



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월25일
(11) 등록번호 10-2255875
(24) 등록일자 2021년05월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)
HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 4/1391 (2010.01)
HO1M 4/525 (2010.01) HO1M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
HO1M 4/131 (2013.01)
HO1M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7012164
(22) 출원일자(국제) 2017년11월09일
심사청구일자 2019년04월26일
(85) 번역문제출일자 2019년04월26일
(65) 공개번호 10-2019-0058595
(43) 공개일자 2019년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2017/040409
(87) 국제공개번호 WO 2018/092677
국제공개일자 2018년05월24일
(30) 우선권주장
JP-P-2016-222767 2016년11월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020100016468 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 구레하
일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
(72) 발명자
아오키, 켄타
일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마쵸 3-3-2 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
아오키, 쇼코
일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마쵸 3-3-2 씨/오 가부시끼가이샤 구레하
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
남호현

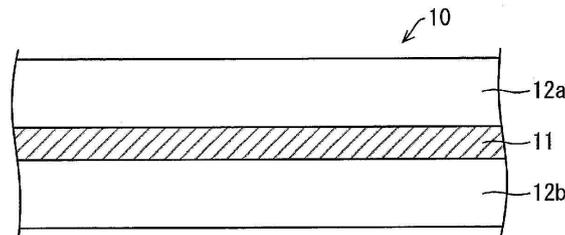
심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 전극 합제, 전극 합제의 제조 방법, 전극 구조체, 전극 구조체의 제조 방법 및 이차전지

(57) 요약

전극 합제 슬러리의 겔화가 억제되는 동시에, 전극 합제 슬러리의 제작 후, 장시간이 경과해도 전극 활물질과 집전체와의 높은 결합성이 유지되는 전극 합제를 제공한다. 불화 비닐리텐과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리텐과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하는 바인더 조성물과, 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상인 리튬 산화물의 전극 활물질을 포함하는 전극 합제로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/621 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

(72) 발명자

코바야시, 쇼타

일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조 3-3-2
씨/오 가부시키키가이샤 구레하

타다, 야수히로

일본 1038552 도쿄 주오-구 니혼바시-하마조 3-3-2
씨/오 가부시키키가이샤 구레하

(56) 선행기술조사문헌

KR1020110060931 A*

KR1020130109185 A*

JP5932471 B2

JP2012174569 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

집전체 위에 마련되는 양극 전극 활물질과, 당해 양극 전극 활물질을 당해 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하며,

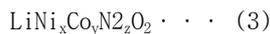
상기 바인더 조성물은 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고,

상기 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00 내지 99.99몰% 가지고, 상기 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00 내지 99.50몰%(단, 불화 비닐리덴 단위와, 상기 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위 또는 상기 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다) 가지며,

상기 바인더 조성물에 포함되는 상기 제1 공중합체와 상기 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 25:75 내지 95:5이고,

상기 양극 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이고,

상기 리튬 금속 산화물은 하기 식 (3)



(식 중, N₂는 Mn 또는 Al 중 어느 하나를 나타내며, 0<x<1, 0<y<1, 0<z<1)

로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 양극 전극 합제.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 극성 기 함유 화합물은 카복실기를 함유하는 것을 특징으로 하는 양극 전극 합제.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 극성 기 함유 화합물은 아크릴산, 아크릴산 유도체 또는 불포화 이염기산 모노에스테르인 것을 특징으로 하는 양극 전극 합제.

청구항 7

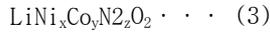
불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물을 공중합하여 얻어지는 제1 공중합체와,

불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌을 공중합하여 얻어지는 제2 공중합체와,

리튬 금속 산화물을 혼련하는 공정을 포함하며,

상기 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00 내지 99.99몰% 가지고, 상기 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00 내지 99.50몰%(단, 불화 비닐리덴 단위와, 상기 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위 또

는 상기 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다) 가지며,
 상기 제1 공중합체와 상기 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 25:75 내지 95:5이고,
 상기 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이고,
 상기 리튬 금속 산화물은 하기 식 (3)



(식 중, N2는 Mn 또는 Al 중 어느 하나를 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)

로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 양극 전극 합체의 제조 방법.

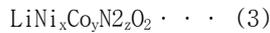
청구항 8

집전체와, 당해 집전체 위에 마련된 양극 전극 합체층을 구비한 양극 전극 구조체로서,
 상기 양극 전극 합체층은 적어도 바인더 조성물 및 양극 전극 활물질을 포함하는 층이고,
 상기 바인더 조성물은 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고,

상기 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00 내지 99.99몰% 가지고, 상기 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00 내지 99.50몰%(단, 불화 비닐리덴 단위와, 상기 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위 또는 상기 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다) 가지며,

상기 바인더 조성물에 포함되는 상기 제1 공중합체와 상기 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 25:75 내지 95:5이고,

상기 양극 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며,
 상기 양극 전극 합체층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이고,
 상기 리튬 금속 산화물은 하기 식 (3)



(식 중, N2는 Mn 또는 Al 중 어느 하나를 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)

로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 양극 전극 구조체.

청구항 9

불화 비닐리덴계 공중합체와, 리튬 금속 산화물과, 용매를 포함하는 양극 전극 합체를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과,

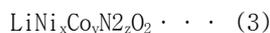
상기 도막에 열처리를 실시하여 양극 전극 합체층을 얻는 공정을 포함하며,

상기 불화 비닐리덴계 공중합체는 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고,

상기 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00 내지 99.99몰% 가지고, 상기 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00 내지 99.50몰%(단, 불화 비닐리덴 단위와, 상기 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위 또는 상기 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다) 가지며,

상기 제1 공중합체와 상기 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 25:75 내지 95:5이고,

상기 양극 전극 합체층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이고,
 상기 리튬 금속 산화물은 하기 식 (3)



(식 중, N2는 Mn 또는 Al 중 어느 하나를 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)

로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물인 것을 특징으로 하는 양극 전극 구조체의 제조 방법.

청구항 10

제8항에 기재한 양극 전극 구조체를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 합제에 관한 것이며, 더욱더 상세하게는 리튬 이온 이차전지용 전극 합제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차전지는 고에너지 밀도를 가지기 때문에, 포터블 기기의 전원뿐만 아니라 하이브리드식 전기 자동차 및 전기 자동차 등의 다양한 장면에서 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차전지는 전극 합제 슬러리를 집전체 위에 도포하여, 집전체 위에 전극 합제층을 형성함으로써 얻어진다. 전극 합제 슬러리는 전극 활물질 및 필요에 따라 가해지는 도전 조제 등의 분말상 전극 형성 재료에 전극 활물질과 집전체를 결합하는 바인더(결착제)를 혼련하고, 적당한 용매에 용해 내지 분산하여 얻어진다.

[0004] 종래부터 리튬 이온 이차전지의 바인더로서 불화 비닐리덴계 중합체가 이용되고 있다. 그러나 불화 비닐리덴계 중합체를 바인더로 이용하는 경우에는, 전극 합제 슬러리를 제작하는 단계에서 종종 슬러리의 겔화가 발생한다. 슬러리가 일단 겔화하면, 전극 합제를 가열하거나 새롭게 용제를 가하거나 해도 불균일한 슬러리밖에 얻을 수 없다.

[0005] 그래서 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제하는 방법으로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 전극 활물질과 집전체를 결합하는 바인더 조성물로서, 폴리불화 비닐리덴과, 불화 비닐리덴 및 클로로트리플루오로에틸렌의 공중합체를 포함하는 바인더 조성물이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 제2013-235698호(2013년 11월 21일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그러나 특허문헌 1에 개시된 바인더 조성물로는 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제할 수 있을 것으로 생각되지만, 바인더 조성물에 의한 전극 활물질과 집전체(예를 들어, 알루미늄박)와의 결합성이 불충분하여, 전극 활물질이 집전체로부터 박리하기 쉽다는 문제가 있다.

[0008] 또한, 실제 리튬 이온 이차전지의 전극의 제조 공정에 있어서, 전극 합제 슬러리를 제작하고, 그것을 집전체 위에 도포하기까지는 일정한 시간을 필요로 하는 경우가 있다. 그 때문에, 전극 합제 슬러리를 제작하고 나서 장시간이 경과해도 전극 활물질과 집전체와의 높은 결합성이 유지되는 바인더 조성물이 요구되고 있다.

[0009] 본 발명은 상기 과제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 전극 합제 슬러리의 겔화가 억제되고, 또한 전극 합제 슬러리의 제작 후, 장시간이 경과해도 전극 활물질과 집전체와의 높은 결합성이 유지되는 전극 합제를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위해, 본 발명에 관한 전극 합제는, 집전체 위에 마련되는 전극 활물질과, 당해 전극 활물질을 당해 집전체에 결착하기 위한 바인더 조성물을 함유하며, 바인더 조성물은 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

[0011] 본 발명에 관한 전극 합제의 제조 방법은, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물을 공중합하여 얻어지는 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌을 공중합하여 얻어지는 제2 공중합체와, 리튬 금속 산화물을 혼련하는 공정을 포함하며, 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

[0012] 본 발명에 관한 전극 구조체는, 집전체와, 집전체 위에 마련된 전극 합제층을 구비한 전극 구조체로서, 전극 합제층은 적어도 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 층이고, 바인더 조성물은, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

[0013] 본 발명에 관한 전극 구조체의 제조 방법은, 불화 비닐리덴계 공중합체와, 리튬 금속 산화물과, 용매를 포함하는 전극 합제를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과, 도막에 열처리를 실시함으로써 전극 합제층을 얻는 공정을 포함하며, 불화 비닐리덴계 공중합체는, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 전극 합제에 의하면, 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제하고, 또한 전극 합제 슬러리의 제작 후, 장시간이 경과해도 전극 활물질과 집전체와의 높은 결착성을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 구조체의 단면도이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 이차전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] <전극 합제>

[0017] 본 발명의 전극 합제는, 집전체 위에 마련되는 전극 활물질과, 당해 전극 활물질을 당해 집전체에 결착하기 위한 바인더 조성물을 함유하며, 바인더 조성물은, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

[0018] 이하, 본 발명의 일 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다.

[0019] [바인더 조성물]

[0020] 본 발명의 바인더 조성물은 전극 활물질을 집전체 위에 결착하기 위한 결착제로서 이용되는 것이다.

[0021] 본 발명의 바인더 조성물은, 위에서 설명한 바와 같이, 제1 공중합체와 제2 공중합체를 포함하는 것이다. 이하, 제1 및 제2 공중합체 각각에 대하여 구체적으로 설명한다.

[0022] (제1 공중합체)

[0023] 본 발명에 이용되는 제1 공중합체는 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 공중합체이다.

[0024] 제1 공중합체에서의 극성 기 함유 화합물이란, 예를 들어 카복실기, 에폭시기, 하이드록실기, 설포산기 등의 극성기를 포함하는 화합물이다. 본 발명에 있어서, 극성 기 함유 화합물은 카복실기를 함유하는 화합물인 것이 바람직하다. 극성 기 함유 화합물이 카복실기를 포함하는 것은 전극 활물질과 집전체 또는 전극 활물질 사이의 양호한 결착성의 점에서 바람직하다.

[0025] 극성 기 함유 화합물 중 카복실기를 갖는 화합물로서는 불포화 일염기산, 불포화 이염기산, 불포화 이염기산 모노에스테르 등을 들 수 있으며, 보다 구체적으로는, 예를 들어 아크릴산(AA), 2-카복시에틸 아크릴레이트(CEA),

2-카복시에틸 메타크릴레이트, 아크릴로일옥시에틸 숙신산(AES), 아크릴로일옥시프로필 숙신산(APS) 등의 아크릴산 유도체, 말레산 모노메틸 에스테르(MMM), 말레산 모노에틸 에스테르 등을 들 수 있다.

- [0026] 극성 기 함유 화합물 중 에폭시기를 포함하는 화합물로서는 아크릴 글리시딜 에테르, 알릴 글리시딜 에테르, 크로톤산 글리시딜 에스테르, 알릴 아세트산 글리시딜 에스테르 등을 들 수 있다. 또한, 하이드록실기를 포함하는 화합물로서는 하이드록시에틸 아크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0027] 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00~99.99몰% 갖는 것이 바람직하고, 93.00~99.98몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 96.00~99.97몰% 갖는 것이 특히 바람직하다. 이 범위인 것은, 전극 활물질과 집전체 또는 전극 활물질 사이의 양호한 결합성의 점에서 바람직하다. 아울러, 본 명세서에 있어서, 불화 비닐리덴 단위란, 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 의미한다. 또한, 본 실시 형태에 있어서, 불화 비닐리덴 단위, 즉 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위와 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위와의 합계를 100.00몰%로 한다.
- [0028] 아울러, 제1 공중합체에서의 불화 비닐리덴 단위의 양은 통상은 제1 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼 혹은 중화 적정에 의해 구할 수 있다.
- [0029] 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 및 극성 기 함유 화합물 이외의 다른 화합물의 성분을 구성 단위로서 가지고 있을 수도 있다. 이러한 다른 화합물로서는, 예를 들어 불화 비닐, 트리플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르 등을 들 수 있다.
- [0030] 제1 공중합체가 위에서 설명한 다른 화합물 단위를 갖는 경우에는, 제1 공중합체를 구성하는 전체 화합물(단량체) 단위를 100몰%로 하면, 다른 화합물 단위를 0.01~10몰% 갖는 것이 바람직하다.
- [0031] 본 발명에 이용되는 제1 공중합체는 인히런트 점도(inherent viscosity, 수지 4 g을 1리터의 N, N-디메틸포름아미드에 용해시킨 용액의 30℃에서의 대수 점도. 이하, 동일)가 0.3~5.0 dl/g인 것이 바람직하고, 0.5~4.5 dl/g인 것이 보다 바람직하고, 0.8~4.0 dl/g인 것이 특히 바람직하다.
- [0032] 본 발명에 이용되는 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 및 극성 기 함유 화합물과, 필요에 따라, 위에서 설명한 다른 화합물을 공중합함으로써 얻어진다.
- [0033] 제1 공중합체를 공중합하는 방법으로서, 특별히 한정은 없으며, 예를 들어 현탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 등의 방법을 채용할 수 있다. 이들 중에서도, 후처리의 용이함 등으로부터, 중합 방법은 수계의 현탁 중합 또는 유화 중합인 것이 바람직하다. 또한 공중합에 이용하는 불화 비닐리덴 및 극성 기 함유 화합물은 각각 이미 주지의 화합물이며, 일반 시판품을 이용할 수도 있다.
- [0034] 본 발명에 이용되는 제1 공중합체는 통상 불화 비닐리덴 90.00~99.99중량부 및 극성 기 함유 화합물 0.01~10.00중량부, 바람직하게는 불화 비닐리덴 95.00~99.99중량부 및 극성 기 함유 화합물 0.01~5.00중량부를 공중합하여 얻어진다(단, 불화 비닐리덴 및 극성 기 함유 화합물의 합계를 100중량부로 한다).
- [0035] (제2 공중합체)
- [0036] 본 발명에 이용되는 제2 공중합체는 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 공중합체이다.
- [0037] 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00~99.50몰% 갖는 것이 바람직하고, 85.00~99.00몰% 갖는 것이 보다 바람직하다. 단, 불화 비닐리덴 단위와 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다.
- [0038] 아울러, 제2 공중합체의 불화 비닐리덴 단위의 양은 통상은 제2 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼 혹은 중화 적정에 의해 구할 수 있다.
- [0039] 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 및 클로로트리플루오로에틸렌 이외의 다른 화합물 단위를 가지고 있을 수도 있다. 이러한 다른 화합물로서는, 예를 들어 불화 비닐렌, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 플루오로알킬 비닐 에테르 등의 불소 단량체, 또는 알릴 글리시딜 에테르, 크로톤산 글리시딜 에스테르 등의 에폭시기 함유 비닐 단량체를 들 수 있다. 또한, 전극 활물질과 집전체 또는 전극 활물질 사이의 결합성을 보다 향상시키기 위해, 불포화 일염기산, 불포화 이염기산, 불포화 이염기산 모노에스테르 등을 가지고 있을 수도 있으며, 보다 구체적으로는, 예를 들어 아크릴산(AA), 2-카복시에틸 아크릴레이트(CEA), 2-카복시에틸 메타크릴레이트, 아크릴로일옥시에틸 숙신산(AES), 아크릴로일옥시프로필 숙신산(APS) 등의 아크릴산 유도체, 말레산 모노메틸 에스테르(MMM), 말레산 모노에틸 에스테르 등을 들 수 있다.
- [0040] 제2 공중합체가 위에서 설명한 다른 화합물 단위를 갖는 경우에는, 제2 공중합체를 구성하는 전체 화합물(단량

체) 단위를 100몰%로 하면, 다른 화합물 단위를 0.01~10몰% 갖는 것이 바람직하다.

[0041] 본 발명에 이용되는 제2 공중합체는 인히런트 점도가 0.3~5.0 dl/g인 것이 바람직하고, 0.5~4.5 dl/g인 것이 보다 바람직하고, 0.8~4.0 dl/g인 것이 특히 바람직하다.

[0042] 본 발명에 이용되는 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 및 클로로트리플루오로에틸렌과, 필요에 따라, 위에서 설명한 다른 화합물을 공중합함으로써 얻어진다.

[0043] 제2 공중합체를 공중합하는 방법으로서, 특별히 한정된 것은 없으며, 위에서 설명한 제1 공중합체의 중합 방법에서 열거한 방법을 채용할 수 있다. 또한, 제2 공중합체에 이용되는 불화 비닐리덴 및 클로로트리플루오로에틸렌은 각각 이미 주지의 화합물이며, 일반 시판품을 이용할 수 있다.

[0044] 본 발명에 이용되는 제2 공중합체는 통상 불화 비닐리덴 90.00~99.50중량부 및 클로로트리플루오로에틸렌 0.05~10.00중량부를, 바람직하게는 불화 비닐리덴 92.00~98.50중량부 및 클로로트리플루오로에틸렌 1.50~8.00중량부를 공중합하여 얻어진다(단, 불화 비닐리덴 및 클로로트리플루오로에틸렌의 합계를 100중량부로 한다).

[0045] (배합 비율)

[0046] 본 발명의 전극 합제에 있어서, 바인더 조성물에 포함되는 제1 공중합체와 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 25:75~95:5인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 30:70~90:10이고, 더욱더 바람직하게는 35:65~85:15이다. 이 범위이면, 전극 합제 슬러리의 겔화의 억제 효과와, 바인더 조성물에 의한 전극 활물질과 집전체와의 결합성 및 결합성의 안정성이 각각 향상되기 때문에 바람직하다.

[0047] 예를 들어, 바인더 조성물을 100중량부로 한 경우, 제1 공중합체가 25~95중량부이면, 바인더 조성물에 의한 전극 활물질과 집전체와의 높은 결합성이 발휘된다. 또한 제2 공중합체가 5~75중량부이면, 전극 합제 슬러리의 겔화를 아주 알맞게 억제할 수 있기 때문에, 이러한 전극 합제를 이용하여 후술하는 전극 구조체를 제조하면 전극 구조체의 생산성이 향상된다.

[0048] [전극 활물질]

[0049] 본 발명에 이용되는 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하는 것이다. 아울러, 본 실시 형태에 있어서, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물 외에, 예를 들어 불순물 및 첨가제 등을 포함하고 있을 수도 있다. 또한, 전극 활물질에 포함되는 불순물 등 및 첨가제 등의 종류는 특별히 한정되는 것은 아니다. 본 발명에서의 리튬 금속 산화물은 JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로 상온(25℃) 추출했을 때, 당해 물의 pH가 적어도 10.5 이상이다.

[0050] 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 가부시키가이샤호리바세이사쿠쇼(Horiba, Ltd.) 제품 pH 미터 MODEL: F-21을 이용하여 pH 측정을 수행하여 얻어진다.

[0051] 상기 물의 pH가 적어도 10.5 이상이면, 이차전지를 고용량화할 수 있기 때문에 바람직하다. 아울러, 상기 물의 pH는 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0052] 본 발명에 이용되는 전극 활물질은 상기 pH의 조건을 만족하는 리튬 금속 산화물일 수 있으며, 이러한 리튬 금속 산화물로서는, 예를 들어 하기 식 (1)



[0054] 으로 표시되는 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.

[0055] 상기 식 (1)에 있어서, M은 Ni, Co, Al, Fe, Mn, Cr 및 V로 이루어지는 전이 금속의 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하고, M은 Ni, Co 또는 Al인 것이 보다 바람직하고, M은 Ni에 더하여, 추가로 Co, Mn 및 Al로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 리튬 금속 산화물이 Ni를 함유하는 것은, 용량 밀도를 높임으로써 이차전지를 고용량화할 수 있는 점에 있어서 바람직하다. 또한 리튬 금속 산화물이 Ni에 더하여, 추가로 Co 등을 함유하는 것은, 충방전 과정에서의 결정 구조 변화가 억제됨으로써 안정된 사이클 특성을 나타내는 점에 있어서 바람직하다.

[0056] 이러한 리튬 금속 산화물의 바람직한 구체적인 예로서는 LiCoO₂ 및 LiNiO₂를 들 수 있다.

[0057] 본 발명에 이용되는 특히 바람직한 리튬 산화물로서, 예를 들어 하기 식 (2)

- [0058] $LiNi_xN1_yO_2 \cdots (2)$
- [0059] (식 중, N1은 Co 또는 Mn을 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 이다)
- [0060] 로 표시되는 이원 리튬 금속 산화물 또는 하기 식 (3)
- [0061] $LiNi_xCo_yN2_zO_2 \cdots (3)$
- [0062] (식 중, N2는 Mn 또는 Al을 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$ 이다)로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물 및 스피넬형 $LiMn_2O_4$ 를 들 수 있다.
- [0063] 상기 식 (2) 또는 (3)으로 표시되는 리튬 금속 산화물에 있어서, Ni와 N1 혹은 Ni와 Co 및 N2로 구성하는 전체 원소수를 100 mol%로 했을 때, Ni의 비율은 30 mol% 이상인 것이 바람직하고, 50 mol% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0064] 삼원 리튬 금속 산화물은 충전 전위가 높고, 또한 우수한 사이클 특성을 갖는 것으로부터, 본 발명의 전극 활물질로서 특히 바람직하게 이용된다.
- [0065] 본 발명에 이용되는 이원 리튬 금속 산화물의 조성은 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 조성으로서, 예를 들어 $Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_2$, $Li_{1.0}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ 를 들 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명에 이용되는 삼원 리튬 금속 산화물의 조성은 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 조성으로서, 예를 들어 $Li_{1.00}Ni_{0.35}Co_{0.34}Mn_{0.34}O_2$ (NCM111), $Li_{1.00}Ni_{0.52}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2$ (NCM523), $Li_{1.00}Ni_{0.50}Co_{0.30}Mn_{0.20}O_2$ (NCM532), $Li_{1.00}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2$ (NCM622), $Li_{1.00}Ni_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2$ (NCM811), $Li_{1.00}Ni_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2$ (NCA811)를 들 수 있다.
- [0067] 또한, 본 발명에 이용되는 전극 활물질은 상이한 복수 종류의 리튬 금속 산화물을 포함하고 있을 수도 있으며, 예를 들어 조성이 상이한 $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 를 복수 포함하고 있을 수도 있고, $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ 와 $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ 를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0068] [용매]
- [0069] 본 발명에 이용되는 바인더 조성물은 용매를 포함하고 있을 수도 있다. 용매는 물일 수도 있고, 비수 용매일 수도 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고도 한다), 디메틸포름아미드, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드, N, N-디메틸 설펍사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 아세톤, 사이클로헥사논, 메틸 에틸 케톤 및 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 이들 용매는 바인더 조성물 중에 1종 또는 2종 이상 포함되어 있을 수도 있다.
- [0070] 바인더 조성물에서의 용매의 함유량은, 예를 들어 바인더 조성물을 100중량부로 한 경우, 용매는 400~10000중량부인 것이 바람직하고, 600~5000중량부인 것이 바람직하다. 상기 범위 내에서는 적당한 용액 점도가 되어, 헨들링성이 우수하기 때문에 바람직하다.
- [0071] [다른 성분]
- [0072] 본 발명의 바인더 조성물에는 필요에 따라 다른 성분이 포함되어 있을 수도 있다. 다른 성분으로서, 예를 들어 다음과 같은 도전 조제 및 안료 분산제 등을 들 수 있다.
- [0073] (도전 조제)
- [0074] 도전 조제는 후술하는 전극 합제층의 도전성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 것이다. 도전 조제로서는, 예를 들어 천연 흑연(인편상(鱗片狀) 흑연 등), 인조 흑연, 흑연 미분말 및 흑연 섬유 등의 그래파이트류, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙류, 탄소 섬유, 카본 나노 튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 또한, Ni, Al 등의 금속 섬유 등의 도전성 섬유류, 금속 분말류, 도전성 금속 산화물, 유기 도전성 재료 등도 들 수 있다.
- [0075] (안료 분산제)
- [0076] 안료 분산제로서는, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.
- [0077] 본 발명의 바인더 조성물에 있어서, 위에서 설명한 다른 성분은 통상은 본 발명의 바인더 조성물 100중량부에

대하여 0~10중량부, 바람직하게는 0~5중량부이다.

- [0078] [전극 합제의 슬러리 점도]
- [0079] 본 발명의 전극 합제를 이용한 경우, 전극 합제 슬러리의 겔화를 어느 정도 억제할 수 있는지에 대해서는, 전극 합제의 슬러리 점도에 따라 판별할 수 있다. 아울러, 본 명세서에 있어서, 「겔화」란, 예를 들어 전극 합제 슬러리를 40℃, 질소 분위기하, 96시간 보존한 후, 당해 전극 합제 슬러리를 믹서(예를 들어, 가부시키가이샤인 키(Thinky Corporation) 제품 아와토리 렌타로(Awatori Rentaro) ARE310(자전 800 rpm, 공전 2000 rpm))를 이용하여 30초간 교반했을 때, 전극 합제 슬러리가 균일한 페이스트상이 되지 않고, 고형물이 존재한 슬러리를 측정 불가능한 상태를 가리킨다. 아울러, 고형물이란, 구멍 크기(aperture size) 2.36 mm의 메시에 슬러리를 통과시키고 1시간 방치 후, 메시 상부에 남는 것을 가리킨다.
- [0080] 본 발명의 전극 합제의 슬러리 점도는 E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s^{-1} 로 측정을 수행했을 때, 바람직하게는 2000~50000 mPa·s이고, 보다 바람직하게는 5000~30000 mPa·s이다. 슬러리 점도가 이 범위인 것은, 본 발명의 전극 합제의 겔화를 아주 알맞게 억제할 수 있는 동시에, 전극 합제가 균일한 페이스트상이 되는 점에 있어서 바람직하다. 또한, 이 범위이면, 슬러리 고형분 저하에 의한 생산량의 저하나, 전극 합제를 도공할 때 전극의 두께 불균일을 발생시키지 않아, 전극 작성을 용이하게 수행할 수 있는 점에서 바람직하다.
- [0081] <전극 합제의 제조 방법>
- [0082] 다음에, 본 발명의 전극 합제의 제조 방법에 대하여 설명한다. 본 발명의 전극 합제의 제조 방법은, 위에서 설명한 바와 같이, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 조성물을 공중합하여 얻어지는 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌을 공중합하여 얻어지는 제2 공중합체와, 위에서 설명한 리튬 금속 산화물을 혼련하는 공정을 포함하는 것이다. 본 발명의 전극 합제의 제조 방법에서는, 필요에 따라, 용매 및 다른 성분을 혼련할 수도 있으며, 그 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 혼련할 때의 각종 성분의 첨가 순서는 특별히 한정되는 것은 아니다. 아울러, 용매를 첨가하는 경우에는, 먼저 전극 활물질 및 용매를 교반 혼합하고, 그리고 나서 제1 및 제2 공중합체를 가할 수도 있다.
- [0083] <전극 구조체>
- [0084] 계속해서, 본 발명의 전극 합제를 이용하여 형성되는 전극 구조체의 일 실시 형태에 대하여, 도 1을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 구조체의 단면도이다.
- [0085] 도 1에 나타내는 바와 같이, 전극 구조체(10)는 집전체(11), 전극 합제층(12a 및 12b)을 갖는다.
- [0086] 집전체(11)는 전극 구조체(10)의 기재이며, 전기를 꺼내기 위한 단자이다. 집전체(11)의 재질로서는 철, 스테인리스강, 강, 알루미늄, 니켈 및 티탄 등을 들 수 있다. 집전체(11)의 형상은 박(箔) 또는 망(網)인 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 집전체(11)로서는 알루미늄박으로 하는 것이 바람직하다.
- [0087] 집전체(11)의 두께는 5~100 μm 인 것이 바람직하고, 5~20 μm 인 것이 보다 바람직하다.
- [0088] 전극 합제층(12a 및 12b)은 본 발명의 전극 합제를 포함하는 층이며, 본 발명의 전극 합제를 이용하여, 상세하게는 후술하는 바와 같이 하여 형성되는 것이다. 전극 합제층(12a 및 12b)의 두께는 10 μm ~1000 μm , 보다 바람직하게는 20~250 μm , 더욱더 바람직하게는 20~150 μm 이다.
- [0089] 본 발명에서의 전극 합제층은 JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로 상온(25℃) 추출했을 때, 당해 물의 pH가 10.5 이상이다. 구체적으로는, 전극 합제층을 집전체로부터 떼어 내고 그것을 시료로 한 이외는 전극 활물질의 항(項)에 기재한 방법으로 측정을 수행했다.
- [0090] 아울러, 전극 구조체(10)는, 도 1에 나타내는 바와 같이, 집전체(11)의 상하면에 전극 합제층(12a, 12b)이 형성되어 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 집전체(11)의 어느 한쪽 면에 전극 합제층이 형성되어 있는 것, 즉 전극 합제층(12a 및 12b) 중 어느 하나가 형성된 전극 구조체일 수도 있다.
- [0091] 본 발명의 전극 구조체(10)는, 예를 들어 후술하는 리튬 이차전지의 양극 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0092] <전극 구조체의 제조 방법>
- [0093] 본 발명의 전극 구조체의 제조 방법에 대하여, 다시 도 1을 참조하여 설명한다.
- [0094] 본 발명의 전극 구조체의 제조 방법은 본 발명의 전극 합제를 이용하는 것으로서, 구체적으로는, 위에서 설명한

제1 공중합체 및 제2 공중합체를 포함하는 불화 비닐리덴계 공중합체와, 리튬 금속 산화물과, 용매를 포함하는 슬러리상의 본 발명의 전극 합제(이하, 전극 합제 슬러리라고도 한다)를 집전체(11)의 표면에 도포하고 건조시킴으로써 집전체(11) 표면에 도막을 형성하는 공정과, 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함하는 것이다. 이로써, 집전체(11)의 상하면에 전극 합제층(12a 및 12b)이 형성된 전극 구조체(10)가 얻어진다.

[0095] 본 발명의 전극 구조체의 제조 방법에 있어서, 전극 합제 슬러리의 도포 방법으로는 공지 방법을 이용할 수 있으며, 바 코터, 다이 코터 또는 콤팩트 코터 등을 들 수 있다.

[0096] 집전체(11)의 상하면에 도포된 전극 합제 슬러리를 건조시킬 때의 건조 온도로서는 50~170℃, 바람직하게는 50~150℃로 할 수 있다.

[0097] 아울러, 본 실시 형태에서는 전극 합제 슬러리를 집전체의 상하면에 도포함으로써 전극 합제층을 형성하는 방법에 대하여 설명했지만, 본 발명의 전극의 제조 방법은 이에 한정되지 않으며, 본 발명의 전극 합제를 집전체의 적어도 한쪽 면에 도포할 수 있다.

[0098] (박리 강도)

[0099] 본 명세서에 있어서, 박리 강도란, 본 발명의 전극 구조체에 관한, 편면 단위 면적당 중량이 200 g/m²인 편면 도공 전극을 길이 50 mm, 폭 20 mm로 잘라 내고, JIS K-6854에 준하여 인장 시험기(ORIENTEC사 제품 「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」)를 사용하여 헤드 속도 10 mm/분으로 90도 박리 시험을 수행함으로써 얻어지는 박리 강도를 의미한다. 본 발명에 있어서, 박리 강도란 바인더 조성물과 집전체와의 결합성을 나타내고 있으며, 박리 강도가 높을수록 바인더 조성물에 의한 전극 활물질과 집전체와의 결합성이 높은 것을 나타내고 있다. 본 발명의 전극 구조체는 전극 합제 슬러리를 조제하고 나서 일정 시간, 예를 들어 24시간 경과 후, 또는 96시간 경과 후에 앞에서 설명한 바와 같이 하여 전극 구조체를 제조해도, 얻어진 전극 구조체가 충분한 박리 강도를 유지하고 있는 것이 바람직하다.

[0100] <이차전지>

[0101] 본 발명의 이차전지는 본 발명의 전극 구조체를 포함하는 비수 전해질 이차전지이다. 본 발명의 이차전지의 일 실시 형태에 대하여, 도 2를 참조하면서 설명한다. 도 2는 본 실시 형태에 관한 이차전지의 분해 사시도이다.

[0102] 도 2에 나타내는 바와 같이, 이차전지(100)는 양극(1) 및 음극(2) 사이에 세퍼레이터(3)를 배치 적층한 것을 용돌이상으로 감아 돌린 발전 소자가 금속 케이싱(5) 속에 수용된 구조를 갖는다. 양극(1)은 도 1에서의 전극 구조체(10)에 대응한다.

[0103] 세퍼레이터(3)로서는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 고분자 물질의 다공성 막 등의 공지의 재료를 이용할 수 있다. 그 외, 이차전지(100)에 있어서 이용되는 부재는 본 분야에 있어서 통상 이용되는 것을 적절히 이용할 수 있다.

[0104] 아울러, 이차전지(100)는 원통형 전지이지만, 물론 본 발명에서의 이차전지(100)는 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 각형 또는 폐이퍼형 등의 다른 형상의 이차전지일 수도 있다.

[0105] (정리)

[0106] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제는, 집전체 위에 마련되는 전극 활물질과, 당해 전극 활물질을 당해 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하며, 바인더 조성물은 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체 및 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 당해 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.

[0107] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 제1 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 90.00~99.99몰% 가지고, 제2 공중합체는 불화 비닐리덴 단위를 70.00~99.50몰% 갖는 것이 바람직하다(단, 불화 비닐리덴 단위와, 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위 또는 클로로트리플루오로에틸렌과의 합계를 100.00몰%로 한다).

[0108] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 상기 리튬 금속 산화물은 하기 식 (1)



[0110] (식 중, M은 Ni, Co, Al, Fe, Mn, Cr 및 V로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 나타낸다)

[0111] 로 표시되는 것이 바람직하다.

- [0112] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 리튬 금속 산화물은 하기 식 (2)
- [0113]
$$\text{LiNi}_x\text{N}_1\text{O}_2 \cdots (2)$$
- [0114] (식 중, N1은 Co 또는 Mn을 나타내고, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 이다)
- [0115] 로 표시되는 이원 리튬 금속 산화물, 또는 하기 식 (3)
- [0116]
$$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{N}_2\text{O}_2 \cdots (3)$$
- [0117] (식 중, N2는 Mn 또는 Al 중 어느 하나를 나타내며, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$)
- [0118] 로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물인 것이 바람직하다.
- [0119] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 극성 기 함유 화합물은 카복실기를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0120] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 극성 기 함유 화합물은 아크릴산, 아크릴산 유도체 또는 불포화 이염기산 모노에스테르인 것이 바람직하다.
- [0121] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제에 있어서, 바인더 조성물에 포함되는 제1 공중합체와 제2 공중합체의 배합 비율은 질량비로 95:5~25:75인 것이 바람직하다.
- [0122] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 합제의 제조 방법은, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물을 공중합하여 얻어지는 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌을 공중합하여 얻어지는 제2 공중합체와, 리튬 금속 산화물을 혼련하는 공정을 포함하며, 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.
- [0123] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 구조체는, 집전체와, 집전체 위에 마련된 전극 합제층을 구비한 전극 구조체이며, 전극 합제층은 적어도 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 층이고, 바인더 조성물은, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 활물질은 리튬 금속 산화물을 포함하며, 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.
- [0124] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 구조체의 제조 방법은, 불화 비닐리덴계 공중합체와, 리튬 금속 산화물과, 용매를 포함하는 전극 합제를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과, 도막에 열처리를 실시함으로써 전극 합제층을 얻는 공정을 포함하며, 불화 비닐리덴계 공중합체는, 불화 비닐리덴과 극성 기 함유 화합물과의 제1 공중합체와, 불화 비닐리덴과 클로로트리플루오로에틸렌과의 제2 공중합체를 포함하고, 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 10.5 이상이다.
- [0125] 본 발명에 관한 이차전지는 본 발명의 일 실시 형태에 관한 전극 구조체를 구비하고 있다.
- [0126] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명의 실시 형태에 대하여 더욱더 상세하게 설명한다. 물론, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 세부에 대해서는 다양한 형태가 가능한 것은 물론이다. 아울러, 본 발명은 앞에서 설명한 실시 형태로 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 발명의 명세서에 기재된 문헌 모두가 참고로서 채용된다.
- [0127] **실시예**
- [0128] 이하에 나타내는 바와 같이, 다양한 바인더 조성물을 이용하여 전극 구조체를 제작하고, 박리 시험을 수행했다. 구체적인 실시예의 설명 전에, 전극 활물질의 pH, 슬러리 점도의 산출 및 증점 변화율(단순히 증점률이라고도 한다)의 측정의 각 방법에 대하여 설명한다.
- [0129] (전극 활물질의 pH 측정)
- [0130] 전극 활물질의 pH는 전극 활물질을 물로 상온(25℃) 추출했을 때의 물의 pH로 했다. 전극 활물질의 물로의 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 가부시키가 이사호리바세이사쿠쇼 제품 pH 미터 MODEL: F-21을 이용하여 pH 측정을 수행했다.

- [0131] (인히런트 점도의 산출)
- [0132] 인히런트 점도 η_i 를 산출하기 위해, 중합체 80 mg을 20 ml의 N, N-디메틸포름아미드에 용해함으로써 중합체 용액을 제작했다. 이 중합체 용액의 점도 η 를 30℃의 항온조 내에 있어서 우베로데 점도계(Ubbelohde viscometer)를 이용하여 측정했다. 그리고, 인히런트 점도 η_i 를, 당해 점도 η 를 이용하여 하기 식에 의해 구했다.
- [0133]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$
- [0134] 상기 식에 있어서, η_0 은 용매인 N, N-디메틸포름아미드의 점도, C는 0.4 g/dl이다.
- [0135] (슬러리 점도의 산출)
- [0136] 본 발명의 전극 합체의 슬러리 점도는 E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s⁻¹로 측정을 수행했다. 아울러, 점도는 슬러리를 측정 장치에 넣고 나서 60초 대기하고, 그 후 로터를 회전시킴으로써 측정을 수행했다. 또한, 로터의 회전 개시로부터 300초 후의 값을 슬러리 점도로 했다. 증점 변화율은 40℃, 질소 분위기하, 소정 시간(24시간 또는 96시간) 방치 후의 슬러리 점도를 소정 시간 방치 전(0시간)의 슬러리 점도로 나누어 백분율로서 산출했다.
- [0137] (박리 강도의 측정)
- [0138] 편면 단위 면적당 중량이 200 g/m²인 편면 도공 전극을 길이 50 mm, 폭 20 mm로 잘라 내고, JIS K-6854에 준하여 인장 시험기(ORIENTEC사 제품 「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」)를 사용하여 헤드 속도 10 mm/분으로 90도 박리 시험을 수행하여 박리 강도를 측정했다.
- [0139] 또한 이하의 방법으로, 일정 시간 경과한 슬러리를 이용하여, 박리 강도 측정을 수행했다. 슬러리는 0, 24, 96 시간, 40℃, 질소 분위기하에서 방치했다. 방치 후, 전극을 제작하고, 동일한 방법으로 박리 강도를 측정했다. 박리 강도 변화율은 소정 시간(24시간 또는 96시간) 방치 후의 슬러리로부터 제작한 전극의 박리 강도를 소정 시간 방치 전(0시간)의 슬러리로부터 제작한 전극의 박리 강도로 나누어 백분율로서 산출했다.
- [0140] (불화 비닐리덴 및 코모노머의 구성 단위량)
- [0141] 상기 중합체 분말의 ¹H NMR 스펙트럼을 하기 조건으로 구했다.
- [0142] 장치: 브루커사(Bruker Corporation) 제품. AVANCE AC 400FT NMR 스펙토르미터
- [0143] 측정 조건
- [0144] 주파수: 400 MHz
- [0145] 측정 용매: DMSO-d6
- [0146] 측정 온도: 25℃
- [0147] 중합체의 불화 비닐리덴에서 유래하는 구성 단위의 양, 및 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 구성 단위의 양을 ¹H NMR 스펙트럼으로부터 산출했다. 구체적으로는, 주로 극성 기 함유 화합물에서 유래하는 시그널과, 주로 불화 비닐리덴에서 유래하는 2.24 ppm 및 2.87 ppm에 관찰되는 시그널과의 적분 강도에 근거하여 산출했다.
- [0148] 극성 기 함유 화합물이 아크릴산에서 유래하는 구성 단위를 갖는 경우에는, 중합체의 아크릴산에서 유래하는 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 피적정 용액을 조제했다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 이용하여, 실온하, 0.03 mol/l의 수산화나트륨 수용액을 이용하여 중화 적정을 수행했다.
- [0149] [실시예 1]
- [0150] (VDF/APS 공중합체의 조제)
- [0151] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1096 g, 메탈로오스 90SH-100(신에츠카가쿠코교가부시기가이샤 제품) 0.2 g, 50 wt% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화 비닐리덴 426 g 및 아크릴로

일옥시프로필 숙신산의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 넣고, 26℃까지 1시간 승온했다. 그 후, 26℃를 유지하고, 6 wt% 아크릴로일옥시프로필 숙신산 수용액을 0.5 g/min의 속도로 서서히 첨가했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 극성 기를 포함하는 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/APS 공중합체)를 얻었다. 아크릴로일옥시프로필 숙신산은 초기에 첨가한 양을 포함하여 전체 양 4.0 g을 첨가했다.

- [0152] (VDF/CTFE 공중합체의 조제)
- [0153] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1040 g, 메틸 셀룰로오스 0.4 g, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트 1.6 g, 아세트산 에틸 2 g, 불화 비닐리덴 372 g 및 클로로트리플루오로에틸렌 28 g을 넣고, 28℃에서 현탁 중합을 수행했다. 중합 완료 후, 중합체 슬러리를 탈수하고, 탈수한 중합체 슬러리를 수세하고, 다시 중합체 슬러리를 탈수한 후, 80℃에서 20시간 건조하여 염소 원자를 함유한 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE 공중합체)를 얻었다.
- [0154] (바인더 용액의 조제)
- [0155] 제1 공중합체인 VDF/APS 공중합체와, 제2 공중합체인 VDF/CTFE 공중합체에 NMP를 가하여, 6%의 바인더 용액을 제작했다.
- [0156] (전극 합제의 조제)
- [0157] 전극 활물질(NCA811), 도전 조제로서의 카본 블랙(SP; 팀칼 재팬(Timcal Japan)사 제품 SuperP(등록 상표), 평균 입자 지름 40 nm, 비표면적 60 m²/g)에 대하여 상기 6% 바인더 용액을 가하고, 믹서(가부시키가이샤신키 제품 아와토리 렌타로 ARE310(자전 800 pm, 공전 2000 pm))를 이용하여 1분간 1차 혼련을 수행했다.
- [0158] 거기에 추가로 NMP(고형분 농도((전극 활물질+바인더+도전 조제)/(전극 활물질+바인더+도전 조제+NMP))×100=75%)를 가하고, 다시 상기 믹서로 5분간 2차 혼련을 수행하여 전극 합제를 얻었다.
- [0159] 이 바인더 조성물의 조성은, 제1 공중합체는 90 wt%, 제2 공중합체는 10 wt%였다. 또한 바인더 조성물의 질량부는 전극 활물질을 100부로 한 경우, 2부였다. 또한 도전 조제의 질량부는 전극 활물질을 100부로 한 경우, 2부였다.
- [0160] (전극의 제작)
- [0161] 앞에서 설명한 바와 같이 하여 얻어진 전극 합제를 두께 15 μm의 Al 박 위에 바 코터로 도포하고, 전극 합제의 두께를 약 90 μm로 했다. 전극 합제를 110℃에서 30분 건조 후, 다시 130℃에서 2시간 건조시켜 양극 전극을 얻었다.
- [0162] [실시예 2]
- [0163] 전극 합제에 있어서, 제1 공중합체를 75 wt%, 제2 공중합체를 25 wt%로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.
- [0164] [실시예 3]
- [0165] 전극 합제에 있어서, 제1 공중합체를 50 wt%, 제2 공중합체를 50 wt%로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.
- [0166] [실시예 4]
- [0167] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 900 g, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스 0.4 g, 부틸 퍼옥시피발레이트 2 g, 불화 비닐리덴 396 g 및 아크릴산의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 넣고, 50℃로 가열했다. 중합 중에 압력을 일정하게 유지하는 조건으로, 아크릴산을 포함하는 1중량% 아크릴산 수용액을 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 극성 기를 포함하는 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/AA 공중합체)를 얻었다. 아크릴산은 초기에 첨가한 양을 포함하여 전체 양 4 g을 첨가했다.
- [0168] 전극 합제에서의 바인더 조성물에 제1 공중합체로서 VDF/AA 공중합체를, 제2 공중합체로서 VDF/CTFE 공중합체를 각각 이용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.
- [0169] [실시예 5]
- [0170] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1040 g, 메틸 셀룰로오스 0.8 g, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트

2 g, 불화 비닐리덴 396 g 및 말레산 모노메틸 에스테르 4 g(불화 비닐리덴:말레산 모노메틸 에스테르=100:1.01)을 첨가하고, 28℃에서 현탁 중합했다. 중합 완료 후, 중합체 슬러리를 탈수하고, 탈수한 중합체 슬러리를 수세하고, 다시 중합체 슬러리를 탈수한 후, 80℃, 20시간 건조하여 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/MMM 공중합체)를 얻었다.

[0171] 전극 합제에서의 바인더 조성물에 제1 공중합체로서 VDF/MMM 공중합체를, 제2 공중합체로서 VDF/CTFE 공중합체를 각각 이용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0172] [실시예 6]

[0173] 내용량 2리터의 오토클레이브에 분산매로서 이온 교환수 1000 g, 셀룰로오스계 현탁제로서 메틀로오스 SM-100(신에츠카가쿠코교가부시킴이샤 제품) 0.22 g, 중합 개시제로서 50 wt% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-HFE-347pc-f 용액 2.6 g, 불화 비닐리덴 413 g 및 CTFE 17 g을 넣고, 28℃까지 1시간에 걸쳐 승온했다. 온도를 28℃에서 유지하면서 승온 개시 5시간 후부터 2 wt%의 아크릴로일옥시프로필 숙신산 수용액을 10시간에 걸쳐 108 g 첨가했다. 중합은 반응 용기 속의 내압이 1.6 MPa-G가 되었을 때 정지하고, 승온 개시로부터 32시간 수행되었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분간 열처리한 후, 탈수하고, 수세하고, 다시 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 극성 기를 포함하는 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE/APS 공중합체)를 얻었다.

[0174] 전극 합제에서의 바인더 조성물에 제1 공중합체로서 VDF/APS 공중합체를, 제2 공중합체로서 VDF/CTFE/APS 공중합체를 각각 이용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0175] [실시예 7]

[0176] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1096 g, 메틀로오스 90SH-100(신에츠카가쿠코교가부시킴이샤 제품) 0.4 g, 50 wt% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화 비닐리덴 426 g 및 카복시에틸 아크릴레이트의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 넣고, 45℃까지 2시간 승온했다. 그 후, 45℃를 유지하고, 6 wt% 카복시에틸 아크릴레이트 수용액을 0.5 g/min의 속도로 서서히 첨가했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 극성 기를 포함하는 불화 비닐리덴 공중합체(VDF/CEA)를 얻었다. 카복시에틸 아크릴레이트는 초기에 첨가한 양을 포함하여 전체 양 4.0 g을 첨가했다.

[0177] 전극 합제에서의 바인더 조성물에 제1 공중합체로서 VDF/CEA 공중합체를, 제2 공중합체로서 VDF/CTFE 공중합체를 각각 이용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0178] [비교예 1]

[0179] 전극 합제에 있어서, VDF/CTFE 공중합체를 100 wt%로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0180] [비교예 2]

[0181] 전극 합제에 있어서, 구레하(Kureha Corporation) 제품 KF#7200(PVDF)을 100 wt%로 한 이외는 비교예 1과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0182] [비교예 3]

[0183] 전극 합제에 있어서, 제1 중합체로서 구레하 제품 #7200(PVDF)을, 제2 공중합체로서 VDF/CTFE 공중합체를 각각 이용한 것 이외는 실시예 3과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0184] [비교예 4]

[0185] 전극 합제에 있어서, VDF/APS 공중합체를 100 wt%로 한 이외는 실시예 1과 동일하게 하여 양극 전극을 얻었다.

[0186] 각 실시예, 비교예에 있어서, 전극 활물질, 전극 합제층의 pH, 전극 합제의 슬러리 점도, 전극 합제를 이용하여 제작된 전극의 박리 시험 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

[0187] [표 1]

	양극	pH		바인더		불연드비		바인더 고유 점도	
		전극 활물질	전극 합제층	제1 공중합체	제2 공중합체	wt%		dl/g	
						제1 공중합체	제2 공중합체	제1 공중합체	제2 공중합체
실시예 1	NCA811	11.5	11.4	VDF/APS 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	90	10	2.6	2.1
실시예 2	NCA811	11.5	11.3	VDF/APS 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	75	25	2.6	2.1
실시예 3	NCA811	11.5	11.4	VDF/APS 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	50	50	2.6	2.1
실시예 4	NCA811	11.5	11.3	VDF/AA 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	50	50	2.5	2.1
실시예 5	NCA811	11.5	11.4	VDF/MMM 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	50	50	2.1	2.1
실시예 6	NCA811	11.5	11.4	VDF/APS 공중합체	VDF/CTFE/APS 공중합체	50	50	2.6	2.5
실시예 7	NCA811	11.5	11.3	VDF/OEA 공중합체	VDF/CTFE 공중합체	50	50	3.1	2.1
비교예 1	NCA811	11.5	11.4	-	VDF/CTFE 공중합체	-	100	-	2.1
비교예 2	NCA811	11.5	11.4	-	PVDF	-	100	-	2.1
비교예 3	NCA811	11.5	11.3	PVDF	VDF/CTFE 공중합체	50	50	2.1	2.1
비교예 4	NCA811	11.5	11.3	VDF/APS 공중합체	-	100	-	2.6	-

[0188]

[0189] [표 2]

	출력리 점도						박리 시험					
	0시간 후		24시간 후		96시간 후		0시간 후		24시간 후		96시간 후	
	mPas	증점 변화율 (%)	mPas	증점 변화율 (%)	mPas	증점 변화율 (%)	gf/mm	박리강도 변화율 (%)	gf/mm	박리강도 변화율 (%)	gf/mm	박리강도 변화율 (%)
실시예 1	19375	100	9500	49	7625	39	10.52	100	10.15	96	10.21	97
실시예 2	20825	100	23125	119	32500	168	9.3	100	10.15	109	10.21	110
실시예 3	18375	100	20375	111	31125	169	7.93	100	8.79	111	8.78	111
실시예 4	18750	100	8500	45	10875	58	9.21	100	7.41	80	7.08	77
실시예 5	12000	100	6375	53	14500	121	6.53	100	7.27	111	6.96	107
실시예 6	23825	100	23750	101	40750	172	9.63	100	9.63	100	9.47	98
실시예 7	19838	100	8993	45	11506	58	9.94	100	8.00	80	7.65	77
비교예 1	13000	100	6625	51	6625	51	2.05	100	2.06	100	3.28	160
비교예 2	6875	100	결화 측정불가	-	결화 측정불가	-	7.15	100	결화 측정불가	-	결화 측정불가	-
비교예 3	18125	100	11625	64	11125	61	2.35	100	4.14	176	4.45	189
비교예 4	17250	100	6000	35	결화 측정불가	-	12.2	100	10.9	89	결화 측정불가	-

[0190]

[0191] 산업상 이용 가능성

[0192] 본 발명의 전극 합제는 리튬 이온 이차전지의 양극 전극을 제작하기 위한 재료로서 아주 알맞게 이용할 수 있다.

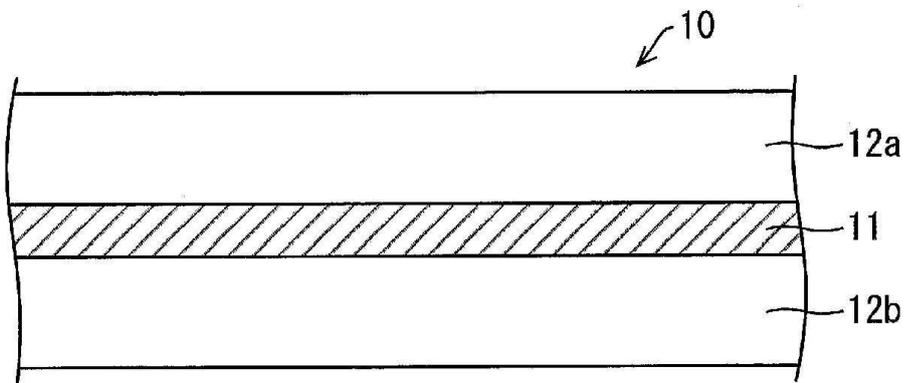
부호의 설명

[0193]

- 1: 양극
- 2: 음극
- 3: 세퍼레이터
- 5: 금속 케이싱
- 10: 전극 구조체
- 11: 집전체
- 12a, 12b 전극 합제층

도면

도면1



도면2

