



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0042328
(43) 공개일자 2023년03월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08K 3/22* (2006.01)
C08K 5/33 (2006.01) *C08L 27/16* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/1391* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/623 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2023-7006052
 (22) 출원일자(국제) 2021년07월01일
 심사청구일자 2023년02월21일
 (85) 번역문제출일자 2023년02월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2021/024890
 (87) 국제공개번호 WO 2022/044538
 국제공개일자 2022년03월03일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2020-146163 2020년08월31일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 구레하
 일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
 (72) 발명자
아시다, 가나
 일본 1038552 도쿄, 추오-쿠, 니혼바시-하마쵸, 3-3-2, 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
후지타, 마키
 일본 1038552 도쿄, 추오-쿠, 니혼바시-하마쵸, 3-3-2, 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
가토노, 마사타카
 일본 1038552 도쿄, 추오-쿠, 니혼바시-하마쵸, 3-3-2, 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **바인더, 전극 합제, 전극 및 비수 전해질 이차전지**

(57) 요약

본 발명의 바인더는 불화비닐리덴 단위를 50 몰% 이상 함유하는 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 함유한다.

(52) CPC특허분류

C08K 5/33 (2013.01)
C08L 27/16 (2013.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

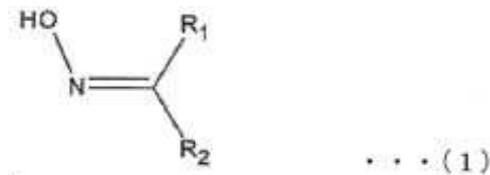
청구항 1

불화비닐리덴 단위를 50 몰% 이상 함유하는 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 함유하는 바인더.

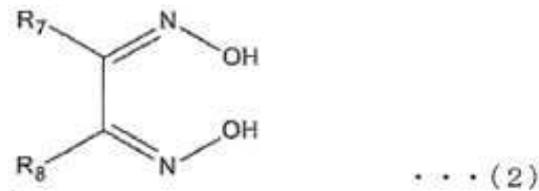
청구항 2

제1항에 있어서, 상기 옥심이 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 식 (2)로 표시되는 화합물, 및 하이드록시이미노기를 갖는 폴리머 또는 올리고머로부터 선택되는 적어도 1개의 옥심인, 바인더:

[화 1]



[화 2]



식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기, 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며,

R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며,

식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며,

R₇과 R₈은 서로 결합하여, R₇이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 6~18의 아릴기, 알데히드기 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며,

R₁ 및 R₂가 알킬기인 경우, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며,

상기 식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 6~18의 아릴기, 알데히드기 또는 탄소수 1~10의

알킬기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며,

R_7 및 R_8 이 알킬기인 경우, R_7 과 R_8 은 서로 결합하여, R_7 이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R_8 이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있는, 바인더.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 식 (1) 중, R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고,

R_1 및 R_2 가 알킬기인 경우, R_1 과 R_2 는 서로 결합하여, R_1 및 R_2 가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며,

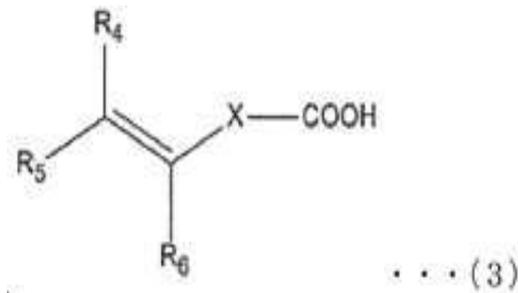
상기 식 (2) 중, R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고,

R_7 및 R_8 이 알킬기인 경우, R_7 과 R_8 은 서로 결합하여, R_7 이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R_8 이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있는, 바인더.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불화비닐리덴 중합체는 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 불화비닐리덴 중합체인, 바인더:

[화 3]



식 (3)에 있어서,

R_4 는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알킬기로 치환된 카복실기이고,

R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기이고,

X는 단결합, 또는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.

청구항 6

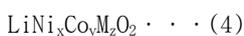
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해, 상기 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 함유량이 0.005~5 mmol인, 바인더.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 바인더와 활물질을 포함하는 전극 합제.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 활물질이 하기 식 (4)로 표시되는 리튬 금속 산화물이며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상인, 전극 합제.



(식 (4) 중, M은 Mn 또는 Al이며, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < z \leq 1$ 이다)

청구항 9

제7항 또는 제8항에 기재된 전극 합제로 형성된 전극 합체층을 집전체 위에 구비하는 전극.

청구항 10

제9항에 기재된 전극을 구비하는 비수 전해질 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 바인더에 관한 것이다. 상세하게는, 바인더, 당해 바인더를 사용한 전극 합제, 전극 및 비수 전해질 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 불화비닐리덴 유래의 반복 단위를 주로 포함하는 불화비닐리덴 중합체는 리튬 이온 이차전지 등의 전지의 바인더 수지로서 많이 사용되고 있다. 바인더 수지는 활물질을 집전체에 접촉시키기 위해 사용되는 것이다.

[0003] 전지의 고용량화를 목적으로, 니켈 비율이 높은 삼원계 양극 활물질을 사용하는 전지가 검토되고 있다. 한편, 삼원계 양극 활물질에는 염기가 많이 포함되기 때문에, 불화비닐리덴 중합체를 포함하는 바인더 조성물의 열화가 촉진되기 쉽다. 그리고, 당해 열화에 의해, 슬러리상의 전극 합제(이하, 전극 합제 슬러리라고도 한다)가 증점하여, 최종적으로 겔화된다. 겔화된 전극 합제 슬러리를 집전체에 도공하는 것은 곤란하다. 따라서, 삼원계 양극 활물질을 사용하는 전지에 있어서, 전극 합제는 보다 높은 겔화 내성이 요구되고 있다.

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1에는, 불화비닐리덴에서 유래하는 제1 구성 단위와, 이소시아네이트기 또는 가열했을 때 이소시아네이트기를 생성하는 구조를 갖는 구조 단위를 갖는 공중합체를 함유하는 바인더 조성물이 기재되어 있다. 당해 바인더 조성물은 장시간 보존해도 겔화되기 어렵다는 것이 기재되어 있다.

[0005] 또한, 특허문헌 2에는, 분산 수지, 폴리불화비닐리덴, 도전 카본, 용매 및 중합 금지제를 함유하는 리튬 이온 전지 양극용 도전 페이스트가 기재되어 있다. 당해 페이스트는 고점도이며, 겔화가 억제되는 것이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2019-160675호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2017-228412호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나, 특허문헌 1 및 2에 기재되는 바인더 조성물 및 도전 페이스트이더라도 전극 합제의 겔화 내성이 충분하지 않아, 전극 합제의 겔화를 억제하는 바인더의 개발이 요구되고 있다.

[0008] 본 발명은 상기 종래 기술이 갖는 과제에 비추어 이루어진 것으로, 종래의 바인더보다 전극 합제의 겔화를 억제하는 바인더를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명자들은 상술한 과제를 해결하기 위해 예의 검토를 거듭한 결과, 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 포함하는 바인더를 전극 합제에 사용함으로써, 뜻밖에도 전극 합제의 겔화를 억제할 수 있는 것을 밝혀낸 것에 기초하여, 본 발명을 하기에 이르렀다.

[0010] 즉, 본 발명의 일 태양에 관한 바인더는 불화비닐리덴 단위를 50 몰% 이상 함유하는 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 함유한다.

발명의 효과

[0011] 본 발명의 일 태양에 의하면, 전극 합제의 겔화를 억제하는 바인더를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] (바인더)

[0013] 본 실시형태의 바인더는 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 함유한다. 본 실시형태에 관한 바인더는 전극 활물질을 집전체 위에 결착하기 위한 결착제로서 사용되는 것이다.

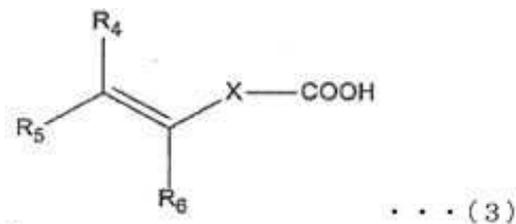
[0014] 본 실시형태의 바인더는 옥심을 함유함으로써, 전극 합제의 겔화를 억제할 수 있다. 즉, 본 실시형태의 바인더는 겔화 내성이 높다. 예를 들어, 조제 직후의 전극 합제의 점도보다 점도가 상승했을 때, 겔화가 진행되고 있다고 판단할 수 있다.

[0015] (불화비닐리덴 중합체)

[0016] 본 명세서에 있어서 「불화비닐리덴 중합체」란, 불화비닐리덴의 단독 중합체(호모폴리머), 및 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체(모노머)와 불화비닐리덴의 공중합체(코폴리머)를 모두 포함하는 것이다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 단량체로서는, 예를 들어 공지의 단량체 중에서 적절히 선택할 수 있다. 불화비닐리덴을 공중합시키는 경우, 코폴리머는 불화비닐리덴을 주 구성성분으로서 포함한다. 상세하게는, 코폴리머는 불화비닐리덴 단위를 50 몰% 이상으로 함유하며, 불화비닐리덴 단위를 80 몰% 이상으로 함유하는 것이 바람직하고, 불화비닐리덴 단위를 90 몰% 이상으로 함유하는 것이 보다 바람직하다.

[0017] 불화비닐리덴 중합체가 코폴리머인 경우, 불화비닐리덴을 주 구성성분으로 하고, 이하의 식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 포함하는 불화비닐리덴 중합체인 것이 바람직하다.

[0018] [화 1]



[0019] 식 (3)에 있어서, R⁴는 수소 원자, 탄소수 1~5의 알킬기, 또는 탄소수 1~5의 알킬기로 치환된 카복실기이고, R⁵ 및 R⁶은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기이다. 중합 반응의 관점에서, 특히 R⁴ 및 R⁵는 입체 장애가 작은 치환기인 것이 요망되며, 수소 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 수소 또는 메틸기인 것이 바람직하다.

[0021] 식 (3)에 있어서, X는 단결합 또는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다. 원자단에서의 분자량은 바람직하게는 200 이하이다. 또한, 원자단에서의 분자량의 하한에 특별히 한정은 없으나, 통상은 15이다. 원자단의 분자량이 상술한 범위 내임으로써, 전극 합제 슬러리의 겔화를 적합하게 억제할 수 있다. 여기서, 「주쇄의 원자수」란, 식 (3)에서의 X의 우측에 기재된 카복실기와 X의 좌측에 기재된 기(R⁴R⁵=CR⁶-)를 가장 적은 원자수로 연결하는 쇠의 골격 부분의 원자수를 의미하고 있다. 또한 X는 관능기를 측쇄로서 포함함으로써 분지되어 있을 수도 있다. X에 포함되는 측쇄는 1개일 수도 있고, 복수 포함되어 있을 수도 있다. 또한, X가 단결합인 경우, 식 (3)에서의 화합물은 카복실기가 R⁶에 결합하는 탄소 원자에 대해 직접 결합하고 있는 구조가 된다.

[0022] 식 (3)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 화합물의 예로서, 아크릴산(AA), 메타크릴산, 2-카복시에틸 아크릴레이트(CEA), 2-카복시에틸 메타크릴레이트, 말레산 모노메틸 에스테르, 아크릴로일옥시에틸 숙신산(AES), 아크릴로일옥시프로필 숙신산(APS), 메타크릴로일옥시에틸 숙신산, 메타크릴로일옥시프로필 숙신산 등을 들 수 있다.

- [0023] 불화비닐리덴 중합체는 불화비닐리덴 및 식 (3)으로 표시되는 구조 단위 이외의 다른 화합물의 성분을 구성 단위로 가지고 있을 수도 있다. 이러한 다른 화합물로서는, 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르로 대표되는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 등; (메타)아크릴산 글리시딜 및 (메타)아크릴산 메틸 등으로 대표되는, 말단에 COOH기를 갖지 않는 (메타)아크릴레이트계 모노머를 들 수 있다.
- [0024] 불화비닐리덴 중합체가 코폴리머인 경우, 변성량(불화비닐리덴 중합체 중의 식 (3)으로 표시되는 구조 단위)은 0.01~10 몰% 갖는 것이 바람직하며, 0.1~5 몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 0.2~1 몰% 갖는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 불화비닐리덴 중합체 중의 불화비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 90~99.99 몰% 갖는 것이 바람직하며, 95~99.90 몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 99.00~99.80 몰% 갖는 것이 더욱 바람직하고, 99.50~99.80 몰% 갖는 것이 특히 바람직하다. 식 (3)으로 표시되는 구성 단위가 상기 범위임으로써, 조제 직후의 전극 합체의 점도에 대한 보존 후의 전극 합체 점도 변화가 작아, 안정적인 점도의 전극 합체를 얻을 수 있다.
- [0025] 불화비닐리덴 중합체의 불화비닐리덴 단위의 양, 및 식 (3)으로 표시되는 구성 단위의 양은 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼 혹은 ¹⁹F NMR 스펙트럼 또는 중화 적정에 의해 구할 수 있다.
- [0026] (불화비닐리덴 중합체의 예)
- [0027] 불화비닐리덴 중합체로서는 시판의 것을 이용할 수 있다. 예를 들어, 가부시키가이샤 구레하(KUREHA CORPORATION) 제품 KF#7300, KF#9100, KF#9700, KF#7500, KF#9400 등을 들 수 있다.
- [0028] (불화비닐리덴 중합체의 고유 점도(inherent viscosity, η_i))
- [0029] 본 실시형태에서 사용되는 불화비닐리덴 중합체의 고유 점도는 특별히 한정되지 않으나, 0.5~5.0 dl/g인 것이 바람직하며, 1.0 dl/g 이상 4.5 dl/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.5 dl/g 이상 4.0 dl/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 고유 점도가 상기 범위이면, 전극 합체 슬러리를 도공할 때 전극의 두께 불균일을 발생시키지 않고 전극 제작을 용이하게 수행할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0030] 고유 점도(η_i)는, 예를 들어 이하와 같이 하여 산출한다. 불화비닐리덴 중합체 80 mg을 20 mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해함으로써 중합체 용액을 제작한다. 제작한 중합체 용액의 점도 η 를 30°C의 항온조 내에서 우베로데(Ubbelohde) 점도계를 이용하여 측정한다. 그리고, 이하의 식으로부터 고유 점도(η_i)를 산출한다.
- [0031] $\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$
- [0032] 상기 식 중, η_0 은 용매인 N, N-디메틸포름아미드의 점도, C는 제작한 중합체 용액에서의 불화비닐리덴 중합체의 농도(0.4 g/dL)이다.
- [0033] (불화비닐리덴 중합체의 중합 방법)
- [0034] 불화비닐리덴 중합체의 중합 방법으로서 특별히 한정은 없으며, 종래 공지의 중합 방법을 이용할 수 있다. 중합 방법으로서, 예를 들어 현탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 등을 들 수 있는데, 그 중에서도 후처리의 용이함 등의 관점에서 수계의 현탁 중합 또는 유화 중합이 바람직하며, 수계의 현탁 중합이 특히 바람직하다.
- [0035] (옥심)
- [0036] 본 실시형태의 바인더에 함유하는 옥심은 알데히드 또는 케톤의 카보닐기의 산소 원자가 하이드록시이미노기(=NOH)로 치환된 화합물이다. 즉, 알데히드 유래의 옥심(RCH=NOH)과 케톤 유래의 옥심(R'RC=NOH)이 존재한다.
- [0037] 옥심의 예로서, 식 (1)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.
- [0038] [화 2]
- · · (1)
- [0039]
- [0040] 식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의

알케닐기, 탄소수 2~10의 알킬닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.

[0041] 식 (1) 중, 알킬기의 탄소수는 1~10이며, 바람직하게는 1~5이고, 보다 바람직하게는 1~2이다. 알케닐기의 탄소수는 2~10이며, 바람직하게는 2~6이고, 보다 바람직하게는 2~4이다. 알킬닐의 탄소수는 2~10이며, 바람직하게는 2~6이고, 보다 바람직하게는 2~4이다. 사이클로알킬기의 탄소수는 3~10이며, 바람직하게는 3~7이고, 보다 바람직하게는 5~7이다. 아릴기의 탄소수는 6~18이며, 바람직하게는 6~10이고, 보다 바람직하게는 6~8이다. 아르알킬기의 탄소수는 7~14이며, 바람직하게는 7~11이고, 보다 바람직하게는 7~9이다. 복소환기의 탄소수는 3~13이며, 바람직하게는 3~10이고, 보다 바람직하게는 3~8이다.

[0042] 식 (1) 중, R₁과 R₂가 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성하는 경우, 환은 방향족환일 수도 있고, 비방향족환일 수도 있다. 또한, 식 (1)로 표시되는 화합물은 공액계 화합물일 수도 있다. 환은 3~12원환일 수도 있으며, 바람직하게는 3~8원환이다. 이러한 환을 형성하고 있는 경우의 화합물로서는, HO-N=R₃으로 표시되는 화합물이 바람직하며, 여기서, R₃은 탄소수 3~8의 사이클로알킬기이다. 당해 사이클로알킬기의 수소 원자는 탄소수 1~10의 알킬기로 치환되어 있을 수도 있다.

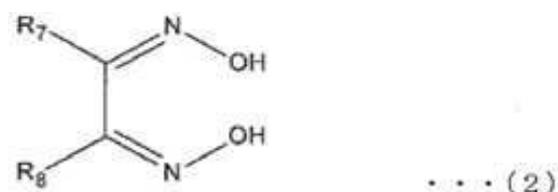
[0043] 식 (1)로 표시되는 화합물로서, 아세톤 옥심(아세톡심), 2-부타논 옥심(메틸 에틸 케톤 옥심), 메틸 이소프로필 케톤 옥심, 메틸 터셔리 부틸 케톤 옥심, 디터셔리 부틸 케톤 옥심, 2-펜타논 옥심, 3-펜타논 옥심, 1-사이클로헥실-1-프로판논 옥심, 아세트알데히드 옥심(아세트알데히드 옥심), 벤즈알데히드 옥심(벤즈알데히드 옥심), 아세트페논 옥심, 벤조페논 옥심, 4-하이드록시아세트페논 옥심, 사이클로프로판논 옥심, 사이클로부타논 옥심, 사이클로펜타논 옥심, 사이클로헥사논 옥심, 사이클로헵타논 옥심, 사이클로옥타논 옥심, 사이클로노나논 옥심, 사이클로데카논 옥심, 사이클로도데카논 옥심, 벤조퀴논 디옥심, 벤조퀴논 모노옥심, 2, 3-부탄디온 모노옥심, 아세트아미드 옥심, 3-하이드록시-3-메틸-2-부타논 옥심, α-벤조인 옥심, 1, 3-디히드록시아세톤 옥심, 2-이소니트로소프로피오페논 등을 들 수 있다.

[0044] 본 실시형태의 바인더에 있어서, 고겔화 내성 등의 점에서, 식 (1)로 표시되는 화합물은 R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 6~18의 아릴기, 알데히드기 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되는 것이 바람직하다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있다. 또한, R₁ 및 R₂가 알킬기인 경우, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다. 바람직한 태양인 식 (1)로 표시되는 화합물로서, 아세톡심, 2-부타논 옥심, 사이클로헥사논 옥심, 아세트알데히드 옥심, 벤즈알데히드 옥심, 2, 3-부탄디온 모노옥심 등을 들 수 있다.

[0045] 본 실시형태의 바인더에 있어서, 고겔화 내성 등의 점에서, 식 (1)로 표시되는 화합물은 R₁ 및 R₂가 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다. 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, 또한 R₁ 및 R₂가 알킬기인 경우, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다. 보다 바람직한 태양인 식 (1)로 표시되는 화합물로서, 아세톡심, 2-부타논 옥심, 사이클로헥사논 옥심 등을 들 수 있다.

[0046] 또한, 옥심의 예로서, 식 (2)로 표시되는 화합물을 들 수 있다.

[0047] [화 3]



[0048]

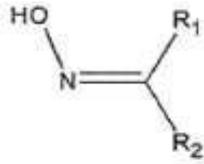
- [0049] 식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₇과 R₈은 서로 결합하여, R₇이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.
- [0050] 식 (2)로 표시되는 화합물로서, 디메틸글리옥심, 메틸에틸글리옥심, 디에틸글리옥심, 디페닐글리옥심 등을 들 수 있다.
- [0051] 식 (2)의 바람직한 치환기(R₇ 및 R₈)의 태양은 식 (1)의 바람직한 치환기(R₁ 및 R₂)의 태양과 동일하다. 바람직한 태양인 식 (2)로 표시되는 화합물로서, 디메틸글리옥심 등을 들 수 있다.
- [0052] 또한, 옥심의 예로서, 하이드록시이미노기를 포함하는 폴리머(이하, 「옥심 폴리머」라고 나타내는 경우가 있다) 또는 하이드록시이미노기를 포함하는 올리고머(이하, 「옥심 올리고머」라고 나타내는 경우가 있다)를 들 수 있다. 옥심 폴리머 및 옥심 올리고머는 저휘발성이기 때문에, 저분자량의 옥심을 이용하는 경우와 비교하여 바인더의 장기 보존이 가능해진다.
- [0053] 옥심 폴리머 또는 옥심 올리고머는 하이드록시이미노기를 포함하는 모노머 혹은 올리고머를 중합하거나, 또는 케톤기를 골격에 갖는 폴리머 혹은 올리고머에 하이드록시아민을 반응시킴으로써 합성할 수 있다. 케톤기를 골격에 갖는 폴리머로서는, 예를 들어 폴리(메틸 비닐 케톤), 폴리케톤(PK), 폴리에테르 케톤(PEK), 폴리에테르 에테르 케톤(PEEK), 폴리에테르 케톤 케톤(PEKK), 폴리에테르 에테르 케톤 케톤(PEEKK), 폴리에테르 케톤 에테르 케톤(PEKEKK) 등을 들 수 있다.
- [0054] 옥심 폴리머 또는 옥심 올리고머의 예로서, 폴리(메틸 비닐 옥심) 등을 들 수 있다.
- [0055] 상기 옥심은 1종 단독으로 이용할 수도 있고, 2종 이상을 병용할 수도 있다.
- [0056] 또한, 바인더에 있어서, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해, 옥심이 0.005~5 mmol 포함되어 있는 것이 바람직하며, 0.1~5 mmol 포함되어 있는 것이 보다 바람직하고, 0.25~5 mmol 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한 바인더에 있어서 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해, 옥심이 갖는 하이드록시이미노기가 0.005~5 mmol 포함되어 있는 것이 바람직하며, 0.1~5 mmol 포함되어 있는 것이 보다 바람직하고, 0.25~5 mmol 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0057] 본 실시형태의 바인더의 형태는 특별히 한정되지 않으며, 분말상일 수도 액상일 수도 있다. 또한, 바인더는 용매를 포함하고 있을 수도 있다. 용매는 비수 용매일 수도 있고, 물일 수도 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리메틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 아세톤, 아세트산 에틸, 아세트산 n-부틸, n-부탄올, 디프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 및 사이클로헥산 등을 들 수 있다. 이들 용매는 2종류 이상을 혼합하여 이용할 수도 있다.
- [0058] [전극 합제]
- [0059] 본 실시형태의 전극 합제는 상기 바인더와 활물질을 포함한다. 전극 합제는 도전 조제, 비수 용매, 안료 분산제 및 분산 안정제 등을 포함하고 있을 수도 있다.
- [0060] 전극 합제는 도포 대상인 집전체의 종류 등에 따라 활물질 등의 종류를 변경함으로써, 양극용 전극 합제 또는 음극용 전극 합제로 할 수 있다. 불화비닐리덴 중합체는 일반적으로 우수한 내산화성을 가지고 있기 때문에, 본 실시형태의 전극 합제는 양극용 전극 합제로서 이용하는 것이 바람직하다.
- [0061] (활물질)
- [0062] 양극 활물질로서는 리튬 금속 산화물이 전형적으로 이용된다. 양극 활물질은 리튬 금속 산화물 외에, 예를 들어 불순물 및 첨가제 등을 포함하고 있을 수도 있다. 또한, 양극 활물질에 포함되는 불순물 등 및 첨가제 등의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 리튬 금속 산화물로서는, 예를 들어 LiMnO₂, LiMn₂O₄, LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xCo_{1-x}O₂(0<x<1), LiNi_xCo_yMn_{1-x-}

$yO_2(0 < x < 1, 0 < y < 1)$, $LiNi_xCo_yAl_{1-x-y}O_2(0 < x < 1, 0 < y < 1)$, $LiFePO_4$ 등을 들 수 있다.

- [0064] 리튬 금속 산화물이 Ni를 함유하는 것은 용량 밀도를 높임으로써 이차전지를 고용량화할 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한 리튬 금속 산화물이 Ni에 더하여, 추가로 Co 등을 함유하는 것은 충방전 과정에서의 결정 구조 변화가 억제됨으로써 안정적인 사이클 특성을 나타내는 점에서 바람직하다.
- [0065] 바람직한 리튬 금속 산화물로서, 이하의 식 (4)로 표시되는 리튬 금속 산화물(삼원 리튬 금속 산화물)을 들 수 있다. 삼원 리튬 금속 산화물은 충전 전위가 높은 동시에 우수한 사이클 특성을 갖기 때문에, 본 실시형태에서의 전극 활물질로서 특히 바람직하게 이용된다.
- [0066] $LiNi_xCo_yM_zO_2 \cdots (4)$
- [0067] (식 중, M은 Mn 또는 Al이며, $0 < x \leq 1, 0 < y \leq 1, 0 < z \leq 1$ 이다)
- [0068] 바람직한 리튬 금속 산화물의 구체적인 예로서, $Li_{1.00}Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$ (NCM523), $Li_{1.00}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622), $Li_{1.00}Ni_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$ (NCM811) 및 $Li_{1.00}Ni_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA811)를 들 수 있다. 이들 바람직한 리튬 금속 산화물은 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다. 당해 추출은 JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로의 상온(25℃)에서의 추출이다.
- [0069] 구체적으로는, 상기 pH의 값은 전극 활물질 중량의 50배 양의 초순수에 전극 활물질을 넣고, 자석 교반기(magnetic stirrer)로 회전수: 600 rpm으로 10분간 교반을 수행하고, 그 용액을 가부시키가이샤 호리바세이사쿠쇼(HORIBA, Ltd.) 제품 pH 미터 MODEL: F-21을 이용하여 pH 측정을 수행하여 얻어진다.
- [0070] 상기 물의 pH가 적어도 10.5 이상인 양극 활물질을 포함하는 전극 합제 슬러리는 당해 슬러리 중에 염기를 많이 포함하기 때문에, 전극 합제가 열화되기 쉽다. 그 결과, 전극 합제 슬러리의 증점이 발생하기 쉽다. 전극 합제 슬러리의 증점을 억제하는 경우, 양극 활물질의 수세에 의한 염기의 제거가 필요하다. 그러나, 본 실시형태의 전극 합제는 옥심을 포함함으로써, 염기가 많이 포함되는 양극 활물질을 사용하더라도 전극 합제 슬러리의 증점(전극 합제의 겔화)이 억제된다. 따라서, 본 실시형태의 전극 합제는 옥심을 포함함으로써, 양극 활물질의 수세를 수행할 필요가 없다.
- [0071] 음극 활물질로서는 탄소 재료, 금속·합금 재료 및 금속 산화물 등을 비롯한 종래 공지 재료들을 이용할 수 있다. 이들 중, 전지의 에너지 밀도를 보다 높이는 관점에서 탄소 재료가 바람직하며, 탄소 재료로서는 인조 흑연, 천연 흑연, 난흑연화 탄소 및 이흑연화 탄소 등을 들 수 있다.
- [0072] 전극 합제에 있어서, 활물질의 양을 100 질량부로 했을 때, 불화비닐리덴 중합체가 0.2~15 질량부 포함되어 있는 것이 바람직하며, 0.5~10 질량부 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0073] 또한, 전극 합제에 있어서, 활물질 100 g에 대해, 옥심이 0.01~10 mmol 포함되어 있는 것이 바람직하며, 0.2~10 mmol 포함되어 있는 것이 보다 바람직하고, 0.5~10 mmol 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 활물질 100 g에 대해, 옥심이 갖는 하이드록시이미노기가 0.01~10 mmol 포함되어 있는 것이 바람직하며, 0.2~10 mmol 포함되어 있는 것이 보다 바람직하고, 0.5~10 mmol 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.
- [0074] (도전 조제)
- [0075] 도전 조제는 $LiCoO_2$ 등의 전자 전도성이 작은 활물질을 사용하는 경우에, 전극 합제층의 도전성을 향상시킬 목적으로 첨가할 수도 있다. 도전 조제로서는, 예를 들어 카본 블랙, 카본 나노 튜브, 흑연 미분말 및 흑연 섬유 등의 탄소질 물질, 및 니켈 및 알루미늄 등의 금속 미분말 또는 금속 섬유를 이용할 수 있다.
- [0076] (비수 용매)
- [0077] 비수 용매는 상술한 바인더에 포함할 수 있는 비수 용매로서 예시한 것을 이용할 수 있으며, 예로서 N-메틸피롤리돈(NMP) 등을 들 수 있다. 또한, 비수 용매는 1종 단독일 수도, 2종 이상을 혼합할 수도 있다.
- [0078] (전극 합제의 다른 성분)
- [0079] 본 실시형태의 전극 합제는 상술한 성분 이외의 다른 성분을 포함하고 있을 수도 있다. 다른 성분으로서, 예를 들어 폴리비닐 피롤리돈 등의 안료 분산제 등을 들 수 있다.
- [0080] (전극 합제의 조제)

- [0081] 본 실시형태에 관한 전극 합제는, 예를 들어 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 포함하는 바인더 및 활물질을 균일한 슬러리가 되도록 혼합할 수 있으며, 혼합할 때의 순서는 특별히 한정되지 않는다. 또한 바인더로서 용매를 포함하는 바인더를 이용하는 경우, 바인더에 당해 용매를 가하기 전에 전극 활물질 등을 가할 수도 있다. 예를 들어, 바인더에 전극 활물질을 첨가하고, 이어서 용매를 첨가하고, 교반 혼합하여 전극 합제를 얻을 수도 있다. 또한 전극 활물질을 용매에 분산하고, 거기에 바인더를 첨가하고, 교반 혼합하여 전극 합제를 얻을 수도 있다. 혹은, 바인더로서 용매를 포함하는 바인더에 전극 활물질을 첨가하고, 교반 혼합하여 전극 합제를 얻을 수도 있다.
- [0082] 또한, 옥심과 활물질을 혼합시킨 후, 불화비닐리덴 중합체를 혼합시킴으로써도 조제할 수 있다.
- [0083] [전극]
- [0084] 본 실시형태에 관한 전극은 상기 전극 합제로 형성된 전극 합제층을 집전체 위에 구비한다. 본 명세서 등에서 「전극」이란, 특별히 언급이 없는 한, 본 실시형태의 전극 합제로 형성되는 전극 합제층이 집전체 위에 형성되어 있는 전지의 전극을 의미한다.
- [0085] (집전체)
- [0086] 집전체는 전극의 기재이며, 전기를 꺼내기 위한 단자이다. 집전체의 재질로서는 철, 스테인리스강, 강, 구리, 알루미늄, 니켈 및 티탄 등을 들 수 있다. 집전체의 형상은 박 또는 망인 것이 바람직하다. 전극이 양극인 경우, 집전체로서는 알루미늄박으로 하는 것이 바람직하다. 집전체의 두께는 5 μm~100 μm인 것이 바람직하고, 5~20 μm가 보다 바람직하다.
- [0087] (전극 합제층)
- [0088] 전극 합제층은 상술한 전극 합제를 집전체에 도포하고, 건조시킴으로써 얻어지는 층이다. 전극 합제의 도포 방법으로서의 당해 기술 분야에서의 공지된 방법을 이용할 수 있으며, 바 코터, 다이 코터 또는 콤마 코터 등을 이용하는 방법을 들 수 있다. 전극 합제층을 형성시키기 위한 건조 온도로서는 50℃~170℃인 것이 바람직하며, 50℃~150℃인 것이 보다 바람직하다. 전극 합제층은 집전체의 양면에 형성될 수도 있고, 어느 한쪽 면에만 형성될 수도 있다.
- [0089] 전극 합제층의 두께는 편면당 통상은 20~600 μm이며, 바람직하게는 20~350 μm이다. 또한, 전극 합제층을 프레스하여 밀도를 높일 수도 있다. 또한, 전극 합제층의 단위 면적당 중량은 통상은 20~700 g/m²이며, 바람직하게는 30~500 g/m²이다.
- [0090] 전극은 상술한 바와 같이, 양극용 전극 합제를 이용하여 전극 합제층이 얻어지는 경우에는 양극이 되고, 음극용 전극 합제를 이용하여 전극 합제층이 얻어지는 경우에는 음극이 된다. 본 실시형태에 관한 전극은, 예를 들어 리튬 이온 이차전지 등의 비수 전해질 이차전지의 양극으로서 이용할 수 있다.
- [0091] [비수 전해질 이차전지]
- [0092] 본 실시형태의 비수 전해질 이차전지는 상기 전극을 구비한다. 비수 전해질 이차전지에서의 다른 부재에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 종래 이용되고 있는 부재를 이용할 수 있다.
- [0093] 비수 전해질 이차전지의 제조 방법으로서, 예를 들어 음극층과 양극층을 세퍼레이터를 개재하여 중첩시켜 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하고 봉구(封口)하는 방법을 들 수 있다. 이 제조 방법에서, 전극액의 주입 후의 열프레스에 의해, 전극 합제에 함유되는 불화비닐리덴 중합체의 적어도 일부가 용융되어 세퍼레이터와 접촉한다.
- [0094] [정리]
- [0095] 본 실시형태에 관한 바인더는 불화비닐리덴 단위를 50몰% 이상 함유하는 불화비닐리덴 중합체와 옥심을 함유한다.
- [0096] 또한, 본 실시형태에 관한 바인더에 있어서, 상기 옥심이 하기 식 (1)로 표시되는 화합물, 식 (2)로 표시되는 화합물, 및 하이드록시이미노기를 갖는 폴리머 또는 올리고머로부터 선택되는 적어도 1개의 옥심인 것이 바람직하다.

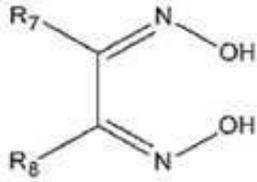
[0097] [화 4]



... (1)

[0098]

[0099] [화 5]



... (2)

[0100]

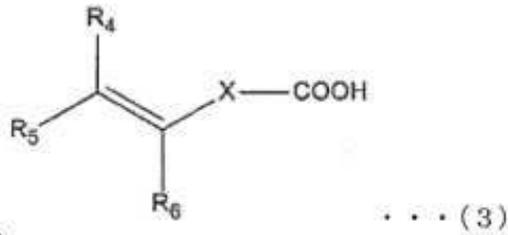
[0101] 상기 식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며, 식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 알데히드기, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알케닐기, 탄소수 2~10의 알키닐기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알케닐기, 탄소수 6~18의 아릴기, 탄소수 7~14의 아르알킬기 또는 탄소수 3~13의 복소환기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₇과 R₈은 서로 결합하여, R₇이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.

[0102] 또한, 본 실시형태에 관한 바인더에 있어서, 상기 식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 6~18의 아릴기, 알데히드기 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₁ 및 R₂가 알킬기인 경우, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며, 상기 식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 6~18의 아릴기, 알데히드기 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고, 이들 기의 수소 원자의 일부 또는 전부가 탄소수 1~10의 알킬기, 아릴기, 하이드록실기 및 아미노기로부터 선택되는 치환기로 치환되어 있을 수도 있으며, R₇ 및 R₈이 알킬기인 경우, R₇과 R₈은 서로 결합하여, R₇이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.

[0103] 또한, 본 실시형태에 관한 바인더에 있어서, 상기 식 (1) 중, R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고, R₁ 및 R₂가 알킬기인 경우, R₁과 R₂는 서로 결합하여, R₁ 및 R₂가 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있으며, 상기 식 (2) 중, R₇ 및 R₈은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~10의 알킬기로부터 선택되고, R₇ 및 R₈이 알킬기인 경우, R₇과 R₈은 서로 결합하여, R₇이 결합하고 있는 탄소 원자 및 R₈이 결합하고 있는 탄소 원자와 함께 환을 형성할 수도 있다.

[0104] 또한, 본 실시형태에 관한 바인더에 있어서, 상기 불화비닐리덴 중합체는 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물에서 유래하는 구조 단위를 함유하는 불화비닐리덴 중합체일 수도 있다.

[0105] [화 6]



[0106]

[0107] 식 (3)에 있어서, R₄는 수소 원자, 탄소수 1-5의 알킬기, 또는 탄소수 1-5의 알킬기로 치환된 카복실기이고, R₅ 및 R₆는 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1-5의 알킬기이고, X는 단결합, 또는 주쇄가 원자수 1-20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.

[0108] 또한, 본 실시형태에 관한 전극 합제에 있어서, 상기 활물질이 하기 식 (4)로 표시되는 리튬 금속 산화물이며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상인 것이 바람직하다.

[0109] $LiNi_xCo_yM_zO_2$. . . (4)

[0110] (식 (4) 중, M은 Mn 또는 Al이며, $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $0 < z \leq 1$ 이다)

[0111] 또한, 본 실시형태에 관한 전극 합제에 있어서, 상기 활물질 100 g에 대해, 상기 옥심의 함유량이 0.01~10 mmol 인 것이 바람직하다.

[0112] 본 실시형태에 관한 전극은 상기 전극 합제로 형성된 전극 합제층을 집전체 위에 구비한다.

[0113] 본 실시형태에 관한 비수 전해질 이차전지는 상기 전극을 구비한다.

[0114] 이하에 실시예를 나타내어, 본 발명의 실시형태에 대해 더욱 상세히 설명한다. 물론, 본 발명의 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니며, 세부에 대해서는 다양한 태양이 가능한 것은 물론이다. 또한, 본 발명이 상술한 실시형태로 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타낸 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 문헌 모두가 참고로서 인용된다.

[0115] **실시예**

[0116] [조제예 1] VDF/APS 공중합체의 조제

[0117] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1096 g, 메톨로즈(METULOSE) 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제품) 0.2 g, 50 wt% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 426 g 및 아크릴로일옥시프로필 숙신산(APS)의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 투입했다. 26℃까지 1시간으로 승온 후, 26℃를 유지하고, 6 wt%의 APS 수용액을 0.5 g/min의 속도로 서서히 첨가했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수 및 건조시켜, 극성기를 포함하는 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS 공중합체)를 얻었다. APS는 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량 4.0 g을 첨가했다.

[0118] [조제예 2] VDF/HFP/APS 공중합체의 조제

[0119] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1048 g, 메톨로즈 SM-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.62 g, 50 wt% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 3.95 g, 불화비닐리덴 374 g, 헥사플루오로프로필렌(HFP) 40 g 및 APS의 초기 첨가량 0.37 g의 각 양을 투입하고, 29℃로 가열했다. 중합 중에 압력을 일정하게 유지하는 조건으로, 2 wt% APS 수용액을 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수 및 건조시켜, 불화비닐리덴 공중합체(VDF/HFP/APS 공중합체)를 얻었다. APS는 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량 3.66 g을 첨가했다.

[0120] [조제예 3] VDF/AA 공중합체의 조제

[0121] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 900 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.4 g, 50 wt% 퍼부틸 퍼피발레이트-프론 225cb 용액 4 g, 불화비닐리덴 396 g 및 아크릴산(AA)의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 투입하고, 50℃로 가열했다. 중합 중에 압력을 일정하게 유지하는 조건으로, 3중량% AA 수용

액을 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수 및 건조시켜, 불화비닐리덴 공중합체 (VDF/AA)를 얻었다. AA는 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량 1.96 g을 첨가했다.

- [0122] [조제예 4] VDF/MMM 공중합체의 조제
- [0123] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1040 g, 메탈로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시카가이사 제품) 0.8 g, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트 2 g, 불화비닐리덴 396 g 및 말레산 모노메틸 에스테르 4 g의 각 양을 투입하고, 28°C에서 현탁 중합했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수 및 건조시켜, 불화비닐리덴 공중합체(VDF/MMM)를 얻었다.
- [0124] [조제예 5] 폴리(메틸 비닐 옥심)의 합성
- [0125] 질소 치환한 200 mL 3구 플라스크에 메틸 비닐 케톤 10 g(143 mmol), 2, 2'-아조비스(이소부티로니트릴) 1 g(6 mmol), 및 20분간 질소 버블링한 톨루엔 40 mL를 넣고, 70°C에서 3.5시간 교반했다. 교반 후의 반응 용액을 다량의 헥산에 가하고, 석출한 폴리(메틸 비닐 케톤)을 포함하는 조 생성물(crude product)을 회수했다. 계속해서 얻어진 조 생성물 전량, 황산 하이드록실아민 12.8 g(78 mmol) 및 피리딘 60 mL를 200 mL 3구 플라스크에 넣고, 80°C에서 4시간 교반했다. 교반 후의 반응 용액을 다량의 순수에 가하고, 석출물을 여별(濾別)하여, 목적물의 옥심 폴리머인 폴리(메틸 비닐 옥심)을 6.8 g, 수율 56%로 얻었다.
- [0126] [실시에 1] 전극 합체의 조제
- [0127] 전극 활물질로서 NCA811을 사용했다. NCA811에 도전 조제로서 카본 블랙(SP: Timcal Japan사 제품 SuperP(등록 상표), 평균 입자 지름: 40 nm, 비표면적: 60 m²/g)을 가하고, 분체 혼합을 수행했다.
- [0128] 조제예 1에서 얻어진 VDF/APS 공중합체 및 아세톡심을 N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」라고 나타낸다)에 용해하여, 바인더 용액을 제작했다. 당해 바인더 용액은 6 wt%의 불화비닐리덴 중합체와, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해 0.34 mmol의 아세톡심을 포함한다. 또한 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 아세톡심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.
- [0129] NCA811 및 카본 블랙의 혼합물에 대해, 바인더 용액을 2회에 나누어 첨가하고, 혼련을 수행했다. 구체적으로는, 고형분 농도가 81.5 wt%가 되도록 바인더 용액을 첨가하고, 2000 rpm으로 2.5분간 1차 혼련을 수행했다. 이어서, 나머지 바인더 용액을 첨가하여 고형분 농도를 75 wt%로 하고, 2000 rpm으로 3분간 2차 혼련을 수행함으로써, 전극 합체를 얻었다. 얻어진 전극 합체에서의 전극 활물질, 카본 블랙 및 VDF/APS 공중합체의 중량비(전극 활물질:카본 블랙:VDF/APS 공중합체)는 100:2:2였다.
- [0130] [실시에 2] 전극 합체의 조제
- [0131] 바인더 용액 중의 아세톡심의 양을 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해 0.17 mmol로 한 이외는, 실시에 1과 동일하게 전극 합체를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 아세톡심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.17 mmol이었다.
- [0132] [실시에 3] 전극 합체의 조제
- [0133] 바인더 용액 중의 아세톡심의 양을 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해 0.84 mmol로 한 이외는, 실시에 1과 동일하게 전극 합체를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 아세톡심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.84 mmol이었다.
- [0134] [실시에 4] 전극 합체의 조제
- [0135] 바인더 용액 중의 아세톡심의 양을 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해 0.09 mmol로 한 이외는, 실시에 1과 동일하게 전극 합체를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 아세톡심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.09 mmol이었다.
- [0136] [실시에 5] 전극 합체의 조제
- [0137] 아세톡심을 2-부타논 옥심으로 변경한 이외는, 실시에 1과 동일하게 전극 합체를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 2-부타논 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.
- [0138] [실시에 6] 전극 합체의 조제
- [0139] 아세톡심을 사이클로헥산 옥심으로 변경한 이외는, 실시에 1과 동일하게 전극 합체를 조제했다. 이 때, 불화

비닐리덴 중합체 1 g에 대한 사이클로헥산 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.

- [0140] [실시예 7] 전극 합제의 조제
- [0141] 아세톡심을 아세트알데히드 옥심으로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 아세트알데히드 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.
- [0142] [실시예 8] 전극 합제의 조제
- [0143] 아세톡심을 벤즈알데히드 옥심으로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 벤즈알데히드 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.
- [0144] [실시예 9] 전극 합제의 조제
- [0145] 아세톡심을 2, 3-부탄디온 모노옥심으로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 2, 3-부탄디온 모노옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.34 mmol이었다.
- [0146] [실시예 10] 전극 합제의 조제
- [0147] 아세톡심을 디메틸글리옥심으로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다. 이 때, 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 디메틸글리옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양은 0.67 mol이었다.
- [0148] [실시예 11] 전극 합제의 조제
- [0149] 조제예 1에서 얻어진 VDF/APS 공중합체를 호모폴리머인 KF#7300(가부시킴이샤 구레하 제품)으로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0150] [실시예 12] 전극 합제의 조제
- [0151] 조제예 1에서 얻어진 VDF/APS 공중합체를 조제예 2에서 얻어진 VDF/HFP/APS 공중합체로 한 이외는, 실시예 3과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0152] [실시예 13] 전극 합제의 조제
- [0153] 조제예 1에서 얻어진 VDF/APS 공중합체를 조제예 4에서 얻어진 VDF/MMM 공중합체로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0154] [실시예 14] 전극 합제의 조제
- [0155] 조제예 1에서 얻어진 VDF/APS 공중합체를 조제예 3에서 얻어진 VDF/AA 공중합체로 한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0156] [실시예 15] 전극 합제의 조제
- [0157] 아세톡심을 폴리(메틸 비닐 옥심)으로 변경하고, 바인더 용액에 포함되는 폴리(메틸 비닐 옥심)을 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대해 폴리(메틸 비닐 옥심)이 갖는 하이드록시이미노기의 양이 0.34 mmol이 되는 양으로 한 이외는, 실시예 11과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0158] [비교예 1] 전극 합제의 조제
- [0159] 바인더 용액에 아세톡심을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0160] [비교예 2] 전극 합제의 조제
- [0161] 바인더 용액에 아세톡심을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 11과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0162] [비교예 3] 전극 합제의 조제
- [0163] 아세톡심을 하이드로퀴논으로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0164] [비교예 4] 전극 합제의 조제
- [0165] 아세톡심을 3, 5-디메틸피라졸로 변경한 이외는, 실시예 1과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0166] [비교예 5] 전극 합제의 조제
- [0167] 아세톡심을 이소시아네이트 화합물 MOI-BP(쇼와덴코 가부시킴이샤(Showa Denko K.K.) 제품)로 변경한 이외는,

실시에 1과 동일하게 하여 전극 합제를 조제했다. MOI-BP는 2-[0-(1'-메틸프로필리덴아미노)카복시아미노]에틸 메타크릴레이트이다.

- [0168] [비교예 6] 전극 합제의 조제
- [0169] 바인더 용액에 아세톡심을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 12와 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0170] [비교예 7] 전극 합제의 조제
- [0171] 바인더 용액에 아세톡심을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 13과 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0172] [비교예 8] 전극 합제의 조제
- [0173] 바인더 용액에 아세톡심을 첨가하지 않은 이외는, 실시예 14와 동일하게 전극 합제를 조제했다.
- [0174] [평가예 1] 전극 활물질의 pH 측정
- [0175] 전극 활물질(NCA811)의 pH는 전극 활물질을 물로 상온(25℃) 추출했을 때의 물의 pH로 했다. 전극 활물질의 물에의 추출은 JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로 수행했다. 구체적으로는, 전극 활물질 중량의 50배 양의 초순수에 전극 활물질을 넣고, 자석 교반기로 회전수: 600 rpm으로 10분간 교반을 수행하고, 그 용액을 가부 시키가이샤 호리바세이사쿠쇼 제품 pH 미터 MODEL: F-21을 이용해 pH 측정을 수행했다. NCA811을 물로 추출했을 때의 추출 후의 pH는 11.5였다.
- [0176] [평가예 2] 불화비닐리덴 중합체의 고유 점도(η_i)의 측정
- [0177] 불화비닐리덴 중합체 80 mg을 20 mL의 N, N-디메틸포름아미드에 용해함으로써 중합체 용액을 제작했다. 제작한 중합체 용액의 점도 η 를 30℃의 항온조 내에서 우베로테 점도계를 이용하여 측정했다. 그리고, 이하의 식으로부터 고유 점도(η_i)를 산출했다.
- [0178]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$
- [0179] 상기 식 중, η_0 은 용매인 N, N-디메틸포름아미드의 점도, C는 제작한 중합체 용액에서의 불화비닐리덴 중합체의 농도(0.4 g/dL)이다.
- [0180] [평가예 3] 불화비닐리덴 및 코모노머의 구성 단위량의 측정
- [0181] 중합체 분말의 ^1H NMR 스펙트럼을 하기 조건으로 구했다. 장치로서 AVANCE AC 400FT NMR 스펙트럼 미터(Bruker 사 제품)를 사용했다.
- [0182] <측정 조건>
- [0183] 주파수: 400 MHz
- [0184] 측정 용매: DMSO-d6
- [0185] 측정 온도: 25℃
- [0186] 중합체의 불화비닐리덴에서 유래하는 구성 단위의 양 및 코모노머에서 유래하는 구성 단위의 양을 ^1H NMR 스펙트럼으로부터 산출했다. 구체적으로는, 주로 코모노머에서 유래하는 시그널과, 주로 불화비닐리덴에서 유래하는 2.24 ppm 및 2.87 ppm에 관찰되는 시그널의 적분 강도를 기초로 산출했다.
- [0187] 코모노머로서 아크릴산에서 유래하는 구조를 갖는 코모노머를 이용한 경우에는, 중합체에서의 아크릴산에서 유래하는 구조를 포함하는 구성 단위의 양을 0.03 mol/L의 수산화나트륨 수용액을 이용한 중화 적정에 의해 구했다. 보다 구체적으로는, 중합체 0.3 g을 아세톤 9.7 g에 약 80℃에서 용해한 후, 3 g의 순수를 가함으로써 피 적정 용액을 조제했다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 이용하여, 실온하, 0.03 mol/L의 수산화나트륨 수용액을 이용하여 중화 적정을 수행했다.
- [0188] [평가예 4] 전극 합제의 슬러리 점도의 측정
- [0189] 실시예 및 비교예에서 얻어진 전극 합체에 대해, 40℃, 질소 분위기하에서 소정 시간(24시간 또는 168시간) 보존했다. 그리고, E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s^{-1} 로 측정을 수행했다. 점도는 슬러리(전극

합제)를 측정 장치에 투입하고 나서 60초 대기하고, 그 후 로터를 회전시킴으로써 측정을 수행했다. 또한, 로터의 회전 시작으로부터 300초 후의 값을 슬러리 점도로 했다. 조제 직후의 전극 합제의 슬러리 점도를 초기 슬러리 점도로 했다.

[0190] 실시예 및 비교예의 전극 합제의 조제에 사용한 재료를 표 1에 나타낸다. 표 1 중, 「VDF/코모노머」는 불화비닐리덴 중합체 중의, VDF의 비율(중량비)/코모노머의 비율(중량비)을 나타낸다. 실시예 12 및 비교예 6은 불화비닐리덴 중합체 중의, VDF의 비율(중량비)/코모노머인 HFP의 비율(중량비)/코모노머인 APS의 비율(중량비)을 나타낸다. MMM은 말레산 모노메틸을 나타낸다. 비교예 5의 이소시아네이트 화합물은 2-[0-(1'-메틸프로필리덴 아미노)카복시아미노]에틸 메타크릴레이트이다. 또한, 하이드록시이미노기의 양은 바인더 중의 불화비닐리덴 중합체 1 g에 대한 옥심이 갖는 하이드록시이미노기의 양(mmol/g 불화비닐리덴 중합체)이다.

표 1

[0191]

	전극 활물질	코모노머	VDF/코모노머	옥심 또는 첨가제	
				종류	하이드록시이미노기의 양
실시예 1	NCA811	APS	99/1	아세톡심	0.34
실시예 2	NCA811	APS	99/1	아세톡심	0.17
실시예 3	NCA811	APS	99/1	아세톡심	0.84
실시예 4	NCA811	APS	99/1	아세톡심	0.09
실시예 5	NCA811	APS	99/1	2-부타논 옥심	0.34
실시예 6	NCA811	APS	99/1	사이클로헥사논 옥심	0.34
실시예 7	NCA811	APS	99/1	아세트알데히드 옥심	0.34
실시예 8	NCA811	APS	99/1	벤즈알데히드 옥심	0.34
실시예 9	NCA811	APS	99/1	2, 3-부탄디온 모노옥심	0.34
실시예 10	NCA811	APS	99/1	디메틸글리옥심	0.67
실시예 11	NCA811	-	-	아세톡심	0.34
실시예 12	NCA811	HFP/APS	90/10/1	아세톡심	0.84
실시예 13	NCA811	MMM	99/1	아세톡심	0.34
실시예 14	NCA811	AA	99/0.5	아세톡심	0.34
실시예 15	NCA811	-	-	폴리(메틸 비닐 옥심)	0.34
비교예 1	NCA811	APS	99/1	-	-
비교예 2	NCA811	-	-	-	-
비교예 3	NCA811	APS	99/1	하이드로퀴논	-
비교예 4	NCA811	APS	99/1	3, 5-디메틸피라졸	-
비교예 5	NCA811	APS	99/1	이소시아네이트 화합물	-
비교예 6	NCA811	HFP/APS	90/10/1	-	-
비교예 7	NCA811	MMM	99/1	-	-
비교예 8	NCA811	AA	99/0.5	-	-

[0192] 실시예 및 비교예의 전극 합제의 평가 결과를 표 2에 나타낸다. 실시예 12~14 및 비교예 1~8의 전극 합제에 대해서는, 168시간 보존 후의 슬러리 점도의 측정을 수행하지 않았다.

표 2

[0193]

	변성량	n	초기	24h 보존 후의	168h 보존 후의
	몰%		슬러리 점도	슬러리 점도	슬러리 점도
		dL/g	Pa-s	Pa-s	Pa-s
실시예 1	0.36	2.5	23.0	4.4	2.6
실시예 2	0.36	2.5	18.6	4.8	18.6
실시예 3	0.36	2.5	26.4	7.3	1.2
실시예 4	0.36	2.5	19.3	8.3	>200.0
실시예 5	0.36	2.5	19.3	5.4	2.6
실시예 6	0.36	2.5	18.9	4.0	16.0
실시예 7	0.36	2.5	20.1	3.6	22.0
실시예 8	0.36	2.5	18.1	3.6	>200.0
실시예 9	0.36	2.5	19.3	4.0	>200.0
실시예 10	0.36	2.5	13.1	5.5	0.2

실시예 11	-	3.1	35.6	4.4	0.2
실시예 12	0.44	2.3	12.0	11.1	-
실시예 13	0.45	2.1	10.5	6.0	-
실시예 14	0.43	2.5	37.3	8.1	-
실시예 15	-	3.1	41.9	27.7	54.2
비교예 1	0.36	2.5	17.7	>200.0	-
비교예 2	-	3.1	39.3	>200.0	-
비교예 3	0.36	2.5	32.2	198.2	-
비교예 4	0.36	2.5	18.5	>200.0	-
비교예 5	0.36	2.5	21.6	>200.0	-
비교예 6	0.44	2.3	10.9	>200.0	-
비교예 7	0.45	2.1	10.1	>200.0	-
비교예 8	0.43	2.5	35.0	197.0	-

[0194] 표 1 및 2로부터, 옥심을 함유하는 바인더를 사용한 실시예 1~15의 전극 합제는 24시간 보존 후의 슬러리 점도가 초기 슬러리 점도보다 내려가 있었다. 한편, 옥심을 함유하지 않는 바인더를 사용한 비교예 1~8의 전극 합제는 24시간 보존 후의 슬러리 점도가 초기 슬러리 점도보다 상승해 있었다. 이로부터, 실시예 1~15의 전극 합제는 겔화 내성이 높다는 것을 알 수 있었다. 특히, 실시예 1, 3, 5, 6, 10 및 11의 전극 합제는 168시간 보존 후의 슬러리 점도가 초기 슬러리 점도보다 감소되어 있어, 우수한 겔화 내성을 가지고 있다는 것을 알 수 있었다.

산업상 이용가능성

[0196] 본 발명은 리튬 이온 이차전지에 이용할 수 있다.