 중량 평균 입경으로 표시하는 것이다.

- [0128] 규소를 포함하는 입자의 BET 비표면적은, 0.5 내지 100m²/g이 바람직하고, 1 내지 20m²/g이 더 바람직하다. BET 비표면적이 0.5m²/g 이상이면, 전극에 도포한 때의 접착성이 저하되어 전지 특성이 저하될 우려가 없다. 또한 100m²/g 이하이면, 입자 표면의 이산화규소의 비율이 커져, 리튬 이온 이차 전지용 부극재로서 사용한 때에 전지 용량이 저하될 우려가 없다.
- [0129] 상기 규소를 포함하는 입자를 탄소 피복함으로써 도전성을 부여하여, 전지 특성의 향상이 보여진다. 도전성을 부여하기 위한 방법으로서, 흑연 등의 도전성이 있는 입자와 혼합하는 방법, 상기 규소를 포함하는 입자의 표면을 탄소 피막으로 피복하는 방법, 및 그 양쪽을 조합하는 방법 등을 들 수 있다. 탄소 피막으로 피복하는 방법이 바람직하고, 피복하는 방법으로서 화학 증착(CVD)하는 방법이 더 바람직하다.
- [0130] 상기 부극 활물질의 함유량은, 얻어지는 전극 합제의 용량을 증가시키기 위해, 전극 합제 중 40질량% 이상 바람직하고, 더 바람직하게는 50질량% 이상, 특히 바람직하게는 60질량% 이상이다. 또한 상한은, 바람직하게는 99질량% 이하, 더 바람직하게는 98질량% 이하이다.
- [0131] (그 밖의 성분)
- [0132] 상기 전극 제작용 조성물은, 또한, 열가소성 수지를 포함하고 있어도 된다. 열가소성 수지로서는, 불화비닐리덴이나, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리스티렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌옥사이드 등을 들 수 있다. 1종을 단독으로 사용해도, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0133] 전극 활물질에 대한 열가소성 수지의 비율은, 통상 0.01질량% 이상, 바람직하게는 0.05질량% 이상, 더 바람직하게는 0.10질량% 이상이고, 또한 통상 3.0질량% 이하, 바람직하게는 2.5질량% 이하, 더 바람직하게는 2.0질량% 이하의 범위이다. 열가소성 수지를 첨가함으로써, 전극의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 이 범위를 상회하면, 전극 합제에서 차지하는 전극 활물질의 비율이 저하되어, 전지의 용량이 저하되는 문제나 활물질 간의 저항이 증대되는 문제가 발생하는 경우가 있다.
- [0134] 상기 전극 제작용 조성물은, 또한, 도전 보조제를 포함하고 있어도 된다. 상기 도전 보조제로서는, 공지된 도전재를 임의로 사용할 수 있다. 구체예로서는, 구리, 니켈 등의 금속 재료, 천연 흑연, 인조 흑연 등의 흑연(그래파이트), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙, 니들 코크스, 카본 나노튜브, 풀러렌, VGCF 등의 무정형 탄소 등의 탄소 재료 등을 들 수 있다. 특히 아세틸렌 블랙이 바람직하다. 또한, 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다. 시판 중인 카본 블랙로서는, 예를 들어 도카 블랙 #4300, #4400, #4500, #5500 등(도카이 카본 사제, 퍼니스 블랙), 프린텍스 L 등(테구사사제, 퍼니스 블랙), Raven 7000, 5750, 5250, 5000 ULTRA III, 5000 ULTRA 등, Conductex SC ULTRA, Conductex 975 ULTRA 등, PUER BLACK 100, 115, 205 등(컬럼비안사제, 퍼니스 블랙), #2350, #2400B, #2600B, #30050B, #3030B, #3230B, #3350B, #3400B, #5400B 등(미쓰비시 가가쿠사제, 퍼니스 블랙), MONARCH 1400, 1300, 900, Vulcan XC-72R, Black Pearls 2000, LITX-50, LITX-200 등(캐봇사제, 퍼니스 블랙), Ensaco 250G, Ensaco 260G, Ensaco 350G, Super-P Li(IMERYS사제), 케첸 블랙 EC-300J, EC-600JD(아크조사제), 덴카 블랙 HS-100, Li-100, FX-35(덴카 가부시키키가이샤 제조, 아세틸렌 블랙) 등을 들 수 있다. 시판 중인 VGCF로서는 VGCF-H(쇼와 덴코사제) 등을 들 수 있다. 시판 중인 카본 나노튜브로서는, FT7000(CNano사제) 등을 들 수 있다.
- [0135] 전극 시트를 제조할 때, 또한, 도전 보조제를 추가 혼합하여 사용하는 것이더라도 지장 없다.
- [0136] 또한, 본 개시의 목적을 달성하는 범위에서, 상기 단층 카본 나노튜브를 포함하도록 해도 된다.
- [0137] 또한, 이들은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0138] 본 개시의 전극 제작용 조성물은, 예를 들어 상기 분말상의 결합제와 전극 활물질 분말과 필요에 따라 도전 보조제로부터, 액체 매체를 실질적으로 함유하지 않는 분말 형상인 전극 제작용 조성물을 조제하는 공정(1)에 의해 얻어진다. 이와 같이, 전극 활물질 분산액을 사용하지 않고, 전극 제작용 조성물을 조제하는 것이 바람직하다.
- [0139] (전극의 제조 방법)
- [0140] 본 개시의 전극의 제조 방법은, 상술한 각 성분을 혼합하여 얻어진 전극 제작용 조성물을 사용하여, 이를 시트

화하는 것인 것이 바람직하다. 시트화에 있어서는, 건조 공정을 생략할 수 있기 때문에, 액체 매체의 사용량을 저감시키거나 전혀 사용하지 않고서, 슬러리를 조제하지 않고 분체인 전극 제작용 조성물에 대해 전단 응력을 부여함으로써 행하는 방법이 바람직하다. 또한, 장치의 부하를 경감하기 위해, 윤활제로서 용제를 소량 첨가해도 된다. 용제는 유기 용제가 바람직하고, 함유 용제량으로서는, 전극 제작용 조성물에 대해 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 더 바람직하고, 3질량% 이하가 더욱 바람직하다.

- [0141] 분말 상태의 PTFE에 전단력을 부여하면, 용이하게 피브릴화되는 것이 알려져 있다. 이와 같은 피브릴화되는 성질을 이용하여, PTFE를 결합제로서 사용할 수 있다. 즉, 피브릴화된 PTFE가 그 밖의 분체 성분 등에 들러붙음으로써, 분체 성분을 결합시키고, 이것에 의해, PTFE는 분체 성분을 성형할 때의 바인더로서 작용할 수 있다.
- [0142] 또한, 피브릴화된 PTFE를 결합제로서 사용하는 경우에도, 피브릴화가 충분하지 않으면, 전극 합제로서 사용할 때에 양호한 성능을 발휘할 수는 없다. 바람직하게는, 피브릴 직경(중앙값)(이하, 간단히 「피브릴 직경」이라고 기재함)이 20nm 이상인 섬유상 구조를 갖는, 미세한 피브릴화 가공을 행함으로써, 피브릴화된 PTFE가 전극 합제용의 결합제로서 양호한 성능을 발휘할 수 있는 것이다.
- [0143] 상기 전극 제작용 조성물은, 실질적으로 액체 매체를 함유하지 않는 것이 바람직하다. 하기 제조 방법에 의해 얻어진 전극에 있어서, 피브릴 직경이 20nm 이상인 섬유상 구조를 갖는 PTFE를 구성 요소로서 갖는 것인 것이 바람직하다. 본 개시에 있어서는 피브릴 직경이 20nm 이상인 것이 바람직하다. 즉, 이와 같이 피브릴 직경이 작은 PTFE가 전극 중에 존재하고, 이것이 전극을 구성하는 성분의 분체끼리를 결합시키는 작용과 유연성을 나타내는 점에서 바람직한 것이다.
- [0144] 상기 피브릴 직경(중앙값)은, 이하의 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0145] (1) 주사형 전자 현미경(S-4800형 히타치 세이사쿠쇼제)을 사용하여, 전극 합제 시트의 확대 사진(7000배)을 촬영하여 화상을 얻는다.
- [0146] (2) 이 화상에 수평 방향으로 등간격으로 2개의 선을 그어, 화상을 3등분한다.
- [0147] (3) 상방의 직선 상에 있는 모든 PTFE 섬유에 대해, PTFE 섬유 하나당 3개소의 직경을 측정하고, 평균한 값을 당해 PTFE 섬유의 직경으로 한다. 측정할 3개소는, PTFE 섬유와 직선의 교점, 교점으로부터 각각 상하로 0.5 μ m 씩 어긋나게 한 장소를 선택한다(미섬유화된 PTFE 1차 입자는 제외함).
- [0148] (4) 상기 (3)의 작업을, 하방의 직선 상에 있는 모든 PTFE 섬유에 대해 행한다.
- [0149] (5) 1매체의 화상을 기점으로 화면 우측 방향으로 1mm 이동하여, 다시 촬영을 행하고, 상기 (3) 및 (4)에 의해 PTFE 섬유의 직경을 측정한다. 이를 반복하여, 측정된 섬유 수가 80개를 초과한 시점에서 종료로 한다.
- [0150] (6) 상기 측정된 모든 PTFE 섬유의 직경의 중앙값을 피브릴 직경의 크기로 하였다.
- [0151] 상기 피브릴 직경은, 15nm 이상인 것이 바람직하고, 20nm 이상인 것이 바람직하고, 31nm 이상이 더 바람직하다. 피브릴화를 지나치게 진행시키면, 유연성이 상실되는 경향이 있다. 또한, 상한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 유연성의 관점에서, 예를 들어 150nm 이하인 것이 바람직하고, 100nm 이하가 더 바람직하고, 75nm 이하가 특히 바람직하다.
- [0152] 상기 피브릴 직경을 갖는 PTFE를 얻는 방법으로서 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어
- [0153] 상기 공정(1)에 의해 조제한 전극 제작용 조성물을 혼합하면서 전단력을 부여하는 공정(2)
- [0154] 상기 공정(2)에 의해 얻어진 전극 합제를 벌크상으로 성형하는 공정(3) 및
- [0155] 상기 공정(3)에 의해 얻어진 벌크상의 전극 합제를 시트상으로 압연하는 공정(4)에 의해 행하는 방법을 들 수 있다.
- [0156] 상기 공정(2)은, 상기 공정(1)에 의해 얻어진 전극 제작용 조성물을 혼합하면서 전단력을 부여하는 공정이다. 또한, 전극 제작용 조성물을 조제하기 위한 분말 성분을 혼합하고, 혼합함과 동시에 전단력을 가하여 PTFE를 피브릴화하여, 전극 합제로 해도 된다.
- [0157] 이와 같은 방법에 있어서, 예를 들어 공정(2)에 있어서는 전극 제작용 조성물의 혼합 조건을 2200rpm 이하로 함으로써, 유연성을 유지하면서도 PTFE의 피브릴화를 진행시킬 수 있고, 부여할 전단 응력을 컨트롤함으로써, PTFE의 피브릴 직경을 20nm 이상으로 할 수 있다.

- [0158] 또한, 공정(4) 후에, 얻어진 압연 시트에, 더 큰 하중을 가해, 더 얇은 시트상으로 압연하는 공정(5)을 갖는 것도 바람직하다. 또한, 공정(5)을 반복하는 것도 바람직하다.
- [0159] 또한, 공정(4) 또는 공정(5) 후에, 얻어진 압연 시트를 조분쇄한 후 다시 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하는 공정(6)을 갖는 것에 의해서도 피브릴 직경을 조정할 수 있다. 공정(6)은, 예를 들어 1회 이상 12회 이하 반복하는 것이 바람직하다.
- [0160] 즉, 전단력을 가함으로써, PTFE 분말을 피브릴화하고, 이것이 전극 활물질 등의 분말 성분과 서로 얽힘으로써, 전극 합제를 제조할 수 있다. 또한, 당해 제조 방법에 대해서는 후술한다.
- [0161] 본 개시의 전극 합제에 있어서, PTFE의 함유량은, 전극 합제 중의 PTFE의 비율로서, 통상 0.1질량% 이상, 바람직하게는 0.5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.0질량% 이상이고, 또한, 통상 50질량% 이하, 바람직하게는 40질량% 이하, 더욱 바람직하게는 30질량% 이하, 가장 바람직하게는 10질량% 이하이다. PTFE의 비율이 지나치게 낮으면, 전극 활물질을 충분히 보유할 수 없어 전극의 기계적 강도가 부족하여, 사이클 특성 등의 전지 성능을 악화시켜 버리는 경우가 있다. 한편, 지나치게 높으면, 전지 용량이나 도전성의 저하로 이어지는 경우가 있다.
- [0162] 본 개시의 전극 합제에 있어서의 단층 카본 나노튜브의 함유량은, 전극 합제의 질량에 대해, 바람직하게는 0.01 내지 5.0질량%이고, 더 바람직하게는 0.01 내지 4.0질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 2.5질량%이고, 특히 바람직하게는 0.01 내지 1.0질량%이다. 단층 카본 나노튜브의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 전극 제작용 조성물이 적당한 점도를 갖고, 과도한 전단력을 부여하지 않고, 각 성분이 충분히 분산된 전극 합제를 조제할 수 있다. 따라서, 얻어지는 전극 합제 시트 중에서, 단층 카본 나노튜브의 3차원 네트워크를 충분히 형성하여, 한층 더 저저항의 전극 합제 시트를 얻을 수 있다.
- [0163] 또한, 본 개시의 전극 합제에 있어서, 단층 카본 나노튜브 이외의 도전 보조제도 함유하는 경우, 그 밖의 도전 보조제의 함유량은, 전극 합제의 질량에 대해, 바람직하게는 0.01 내지 3질량%이고, 더 바람직하게는 0.01 내지 2질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 1.5질량%이다. 그 밖의 도전 보조제의 함유량이 상기 범위 내에 있는 경우, 용량, 출력 특성 등의 전지 성능에 있어서 양호한 결과를 얻을 수 있다.
- [0164] 이하에, 전극 합제 시트의 구체적인 제조 방법의 일 예를 나타낸다.
- [0165] 즉, 전극 합제 시트는,
- [0166] 전극 활물질 및 결합제로부터 전극 제작용 조성물을 조제하는 공정(1)
- [0167] 전극 제작용 조성물을 혼합하면서 전단력을 부여하는 공정(2)
- [0168] 상기 공정(2)에 의해 얻어진 전극 합제를 벌크상으로 성형하는 공정(3) 및
- [0169] 상기 공정(3)에 의해 얻어진 벌크상의 전극 합제를 시트상으로 압연하는 공정(4)
- [0170] 을 갖는 이차 전지용 전극 합제 시트의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0171] 상기 공정(2)에 있어서 전극 제작용 조성물을 혼합하면서, 전단력을 부여한 단계에서는, 얻어지는 전극 제작용 조성물은, 전극 활물질, 결합제 등이 단순히 혼합되어 있을 뿐 정해진 형태가 없는 상태로 존재하고 있다. 구체적인 혼합 방법으로서, W형 혼합기, V형 혼합기, 드럼형 혼합기, 리본 혼합기, 원뿔 스크루형 혼합기, 1축 혼련기, 2축 혼련기, 믹스 멀러, 교반 믹서, 플래니터리 믹서 등을 사용하여 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0172] 상기 공정(2)에 있어서, 혼합 조건은, 회전수와 혼합 시간을 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 회전수는, 2200rpm 이하로 하는 것이 적합하다. 바람직하게는 10rpm 이상, 더 바람직하게는 15rpm 이상, 더욱 바람직하게는 20rpm 이상이다. 또한, 바람직하게는 2000rpm 이하, 더 바람직하게는 1800rpm 이하, 더욱 바람직하게는 1500rpm의 범위이다. 상기 범위를 하회하면, 혼합에 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트로 될 우려가 있다.
- [0173] 상기 공정(3)에 있어서, 벌크상으로 성형한다는 것은, 전극 제작용 조성물을 하나의 덩어리로 하는 것이다.
- [0174] 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압출 성형, 프레스 성형 등을 들 수 있다.
- [0175] 또한, 「벌크상」이란, 특별히 형상이 특정되는 것이 아니라, 하나의 괴상으로 되어 있는 상태이면 되고, 로드상, 시트상, 구상, 큐브상 등의 형태가 포함된다. 상기 덩어리의 크기는, 그 단면의 직경 또는 최소인 한 변이

10000 μm 이상인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는 20000 μm 이상이다.

- [0176] 상기 공정(4)에 있어서의 구체적인 압연 방법으로서, 롤 프레스기, 평판 프레스기, 캘린더 롤기 등을 사용하여 압연하는 방법을 들 수 있다.
- [0177] 또한, 공정(4) 후에, 얻어진 압연 시트에, 더 큰 하중을 가해, 더 얇은 시트상으로 압연하는 공정(5)을 갖는 것도 바람직하다. 공정(5)을 반복하는 것도 바람직하다. 이와 같이, 압연 시트를 한 번에 얇게 하는 것이 아니라, 단계를 나누어 조금씩 압연함으로써 유연성이 더 양호해진다.
- [0178] 공정(5)의 횟수로서는, 2회 이상 10회 이하가 바람직하고, 3회 이상 9회 이하가 더 바람직하다.
- [0179] 구체적인 압연 방법으로서, 예를 들어 2개 혹은 복수의 롤을 회전시키고, 그 사이로 압연 시트를 통과시킴으로써, 더 얇은 시트상으로 가공하는 방법 등을 들 수 있다. 압연 시에는 가온하는 것이 바람직하다. 온도 범위의 하한은 40 $^{\circ}\text{C}$ 이상이 바람직하고, 50 $^{\circ}\text{C}$ 이상이 더 바람직하고, 60 $^{\circ}\text{C}$ 이상이 더욱 바람직하다. 또한 상한은, 300 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 바람직하고, 250 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 더 바람직하고, 200 $^{\circ}\text{C}$ 이하가 더욱 바람직하다. 가온함으로써, 시트가 연화되어, 용이하게 압연할 수 있다.
- [0180] 또한, 피브릴 직경을 조정하는 관점에서, 공정(4) 또는 공정(5) 후에, 압연 시트를 조분쇄한 후 다시 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하는 공정(6)을 갖는 것도 바람직하다. 공정(6)을 반복하는 것도 바람직하다. 공정(6)의 횟수로서는, 1회 이상 12회 이하가 바람직하고, 2회 이상 11회 이하가 더 바람직하다.
- [0181] 공정(6)에 있어서, 압연 시트를 조분쇄하여 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압연 시트를 접는 방법, 혹은 로드 또는 박막 시트상으로 성형하는 방법, 칩화하는 방법 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서, 「조분쇄한다」는 것은, 다음 공정에서 시트상으로 압연하기 위해, 공정(4) 또는 공정(5)에서 얻어진 압연 시트의 형태를 다른 형태로 변화시키는 것을 의미하는 것이고, 단순히 압연 시트를 접는 경우도 포함된다.
- [0182] 또한, 공정(6) 후에, 공정(5)을 행하도록 해도 되고, 반복하여 행해도 된다.
- [0183] 또한, 공정(3) 내지 (4), (5), (6)에 있어서 1축 연신 또는 2축 연신을 행해도 된다.
- [0184] 또한, 공정(6)에서의 조분쇄 정도에 따라서도 피브릴 직경을 조정할 수 있다.
- [0185] 상기 공정(4), (5) 또는 (6)에 있어서, 압연율은, 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상이고, 또한, 바람직하게는 80% 이하, 더 바람직하게는 65% 이하, 더욱 바람직하게는 50% 이하의 범위이다. 상기 범위를 하회하면, 압연 횟수의 증대와 함께 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트로 될 우려가 있다.
- [0186] 또한, 여기서 말하는 압연율이란, 시료의 압연 가공 전의 두께에 대한 가공 후의 두께의 감소율을 가리킨다. 압연 전의 시료는, 벌크상의 전극 제작용 조성물이어도, 시트상의 전극 제작용 조성물이어도 된다. 시료의 두께란, 압연 시에 하중을 가하는 방향의 두께를 가리킨다.
- [0187] 상술한 바와 같이, PTFE 분말은, 전단력을 가함으로써 피브릴화된다. 그리고, 피브릴 직경이 20nm 이상인 섬유상 구조를 갖는 것으로 하는 데에는, 과도한 전단 응력으로는, 피브릴화가 지나치게 촉진되어 버려, 유연성이 손상되는 경우가 있다. 또한, 약한 전단 응력으로는 강도 면에서 충분하지 않은 경우가 있다. 이 때문에, 혼합 시나 압연 시에, 적절히 PTFE에 전단 응력을 부여하여 피브릴화를 촉진하고, 수지를 압연하여 시트상으로 늘인다는 공정을 상기 범위에서 행함으로써, 피브릴 직경이 20nm 이상인 섬유상 구조를 갖는 것으로 할 수 있다.
- [0188] 얻어진 전극 합제 시트는, 이차 전지용의 전극 합제 시트로서 사용할 수 있다. 부극, 정극 중 어느 것으로 할 수도 있다. 특히, 본 개시의 전극 합제 시트는, 정극에 적합하게 사용할 수 있다. 또한, 본 개시의 전극 합제 시트는, 리튬 이온 이차 전지에 적합하다.
- [0189] (정극)
- [0190] 본 개시에 있어서, 정극은, 집전체와, 상기 정극 활물질을 포함하는 전극 합제 시트로 구성되는 것이 적합하다.
- [0191] 정극용 집전체의 재질로서는, 알루미늄, 티타늄, 탄탈, 스테인리스강, 니켈 등의 금속, 또는, 그 합금 등의 금속 재료; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 재료, 특히 알루미늄 또는 그 합금이 바람직하다.
- [0192] 집전체의 형상으로서, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이들

중, 금속박이 바람직하다. 또한, 금속박은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.

- [0193] 금속박의 두께는 임의이지만, 통상 1 μm 이상, 바람직하게는 3 μm 이상, 더 바람직하게는 5 μm 이상, 또한, 통상 1 mm 이하, 바람직하게는 100 μm 이하, 더 바람직하게는 50 μm 이하이다. 금속박이 이 범위보다도 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 반대로, 금속박이 이 범위보다도 두꺼우면 취급성이 손상되는 경우가 있다.
- [0194] 또한, 집전체의 표면에 도전 보조제가 도포되어 있는 것도, 집전체와 정극 합제 시트의 전기 접촉 저항을 저하시키는 관점에서 바람직하다. 도전 보조제로서는, 탄소나, 금, 백금, 은 등의 귀금속류를 들 수 있다.
- [0195] 집전체와 정극 합제 시트의 두께의 비는 특별히 한정되지는 않지만, (전해액을 주액하기 직전의 편면의 정극 합제 시트의 두께)/(집전체의 두께)의 값이 20 이하인 것이 바람직하고, 더 바람직하게는 15 이하, 가장 바람직하게는 10 이하이고, 또한, 0.5 이상이 바람직하고, 더 바람직하게는 0.8 이상, 가장 바람직하게는 1 이상의 범위이다. 이 범위를 상회하면, 고전류 밀도에서의 충방전 시에 집전체가 줄열에 의한 발열을 발생시키는 경우가 있다. 이 범위를 하회하면, 정극 활물질에 대한 집전체의 체적비가 증가하여, 전지의 용량이 감소하는 경우가 있다.
- [0196] 정극의 제조는, 통상의 방법에 따르면 된다. 예를 들어, 상기 전극 합제 시트와 집전체를 접착제를 개재시켜 적층하고, 진공 건조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0197] 정극 합제 시트의 밀도는, 바람직하게는 3.00g/cm³ 이상, 더 바람직하게는 3.10g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 3.20g/cm³ 이상이고, 또한, 바람직하게는 3.80g/cm³ 이하, 더 바람직하게는 3.75g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 3.70g/cm³ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 집전체와 활물질의 계면 부근으로의 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 간의 도전성이 저하되어, 전지 저항이 증대되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0198] 정극 합제 시트의 면적은, 고출력 또한 고온 시의 안정성을 높이는 관점에서, 전지 외장 케이스의 외표면적에 대해 크게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 이차 전지의 외장의 표면적에 대한 정극의 전극 합제 면적의 총합을 면적비로 15배 이상으로 하는 것이 바람직하고, 또한 40배 이상으로 하는 것이 더 바람직하다. 전지 외장 케이스의 외표면적이란, 바닥이 있는 각형 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분의 세로와 가로와 두께의 치수로부터 계산으로 구하는 총면적을 말한다. 바닥이 있는 원통 형상의 경우에는, 단자의 돌기 부분을 제외한 발전 요소가 충전된 케이스 부분을 원통으로서 근사하는 기하 표면적이다. 정극의 전극 합제 면적의 총합이란, 부극 활물질을 포함하는 합제층에 대항하는 정극 합제층의 기하 표면적이고, 집전체를 개재시키고 양면에 정극 합제층을 형성하여 이루어지는 구조에서는, 각각의 면을 제각기 산출하는 면적의 총합을 말한다.
- [0199] 정극의 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 고용량 또한 고출력의 관점에서, 집전체의 두께를 뺀 합제 시트의 두께는, 집전체의 편면에 대해 하한으로서, 바람직하게는 10 μm 이상, 더 바람직하게는 20 μm 이상이고, 또한, 상한으로서, 바람직하게는 500 μm 이하, 더 바람직하게는 450 μm 이하이다.
- [0200] 또한, 상기 정극의 표면에, 이와는 다른 조성의 물질이 부착된 것을 사용해도 된다. 표면 부착 물질로서는 산화알루미늄, 산화구소, 산화티타늄, 산화지르코늄, 산화마그네슘, 산화칼슘, 산화붕소, 산화안티몬, 산화비스무트 등의 산화물, 황산리튬, 황산나트륨, 황산칼륨, 황산마그네슘, 황산칼슘, 황산알루미늄 등의 황산염, 탄산리튬, 탄산칼슘, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄소 등을 들 수 있다.
- [0201] (부극)
- [0202] 본 개시에 있어서, 부극은, 집전체와, 상기 부극 활물질을 포함하는 전극 합제 시트로 구성되는 것이 적합하다.
- [0203] 부극용 집전체의 재료로서는, 구리, 니켈, 티타늄, 탄탈, 스테인리스강 등의 금속, 또는, 그 합금 등의 금속 재료; 카본 클로스, 카본 페이퍼 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 그 중에서도, 금속 재료, 특히 구리, 니켈, 또는 그 합금이 바람직하다.
- [0204] 집전체의 형상으로서, 금속 재료의 경우, 금속박, 금속 원기둥, 금속 코일, 금속판, 익스팬드 메탈, 펀치 메탈, 발포 메탈 등을 들 수 있고, 탄소 재료의 경우, 탄소판, 탄소 박막, 탄소 원기둥 등을 들 수 있다. 이들 중, 금속박이 바람직하다. 또한, 금속박은 적절히 메시상으로 형성해도 된다.
- [0205] 금속박의 두께는 임의이지만, 통상 1 μm 이상, 바람직하게는 3 μm 이상, 더 바람직하게는 5 μm 이상, 또한, 통상 1

mm 이하, 바람직하게는 100 μ m 이하, 더 바람직하게는 50 μ m 이하이다. 금속박이 이 범위보다도 얇으면 집전체로서 필요한 강도가 부족한 경우가 있다. 반대로, 금속박이 이 범위보다도 두꺼우면 취급성이 손상되는 경우가 있다.

- [0206] 부극의 제조는, 통상의 방법에 따르면 된다. 예를 들어, 상기 전극 합제 시트와 집전체를 접착제를 개재시켜 적층하고, 진공 건조하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0207] 부극 합제 시트의 밀도는, 바람직하게는 1.3g/cm³ 이상, 더 바람직하게는 1.4g/cm³ 이상, 더욱 바람직하게는 1.5g/cm³ 이상이고, 또한, 바람직하게는 2.0g/cm³ 이하, 더 바람직하게는 1.9g/cm³ 이하, 더욱 바람직하게는 1.8g/cm³ 이하의 범위이다. 이 범위를 상회하면 집전체와 활물질의 계면 부근으로의 전해액의 침투성이 저하되고, 특히 고전류 밀도에서의 충방전 특성이 저하되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다. 또한 하회하면 활물질 간의 도전성이 저하되어, 전지 저항이 증대되어 고출력이 얻어지지 않는 경우가 있다.
- [0208] 부극의 두께는 특별히 한정되지는 않지만, 고용량 또한 고출력의 관점에서, 집전체의 두께를 뺀 합제 시트의 두께는, 집전체의 편면에 대해 하한으로서, 바람직하게는 10 μ m 이상, 더 바람직하게는 20 μ m 이상이고, 또한 상한으로서, 바람직하게는 500 μ m 이하, 더 바람직하게는 450 μ m 이하이다.
- [0209] 본 개시의 전극은, 전극 제작용 조성물을 전단 가공하는 공정을 거침으로써, 피브릴 직경이 20nm 이상으로 되는 섬유상 구조의 PTFE를 구성 요소로서 갖는 것이 바람직하다. 이와 같이 함으로써, 전지 제조 및 전지 성능에 필요한 강도를 갖는 전극을 얻을 수 있다.
- [0210] (이차 전지)
- [0211] 본 개시의 전극은, 각종 이차 전지에 있어서의 정극 또는 부극으로서 사용할 수 있다. 상기 이차 전지로서는, 비수 전해액을 사용하는 전지가 적합하고, 리튬 이온 전지, 전기 이중층 커패시터 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 리튬 이온 전지에 사용하는 것이 가장 바람직하다.
- [0212] (비수 전해액을 사용하는 이차 전지)
- [0213] 본 개시의 비수 전해액을 사용하는 이차 전지는, 공지된 이차 전지에 있어서 사용되는 전해액, 세퍼레이터 등을 사용할 수 있다. 이하, 이들에 대해 상세히 설명한다.
- [0214] (전해액)
- [0215] 비수 전해액으로서, 공지된 전해질염을 공지된 전해질염 용해용 유기 용매에 용해시킨 것을 사용할 수 있다.
- [0216] 전해질염 용해용 유기 용매로서는, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 프로필렌카르보네이트, 에틸렌카르보네이트, 부틸렌카르보네이트, γ -부티로락톤, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트 등의 공지된 탄화수소계 용매; 플루오로에틸렌카르보네이트, 플루오로에테르, 불소화카르보네이트 등의 불소계 용매 중 1종 또는 2종 이상을 사용할 수 있다.
- [0217] 전해질염으로서, 예를 들어 LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiPF₆, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂ 등을 들 수 있고, 사이클 특성이 양호한 점에서 특히 LiPF₆, LiBF₄, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂ 또는 이들의 조합이 바람직하다.
- [0218] 전해질염의 농도는, 0.8몰/리터 이상, 나아가 1.0몰/리터 이상이 필요하다. 상한은 전해질염 용해용 유기 용매에 따라 달라지지만, 통상 1.5몰/리터이다.
- [0219] (전지 설계)
- [0220] 전극 합제군은, 상기 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재시켜 이루어지는 적층 구조의 것, 및 상기 정극과 부극을 상기 세퍼레이터를 개재시키고 와권상으로 권회한 구조의 것 중 어느 것이어도 된다.
- [0221] (세퍼레이터)
- [0222] 본 개시의 비수 전해액을 사용하는 이차 전지는, 또한, 세퍼레이터를 구비하는 것이 바람직하다.
- [0223] 상기 세퍼레이터의 재질이나 형상은, 전해액에 안정하고, 또한 보액성이 우수하면 특별히 한정되지는 않고, 공지된 것을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 본 개시의 전해액 또는 본 개시의 알칼리 금속 이차 전지에서 사용되는 전해액에 대해 안정한 재료로 형성된, 수지, 유리 섬유, 무기물 등이 사용되고, 보액성이 우수한 다공성 시

트 또는 부직포상의 형태의 것 등을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0224] 수지, 유리 섬유 세퍼레이터의 재료로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 방향족 폴리아미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에테르술폰, 유리 필터 등을 사용할 수 있다. 폴리프로필렌/폴리에틸렌 2층 필름, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 필름 등, 이들 재료는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 임의의 조합 및 비율로 병용해도 된다.
- [0225] 그 중에서도, 상기 세퍼레이터는, 전해액의 침투성이나 섯다운 효과가 양호한 점에서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀을 원료로 하는 다공성 시트 또는 부직포 등인 것이 바람직하다.
- [0226] 세퍼레이터의 두께는 임의이지만, 통상 1 μm 이상이고, 5 μm 이상이 바람직하고, 8 μm 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 50 μm 이하이고, 40 μm 이하가 바람직하고, 30 μm 이하가 더욱 바람직하다. 세퍼레이터가, 상기 범위보다 지나치게 얇으면, 절연성이나 기계적 강도가 저하되는 경우가 있다. 또한, 상기 범위보다 지나치게 두꺼우면, 레이트 특성 등의 전지 성능이 저하되는 경우가 있을 뿐 아니라, 전해액 전지 전체로서의 에너지 밀도가 저하되는 경우가 있다.
- [0227] 또한, 세퍼레이터로서 다공성 시트나 부직포 등의 다공질의 것을 사용하는 경우, 세퍼레이터의 공공률은 임의이지만, 통상 20% 이상이고, 35% 이상이 바람직하고, 45% 이상이 더욱 바람직하고, 또한, 통상 90% 이하이고, 85% 이하가 바람직하고, 75% 이하가 더욱 바람직하다. 공공률이, 상기 범위보다 지나치게 작으면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 악화되는 경향이 있다. 또한, 상기 범위보다 지나치게 크면, 세퍼레이터의 기계적 강도가 저하되어, 절연성이 저하되는 경향이 있다.
- [0228] 또한, 세퍼레이터의 평균 구멍 직경도 임의이지만, 통상 0.5 μm 이하이고, 0.2 μm 이하가 바람직하고, 또한, 통상 0.05 μm 이상이다. 평균 구멍 직경이, 상기 범위를 상회하면, 단락이 발생하기 쉬워진다. 또한, 상기 범위를 하회하면, 막 저항이 커져 레이트 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0229] 한편, 무기물의 재료로서는, 예를 들어 알루미늄이나 이산화규소 등의 산화물, 질화 알루미늄이나 질화규소 등의 질화물, 황산바륨이나 황산칼슘 등의 황산염이 사용되고, 입자 형상 또는 섬유 형상의 것이 사용된다.
- [0230] 형태로서는, 부직포, 직포, 미다공성 필름 등의 박막 형상의 것이 사용된다. 박막 형상으로는, 구멍 직경이 0.01 내지 1 μm , 두께가 5 내지 50 μm 인 것이 적합하게 사용된다. 상기 독립된 박막 형상 이외에, 수지체의 결합체를 사용하여 상기 무기물의 입자를 함유하는 복합 다공층을 정극 및/또는 부극의 표층에 형성시켜 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0231] 예를 들어, 정극의 양면에 90% 입경이 1 μm 미만인 알루미늄 입자를, 불소 수지를 결합제로 하여 다공층을 형성시키는 것을 들 수 있다.
- [0232] (전극 합제균 점유율)
- [0233] 본 개시의 전극을 사용한 비수 전해액을 사용하는 이차 전지는, 전극 합제균의 체적이 전지 내용적에서 차지하는 비율(이하, 전극 합제균 점유율이라 칭함)이, 통상 40% 이상이고, 50% 이상이 바람직하고, 또한, 통상 90% 이하이고, 80% 이하가 바람직하다.
- [0234] 전극 합제균 점유율이, 상기 범위를 하회하면, 전지 용량이 작아지는 경우가 있다. 또한, 상기 범위를 상회하면 공극 스페이스가 적어, 전지가 고온으로 됨으로써 부재가 팽창하거나 전해질의 액 성분의 증기압이 높아지거나 하여 내부 압력이 상승하여, 전지로서의 충방전 반복 성능이나 고온 보존 등의 여러 특성을 저하시키거나, 나아가, 내부 압력을 밖으로 빠져나가게 하는 가스 방출 밸브가 작동하는 경우가 있다.
- [0235] 집전 구조는, 특별히 제한되지는 않지만, 전해액에 의한 고전류 밀도의 충방전 특성의 향상을 더 효과적으로 실현하는 데에는, 배선 부분이나 집합 부분의 저항을 저감하는 구조로 하는 것이 바람직하다. 이와 같이 내부 저항을 저감시킨 경우, 전해액을 사용한 효과는 특히 양호하게 발휘된다.
- [0236] 전극 합제균이 상기 적층 구조인 것에서는, 각 전극 합제층의 금속 코어 부분을 집속하고 단자에 용접하여 형성되는 구조가 적합하게 사용된다. 1매의 전극 합제 면적이 커지는 경우에는, 내부 저항이 커지므로, 전극 합제 내에 복수의 단자를 마련하여 저항을 저감하는 것도 적합하게 사용된다. 전극 합제균이 상기 권회 구조인 것에서는, 정극 및 부극에 각각 복수의 리드 구조를 마련하고, 단자에 집속함으로써, 내부 저항을 낮게 할 수 있다.
- [0237] 외장 케이스의 재질은 사용될 전해액에 대해 안정한 물질이면 특별히 제한되지는 않는다. 구체적으로는, 니켈 도금 강판, 스테인리스, 알루미늄 또는 알루미늄 합금, 마그네슘 합금 등의 금속류, 또는, 수지와 알루미늄박의

적층 필름(라미네이트 필름)이 사용된다. 경량화의 관점에서, 알루미늄 또는 알루미늄 합금의 금속, 라미네이트 필름이 적합하게 사용된다.

[0238] 금속류를 사용하는 외장 케이스에서는, 레이저 용접, 저항 용접, 초음파 용접에 의해 금속끼리를 용착시켜 밀봉 밀폐 구조로 하는 것, 또는, 수지계 가스킷을 개재시키고 상기 금속류를 사용하여 코킹 구조로 하는 것을 들 수 있다. 상기 라미네이트 필름을 사용하는 외장 케이스에서는, 수지층끼리를 열융착시킴으로써 밀봉 밀폐 구조로 하는 것 등을 들 수 있다. 시일성을 높이기 위해, 상기 수지층 사이에 라미네이트 필름에 사용되는 수지와 다른 수지를 개재시켜도 된다. 특히, 집전 단자를 개재시키고 수지층을 열융착하여 밀폐 구조로 하는 경우에는, 금속과 수지의 접합으로 되므로, 개재되는 수지로서 극성기를 갖는 수지나 극성기를 도입한 변성 수지가 적합하게 사용된다.

[0239] 본 개시의 비수 전해액을 사용하는 이차 전지의 형상은 임의이고, 예를 들어 원통형, 각형, 라미네이트형, 코인형, 대형 등의 형상을 들 수 있다. 또한, 정극, 부극, 세퍼레이터의 형상 및 구성은, 각각의 전지의 형상에 따라 변경하여 사용할 수 있다.

[0240] (전고체 이차 전지)

[0241] 본 개시의 결합체는, 전고체 이차 전지에도 적합하게 적용할 수 있다.

[0242] 당해 전고체 이차 전지는, 리튬 이온 전지인 것이 바람직하다. 또한, 당해 전고체 이차 전지는, 황화물계 전고체 이차 전지인 것이 바람직하다.

[0243] 전고체 이차 전지는, 정극, 부극, 그리고, 당해 정극 및 당해 부극 사이에 개재되는 고체 전해질층을 구비하는 전고체 이차 전지이며, 정극, 부극 및 고체 전해질층에, 전고체 이차 전지용 합제 시트인, 정극용 시트, 부극용 시트 또는 고체 전해질층 시트를 사용한다.

[0244] 본 개시에 있어서, 상술한 결합체와 고체 전해질 분말을 포함하는, 실질적으로 액체 매체를 함유하지 않는 전고체 이차 전지용 조성물을 조제하고, 이 전고체 이차 전지용 조성물로부터 전고체 이차 전지용 합제 시트를 제작하는 것이 바람직하다.

[0245] 본 개시에 있어서, 전고체 이차 전지는, 상술한 결합체를 사용한 전고체 이차 전지용 합제 시트인, 정극용 시트, 부극용 시트 또는 고체 전해질층 시트를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 개시의 전고체 이차 전지는, 정극, 부극 및 고체 전해질층의 일부에, 본 개시의 결합체를 사용한 전고체 이차 전지용 합제 시트가 아닌 것을 사용하는 것이어도 된다.

[0246] (고체 전해질)

[0247] 상기 전고체 이차 전지에 사용하는 고체 전해질은, 황화물계 고체 전해질이어도 되고, 산화물계 고체 전해질이어도 된다. 특히, 황화물계 고체 전해질을 사용하는 경우, 유연성이 있다는 이점이 있다.

[0248] 상기 황화물계 고체 전해질로서는, 특별히 한정되지는 않고, $Li_2S-P_2S_5$, $Li_2S-P_2S_3$, $Li_2S-P_2S_3-P_2S_5$, Li_2S-SiS_2 , $LiI-Li_2S-SiS_2$, $LiI-Li_2S-P_2S_5$, $LiI-Li_2S-P_2O_5$, $LiI-Li_3PO_4-P_2S_5$, $LiI-Li_2S-SiS_2-P_2S_5$, $Li_2S-SiS_2-Li_4SiO_4$, $Li_2S-SiS_2-Li_3PO_4$, $Li_3PS_4-Li_4GeS_4$, $Li_{3.4}P_{0.6}Si_{0.4}S_4$, $Li_{3.25}P_{0.25}Ge_{0.75}S_4$, $Li_{4-x}Ge_{1-x}P_xS_4$, $Li_6PS_5Cl(x=0.6$ 내지 $0.8)$, $Li_{4+y}Ge_{1-y}Ga_yS_4(y=0.2$ 내지 $0.3)$, $LiPSCl$, $LiCl$, $Li_{7-x-2y}PS_{6-x-y}Cl_x(0.8 \leq x \leq 1.7, 0 < y \leq -0.25x + 0.5)$ 등에서 선택되는 어느 것, 또는 2종류 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0249] 상기 황화물계 고체 전해질은, 리튬을 함유하는 것인 것이 바람직하다. 리튬을 함유하는 황화물계 고체 전해질은, 리튬 이온을 캐리어로서 사용하는 고체 전지에 사용되는 것이고, 고에너지 밀도를 갖는 전기 화학 디바이스라는 점에서 특히 바람직한 것이다.

[0250] 상기 산화물계 고체 전해질은, 산소 원자(O)를 함유하고, 또한, 주기율표 제1족 또는 제2족에 속하는 금속의 이온 전도성을 갖고, 또한, 전자 절연성을 갖는 화합물이 바람직하다.

[0251] 구체적인 화합물예로서는, 예를 들어 $Li_{xa}La_{ya}TiO_3$ [$xa=0.3$ 내지 0.7 , $ya=0.3$ 내지 0.7] (LLT), $Li_{xb}La_{yb}Zr_{zb}M_{mb}^{bb}O_{mb}$ (M^{bb} 는 Al, Mg, Ca, Sr, V, Nb, Ta, Ti, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이고, xb 는 $5 \leq xb \leq 10$ 을 만족시키고, yb 는 $1 \leq yb \leq 4$ 를 만족시키고, zb 는 $1 \leq zb \leq 4$ 를 만족시키고, mb 는 $0 \leq mb \leq 2$ 를 만족시키고,

nb는 $5 \leq nb \leq 20$ 을 만족시킴), $Li_{xc}B_{yc}M_{zc}^{cc}O_{nc}$ (M^{cc} 는 C, S, Al, Si, Ga, Ge, In, Sn 중 적어도 1종 이상의 원소이고, xc는 $0 \leq xc \leq 5$ 를 만족시키고, yc는 $0 \leq yc \leq 1$ 을 만족시키고, zc는 $0 \leq zc \leq 1$ 을 만족시키고, nc는 $0 \leq nc \leq 6$ 을 만족시킴), $Li_{xd}(Al, Ga)_{yd}(Ti, Ge)_{zd}Si_{ad}P_{md}O_{nd}$ (단, $1 \leq xd \leq 3$, $0 \leq yd \leq 2$, $0 \leq zd \leq 2$, $0 \leq ad \leq 2$, $1 \leq md \leq 7$, $3 \leq nd \leq 15$), $Li_{(3-2xe)}M_{xe}^{ee}D^{ee}O$ (xe는 0 이상 0.1 이하의 수를 나타내고, M^{ee} 는 2가의 금속 원자를 나타냄. D^{ee} 는 할로젠 원자 또는 2종 이상의 할로젠 원자의 조합을 나타냄), $Li_{xf}Si_{yf}O_{zf}$ ($1 \leq xf \leq 5$, $0 < yf \leq 3$, $1 \leq zf \leq 10$), $Li_{xg}S_{yg}O_{zg}$ ($1 \leq xg \leq 3$, $0 < yg \leq 2$, $1 \leq zg \leq 10$), $Li_3BO_3-Li_2SO_4$, $Li_2O-B_2O_3-P_2O_5$, Li_2O-SiO_2 , $Li_6BaLa_2Ta_2O_{12}$, $Li_3PO_{(4-3/2w)}N_w$ (w는 $w < 1$), LISICON(Lithium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $Li_{3.5}Zn_{0.25}GeO_4$, 페로브스카이트형 결정 구조를 갖는 $La_{0.5i}Li_{0.34}TiO_{2.94}$, $La_{0.55}Li_{0.35}TiO_3$, NASICON(Natrium super ionic conductor)형 결정 구조를 갖는 $LiTi_2P_3O_{12}$, $Li_{1+xh+yh}(Al, Ga)_{xh}(Ti, Ge)_{2-xh}Si_{yh}P_{3-yh}O_{12}$ (단, $0 \leq xh \leq 1$, $0 \leq yh \leq 1$), 가닛형 결정 구조를 갖는 $Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등을 들 수 있다. 또한, LLZ에 대해 원소 치환을 행한 세라믹스 재료도 알려져 있다. 예를 들어, LLZ에 대해, Mg(마그네슘)와 A(A는, Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨)로 구성되는 군에서 선택되는 적어도 하나의 원소) 중 적어도 한쪽의 원소 치환을 행한 LLZ계 세라믹스 재료도 들 수 있다. 또한, Li, P 및 O를 포함하는 인 화합물도 바람직하다. 예를 들어 인산리튬(Li_3PO_4), 인산리튬의 산소의 일부를 질소로 치환한 LiPON, $LiPOD^1$ (D^1 은, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zr, Nb, Mo, Ru, Ag, Ta, W, Pt, Au 등에서 선택된 적어도 1종) 등을 들 수 있다. 또한, LiA^1ON (A^1 은, Si, B, Ge, Al, C, Ga 등에서 선택된 적어도 1종) 등도 바람직하게 사용할 수 있다.

- [0252] 구체예로서, 예를 들어 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2-GeO_2$, $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2-P_2O_5-TiO_2$ 등을 들 수 있다.
- [0253] 상기 산화물계 고체 전해질은, 리튬을 함유하는 것이 바람직하다. 리튬을 함유하는 산화물계 고체 전해질은, 리튬 이온을 캐리어로서 사용하는 고체 전지에 사용되는 것이고, 고에너지 밀도를 갖는 전기 화학 디바이스라는 점에서 특히 바람직한 것이다.
- [0254] 상기 산화물계 고체 전해질은, 결정 구조를 갖는 산화물인 것이 바람직하다. 결정 구조를 갖는 산화물은, 양호한 Li 이온 전도성이라는 점에서 특히 바람직한 것이다.
- [0255] 결정 구조를 갖는 산화물로서는, 페로브스카이트형($La_{0.5i}Li_{0.34}TiO_{2.94}$ 등), NASICON형($Li_{1.3}Al_{0.3}Ti_{1.7}(PO_4)_3$ 등), 가닛형($Li_7La_3Zr_2O_{12}$ (LLZ) 등) 등을 들 수 있다. 그 중에서도, NASICON형이 바람직하다.
- [0256] 산화물계 고체 전해질의 체적 평균 입자경은 특별히 한정되지는 않지만, $0.01\mu m$ 이상인 것이 바람직하고, $0.03\mu m$ 이상인 것이 더 바람직하다. 상한으로서 100 μm 이하인 것이 바람직하고, 50 μm 이하인 것이 더 바람직하다. 또한, 산화물계 고체 전해질 입자의 체적 평균 입자경의 측정은, 이하의 수순으로 행한다. 산화물계 고체 전해질 입자를, 물(물에 불안정한 물질의 경우에는 헵탄)을 사용하여 20ml 샘플 병 중에서 1질량%의 분산액을 희석 조정한다. 희석 후의 분산 시료는, 1kHz의 초음파를 10분간 조사하고, 그 직후에 시험에 사용한다. 이 분산액 시료를 사용하고, 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 LA-920(HORIBA사제)을 사용하여, 온도 25℃에서 측정용 석영 셀을 사용하여 데이터 도입을 50회 행하여, 체적 평균 입자경을 얻는다. 그 밖의 상세한 조건 등은 필요에 따라 JISZ8828:2013 「입자경 해석-동적 광산란법」의 기재를 참조한다. 1수준당 5개의 시료를 제작하고 그 평균값을 채용한다.
- [0257] 상기 전고체 이차 전지용 합제 시트는, 상기 전극 합제 시트의 제조 방법과 마찬가지로 하여 제조하면 된다.
- [0258] 즉, 전고체 이차 전지용 합제 시트는,
- [0259] 고체 전해질 및 결합제를 포함하는 전고체 이차 전지용 조성물을 조제하는 공정(1)
- [0260] 상기 원료 조성물을 혼합하면서 전단력을 부여하는 공정(2)
- [0261] 상기 공정(2)에 의해 얻어진 전고체 이차 전지용 합제를 벌크상으로 성형하는 공정(3) 및
- [0262] 상기 공정(3)에 의해 얻어진 벌크상의 전고체 이차 전지용 합제를 시트상으로 압연하는 공정(4)
- [0263] 을 갖는 전고체 이차 전지용 합제 시트의 제조 방법에 의해 얻을 수 있다.
- [0264] 상기 공정(2)에 있어서, 혼합 조건은, 회전수와 혼합 시간을 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 회전수는, 2200rpm 이하로 하는 것이 적합하다. 바람직하게는 10rpm 이상, 더 바람직하게는 15rpm 이상, 더욱 바람직하게

는 20rpm 이상이고, 또한, 바람직하게는 2000rpm 이하, 더 바람직하게는 1800rpm 이하, 더욱 바람직하게는 1500rpm의 범위이다. 상기 범위를 하회하면, 혼합에 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전극 합제 시트로 될 우려가 있다.

- [0265] 또한, 공정(4) 후에, 얻어진 압연 시트에, 더 큰 하중을 가해, 더 얇은 시트상으로 압연하는 공정(5)을 갖는 것도 바람직하다. 공정(5)을 반복하는 것도 바람직하다. 이와 같이, 압연 시트를 한 번에 얇게 하는 것이 아니라, 단계를 나누어 조금씩 압연함으로써 유연성이 더 양호해진다.
- [0266] 공정(5)의 횟수로서는, 2회 이상 10회 이하가 바람직하고, 3회 이상 9회 이하가 더 바람직하다.
- [0267] 구체적인 압연 방법으로서, 예를 들어 2개 혹은 복수의 롤을 회전시키고, 그 사이로 압연 시트를 통과시킴으로써, 더 얇은 시트상으로 가공하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0268] 또한, 피브릴 직경을 조정하는 관점에서, 공정(4) 또는 공정(5) 후에, 압연 시트를 조분쇄한 후 다시 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하는 공정(6)을 갖는 것도 바람직하다. 공정(6)을 반복하는 것도 바람직하다. 공정(6)의 횟수로서는, 1회 이상 12회 이하가 바람직하고, 2회 이상 11회 이하가 더 바람직하다.
- [0269] 공정(6)에 있어서, 압연 시트를 조분쇄하여 벌크상으로 성형하는 구체적인 방법으로서, 압연 시트를 접는 방법, 혹은 로드 또는 박막 시트상으로 성형하는 방법, 칩화하는 방법 등을 들 수 있다. 본 개시에 있어서, 「조분쇄한다」는 것은, 다음 공정에서 시트상으로 압연하기 위해, 공정(4) 또는 공정(5)에서 얻어진 압연 시트의 형태를 다른 형태로 변화시키는 것을 의미하는 것이고, 단순히 압연 시트를 접는 경우도 포함된다.
- [0270] 또한, 공정(6) 후에, 공정(5)을 행하도록 해도 되고, 반복하여 행해도 된다.
- [0271] 또한, 공정(3) 내지 (4), (5), (6)에 있어서 1축 연신 또는 2축 연신을 행해도 된다.
- [0272] 또한, 공정(6)에서의 조분쇄 정도에 따라라도 피브릴 직경(중양값)을 조정할 수 있다.
- [0273] 상기 공정(4), (5) 또는 (6)에 있어서, 압연율은, 바람직하게는 10% 이상, 더욱 바람직하게는 20% 이상이고, 또한, 바람직하게는 80% 이하, 더 바람직하게는 65% 이하, 더욱 바람직하게는 50% 이하의 범위이다. 상기 범위를 하회하면, 압연 횟수의 증대와 함께 시간이 걸리게 되어 생산성에 영향을 미친다. 또한, 상회하면, 피브릴화가 과도하게 진행되어, 강도 및 유연성이 떨어지는 전고체 이차 전지용 합제 시트로 될 우려가 있다.
- [0274] 상기 전고체 이차 전지용 합제 시트는, 정극용 시트로 할 수도 있고, 부극용 시트로 할 수도 있다. 또한, 고체 전해질층용 시트로 할 수도 있다. 이들 중, 전극용 시트로 하는 경우에는, 또한, 전극 활물질 입자를 함유하는 것이다. 전극 활물질 입자는, 상기 정극 활물질, 부극 활물질로 할 수 있다. 또한, 필요에 따라, 단층 카본 나노튜브 이외의 도전 보조제를 함유해도 된다. 정극용 시트 또는 부극용 시트로 하는 경우, 상기 전고체 이차 전지용 합제 시트의 제조에 있어서, 고체 전해질 및 결합제와 함께, 정극 활물질 또는 부극 활물질 및 필요에 따라 도전 보조제를 혼합하도록 하면 된다. 전고체 이차 전지용 합제 시트는, 정극 활물질을 사용한 정극용 시트로서 더 적합하게 사용할 수 있다.
- [0275] 본 개시의 전고체 이차 전지의 적층 구조는, 정극용 시트 및 정극 집전체를 구비하는 정극과, 부극용 시트 및 부극 집전체를 구비하는 부극과, 상기 정극 및 상기 부극 사이에 끼워서 지지되는 고체 전해질층 시트를 구비한다.
- [0276] 이하, 본 개시에 관한 전고체 이차 전지에 사용되는 세퍼레이터 및 전지 케이스에 대해, 상세히 설명한다.
- [0277] (세퍼레이터)
- [0278] 전고체 이차 전지는, 정극 및 부극 사이에 세퍼레이터를 구비하고 있어도 된다. 상기 세퍼레이터로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 다공막; 및 폴리프로필렌 등의 수지제의 부직포, 유리 섬유 부직포 등의 부직포 등을 들 수 있다.
- [0279] (전지 설계)
- [0280] 본 개시의 전고체 이차 전지는, 전지 케이스를 더 구비하고 있어도 된다. 본 개시에 사용되는 전지 케이스의 형상으로서, 상술한 정극, 부극, 고체 전해질층 시트 등을 수납할 수 있는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니지만, 구체적으로는, 원통형, 각형, 코인형, 라미네이트형 등을 들 수 있다.
- [0281] 본 개시의 전고체 이차 전지의 제조 방법은, 예를 들어 먼저, 상기 정극, 고체 전해질층 시트, 부극을 순서대로

적층하고 프레스함으로써 전고체 이차 전지로 해도 된다.

- [0282] 본 개시의 전고체 이차 전지용 합제 시트를 사용함으로써, 계 내의 수분이 적은 상태에서 전고체 이차 전지의 제조를 행할 수 있어, 양호한 성능을 갖는 전고체 이차 전지로 할 수 있어 적합하다.
- [0283] **실시예**
- [0284] 이하, 본 개시를 실시예에 기초하여 구체적으로 설명한다.
- [0285] 이하의 실시예에 있어서는 특별히 언급하지 않는 경우에는, 「부」 「%」는 각각 「질량부」 「질량%」를 나타낸다.
- [0286] [제작예 1]
- [0287] 국제 공개 제2015-080291호의 제작예 2를 참고로 하여, 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산체(고형분 31.2질량%) PTFE-A를 얻었다. 측정된 결과, 표준 비중은 2.16이었다.
- [0288] [제작예 2]
- [0289] 국제 공개 제2015-080291호의 제작예 3을 참고로 하여, 폴리테트라플루오로에틸렌 수성 분산체(고형분 30.9질량%) PTFE-B를 얻었다. 불소 함유 계면 활성제의 사용량은 최종 폴리테트라플루오로에틸렌 수량에 대해 3290ppm이었다. 측정된 결과, 표준 비중은 2.15였다.
- [0290] [제작예 3]
- [0291] 국제 공개 제2012/086710호의 제작예 1을 참고로 하여, 변성 PTFE의 수성 분산체 PTFE-C를 얻었다. 얻어진 수성 분산액의 폴리머 농도는 30.1질량%, 평균 1차 입자경은 0.18 μ m였다. 측정된 결과, 표준 비중은 2.16이었다.
- [0292] [제작예 4]
- [0293] 국제 공개 제2012-063622호의 조제예 1을 참고로 하여, PTFE 입자의 수성 분산체 PTFE-D를 얻었다. 측정된 결과, 표준 비중은 2.19였다.
- [0294] [카본 나노튜브(CNT) 분산체의 조제]
- [0295] 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 수용액(고형분 농도 1.5%)에, 칭량한 단층 카본 나노튜브(상품명 「TUBALL BATT SWCNT」, OCSiA1사제, 평균 외경: 1.6 \pm 0.4nm, 평균 섬유 길이: 5 μ m, G/D비: 86.5 \pm 7.1) 또는 다층 카본 나노튜브(평균 외경: 11nm \pm 4nm, 평균 섬유 길이: 5 μ m, G/D비: 1.3)를 첨가하고, 초음파 호모지나이저로 교반을 행하였다. 초순수를 첨가하고, 다시 호모지나이저로 교반을 행하는 공정을 3번 반복하여, 카본 나노튜브가 고도로 분산된 CNT 분산체(고형분으로서 0.2질량%)를 얻었다.
- [0296] [분말의 제작]
- [0297] PTFE 수성 분산체와 CNT 분산체를 표 1의 조성비로 혼합시키고, 고형분 농도로서 9질량%로 되도록 초순수를 첨가하여 용액 농도를 조정하였다. 그 후, 40rpm으로 교반을 행하여, 혼합 용액을 얻었다.
- [0298] 그 후, 혼합 용액을, 분무 건조기(도쿄 리카 기카이사제)를 사용하여 건조 분말을 얻었다. 또한 진공 건조(100 $^{\circ}$ C, 8시간)를 행하여, 결합제 1 내지 7을 얻었다.
- [0299] 제작예 4에서 얻은 수성 분산체 PTFE-D를 고형분 농도 15%까지 희석하고, 교반기를 갖는 용기 내에서 질산의 존재 하에 있어서 가만히 교반하여 폴리테트라플루오로에틸렌을 응고시켰다. 응고된 폴리테트라플루오로에틸렌을 분리하고, 160 $^{\circ}$ C에 있어서 18시간 건조하여, 분말상의 결합제 8을 얻었다.
- [0300] 결합제 1 내지 6의 함유 수분을 측정된 결과, 모두 250ppm 이하였다.
- [0301] [결합제의 F/C비]
- [0302] F/C비는, MICRO CORDER JM10(J Science Lab사제)을 사용하여, 샘플량은 2mg, 연소로 950 $^{\circ}$ C, 환원로 550 $^{\circ}$ C, 헬륨 유량 200mL/min, 산소 유량 15 내지 25mL/min의 조건에서 CHN 동시 측정을 행하고, 4회 측정된 값의 평균값으로 하였다.

표 1

결착제	수성 분산제	수성 분산제 고형분량 [g]	CNT 고형분량 [g]	고형분 비율	CNT종	F/C비
결착제 1	PTFE-A	30	0.1	99.7 : 0.3	단층	2.21
결착제 2	PTFE-A	30	0.6	98.0 : 2.0	단층	2.13
결착제 3	PTFE-A	30	1.6	95.0 : 5.0	단층	1.92
결착제 4	PTFE-B	30	0.6	98.0 : 2.0	단층	2.14
결착제 5	PTFE-C	30	0.6	98.0 : 2.0	단층	2.08
결착제 6	PTFE-D	30	0.6	98.0 : 2.0	단층	2.15
결착제 7	PTFE-D	30	0.6	98.0 : 2.0	다층	-

[0303]

[0304] (실시에 1)

[0305] <정극 합제 시트의 제작>

[0306] 정극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NMC622)와, 도전 보조제로서 Li-100을 첨가하고, 믹서로 1500rpm으로 10분 간 교반하여 혼합물을 얻었다. 혼합물이 든 용기에 제작한 결착제 1을 첨가하고, 혼련기로 40rpm으로 2시간 교반하여, 혼합 분말 조성물을 얻었다. 조성은 질량비로 정극 활물질:결착제:Li-100 = 96.0:2.0:2.0으로 하였다.

[0307] 얻어진 혼합 분말 조성물을 벌크상으로 성형하고, 시트상으로 압연하였다.

[0308] 그 후, 조금 전 얻어진 압연 시트를 두 겹이 되도록 접음으로써 조분쇄하고, 다시 벌크상으로 성형한 후, 80도로 가열한 핫 플레이트 상에서 금속 롤을 사용하여 시트상으로 압연함으로써, 피브릴화를 촉진시키는 공정을 4번 반복하였다. 그 후, 또한 압연함으로써, 두께 약 500 μm 의 정극 합제 시트를 얻었다. 또한, 정극 합제 시트를 5cm×5cm로 잘라 내어, 80도로 가열한 롤 프레스기에 투입하고 압연을 행하였다. 또한, 피브릴화를 촉진시키기 위해 2kN의 하중을 반복하여 가하여 두께를 조정하였다. 겹을 조정하고 최종적인 정극 합제층의 두께는 90 μm , 밀도가 3.20g/cc로 되도록 조정하여 정극 합제 시트를 얻었다.

[0309] <정극의 제작>

[0310] 정극 합제 시트를 20 μm 의 알루미늄박과 접착시켰다. 접착제로는 N-메틸피롤리돈(NMP)에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 용해시키고, 카본 나노튜브(CNT)를 분산시킨 슬러리를 사용하였다. 알루미늄박에 상술한 접착제를 도포하고, 제작한 시트상 정극 합제를 기포가 들어가지 않도록 얹고, 120 $^{\circ}\text{C}$, 30분에서 진공 건조시켜, 집전체와 일체로 된 정극 시트를 제작하였다.

[0311] <전해액의 제작>

[0312] 유기 용매로서, 에틸렌카르보네이트(EC) 및 에틸메틸카르보네이트(EMC)의 혼합 용매(EC:EMC=30:70(체적비))를 샘플 병에 계량하고, 여기에 플루오로에틸렌카르보네이트(FEC)와 비닐렌카르보네이트(VC)를 1질량%씩 용해시켜 조제한 전해액 중의 LiPF_6 염의 농도가 1.1몰/L로 되도록 하고, 23 $^{\circ}\text{C}$ 에서 혼합함으로써, 전해액을 얻었다.

[0313] <전지의 제작>

[0314] 상기에서 제작한 정극 시트 및 폴리에틸렌제 세퍼레이터, 부극으로서 Li 금속을 사용하여, 코인 전지를 제작하였다. 상세하게는, 드라이 룸 내에서, 세퍼레이터를 정극과 부극 사이에 끼워서 장착하여, 전극체 전지로 하였다. 이 전극체 전지를, 스테인리스 용기로 이루어지는 전지 케이스(CR2032형 코인 전지용 부재)에 수용하였다. 전지 케이스에는 전해액을 주입하였다. 전지 케이스를 코킹기로 밀폐하여, 비수전해질 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.

[0315] [피브릴 직경]

[0316] 피브릴 직경은, 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0317] 주사형 전자 현미경(S-4800형 히타치 세이사쿠쇼제)을 사용하여, 정극 합제 시트의 확대 사진(7000배)을 촬영하여 화상을 얻었다. 이 화상에 수평 방향으로 등간격으로 2개의 선을 그어, 화상을 3등분하였다. 상방의 직선

상에 있는 모든 PTFE 섬유에 대해, PTFE 섬유 1개당 3개소의 직경을 측정하고, 평균한 값을 당해 PTFE 섬유의 직경으로 하였다. 측정할 3개소는, PTFE 섬유와 직선의 교점, 교점으로부터 각각 상하로 0.5 μ m씩 어긋나게 한 장소를 선택하였다. 상기 작업을, 하방의 직선 상에 있는 모든 PTFE 섬유에 대해 행하였다. 1매체의 화상을 기점으로 화면 우측 방향으로 1mm 이동하여, 다시 촬영을 행하고, 상기한 바와 같이 PTFE 섬유의 직경을 측정하였다. 이를 반복하여, 측정한 섬유 수가 80개를 초과한 시점에서 종료로 하였다. 상기 측정한 모든 PTFE 섬유의 직경의 중앙값을 피브릴 직경의 크기로 하였다.

- [0318] [초기 방전 용량 시험]
- [0319] 상기에서 제조한 리튬 이온 이차 전지를, 25℃에 있어서, 0.5C에 상당하는 전류로 4.3V까지 정전류-정전압 충전(이하, CC/CV 충전으로 표기함)(0.1C 컷)한 후, 0.5C의 정전류로 3V까지 방전하고, 이를 1사이클로 하여, 3사이클째의 방전 용량으로부터 초기 방전 용량을 구하였다.
- [0320] 비교예 1의 초기 용량을 100으로 하여 비교하였다.
- [0321] 각 시험은 이하의 방법으로 행하였다.
- [0322] [강도 측정]
- [0323] 인장 시험기(시마즈 세이사쿠쇼사제 오토그래프 AGS-X 시리즈 AGS-0.40 이상 2.50 이하 NX)를 사용하여, 1.0/분의 조건 하, 4mm 폭의 스트립형의 정극 합제 시트 시험편으로 측정하였다. 척 간 거리는 30mm로 하였다. 파단 될 때까지 변위를 부여하고, 측정한 결과의 최대 응력을 각 샘플의 강도로 하였다. 비교예 1을 100으로 하여 비교하였다.
- [0324] [전극 저항 측정]
- [0325] 정극 합제 시트를, 폭 5.0cm×길이 10cm의 정사각형으로 잘라 시험편으로 한다. 저항물계 로레스타 GP(미쓰비시 가가쿠사제)를 사용하여, 정극 활물질층의 4단자 저항을 JIS K7194;1994에 따라 측정하였다. 저항값이 작을 수록, 전지의 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0326] A: 10 Ω cm 미만
- [0327] B: 10 내지 40 Ω cm 미만
- [0328] C: 40 내지 100 Ω cm 미만
- [0329] D: 100 내지 200 Ω cm 미만
- [0330] E: 200 Ω cm 이상
- [0331] (실시에 2 내지 6)
- [0332] 표 2에 나타내는 결합제를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 비수전해질 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0333] (비교예 1)
- [0334] 다층 CNT를 포함하는 결합제 7을 사용한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 비수전해질 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.
- [0335] (비교예 2)
- [0336] 카본 나노튜브를 포함하지 않는 결합제 8을 사용하고, 조성은 질량비로 정극 활물질:PTFE:단층 CNT:Li-100=96.0:1.994:0.006:2.0으로 한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 비수전해질 리튬 이온 이차 전지를 얻었다.

표 2

	결착제	인장 강도 [%]	전극 저항	초기 용량 [%]
실시예 1	결착제 1	112	C	132
실시예 2	결착제 2	138	B	155
실시예 3	결착제 3	115	A	162
실시예 4	결착제 4	104	B	150
실시예 5	결착제 5	104	B	148
실시예 6	결착제 6	100	B	149
비교예 1	결착제 7	100	D	100
비교예 2	결착제 8	99	E	70

[0337]

[0338]

실시예 2, 4, 5의 정극 시트의 PTFE의 피브릴 직경을 측정된 결과, 피브릴 직경은 각각 47, 38, 39nm였다.

산업상 이용가능성

[0339]

본 개시의 결착제는, 특히 리튬 이온 이차 전지에 적합하게 사용할 수 있다.