



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년07월31일
(11) 등록번호 10-2561871
(24) 등록일자 2023년07월27일

(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 10-2020-7033834
(22) 출원일자(국제) 2018년12월20일
심사청구일자 2020년11월24일
(85) 번역문제출일자 2020년11월24일
(65) 공개번호 10-2021-0002633
(43) 공개일자 2021년01월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/047007
(87) 국제공개번호 WO 2019/220676
국제공개일자 2019년11월21일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-094081 2018년05월15일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020180021773 A*
WO2018003448 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시끼가이샤 구레하
일본 도쿄도 주오꾸 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
(72) 발명자
이가라시, 타미토
일본 1038552 도쿄 추오-꾸 니혼바시-하마쵸 3-3-2 구레하 코포레이션 내
아오키, 켄타
일본 1038552 도쿄 추오-꾸 니혼바시-하마쵸 3-3-2 구레하 코포레이션 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 류천수

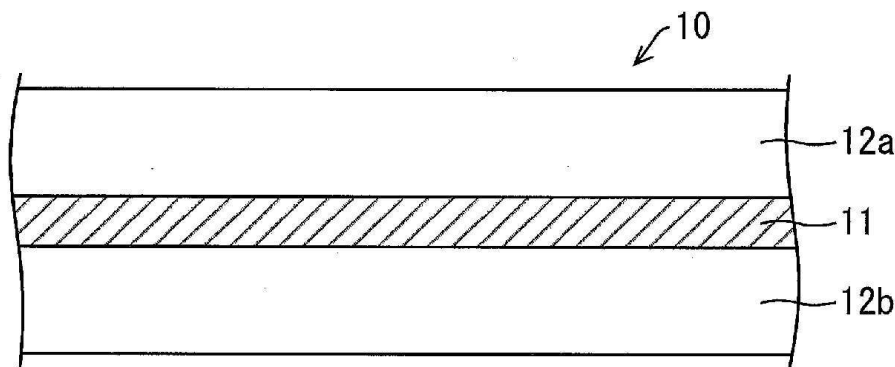
(54) 발명의 명칭 전극 합제, 전극 합제의 제조방법, 전극 구조체, 전극 구조체의 제조방법 및 이차전지

(57) 요약

슬러리의 겔화를 억제할 수 있는 전극 합제를 제공한다. 본 발명에 따른 전극 합제는 전극 활물질과 바인더 조성물을 함유하며, 바인더 조성물은 불화비닐리덴과 식 (1)로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며, 전극 활물질은 $Li_{1-x}MO_2$ 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하며, 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가

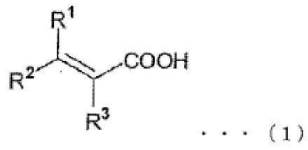
(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



11.3보다 크다.

[화 1]



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/1391 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

(72) 발명자

코바야시, 쇼타

일본 1038552 도쿄 추오-꾸 니혼바시-하마쵸 3-3-2
구레하 코포레이션 내

사토, 히로시

일본 1038552 도쿄 추오-꾸 니혼바시-하마쵸 3-3-2
구레하 코포레이션 내

명세서

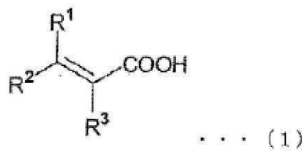
청구범위

청구항 1

집전체 위에 형성되는 전극 활물질과, 상기 전극 활물질을 상기 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하며,

상기 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

[화 1]

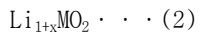


(식 중, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며,

상기 바인더 조성물 중의 염소량이 1000 ppm 이하이고,

상기 전극 활물질은 하기 식 (2)



(X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 몰% 이상 포함한다.)

로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하며,

상기 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 것을 특징으로 하는 전극 합제(단, 붕산에스테르를 포함하는 전극 합제를 제외한다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 공중합체에서의 상기 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위가 0.40 몰% 이상인 것을 특징으로 하는 전극 합제.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 바인더 조성물은 상기 공중합체와는 상이한 불화비닐리덴계 중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 합제.

청구항 4

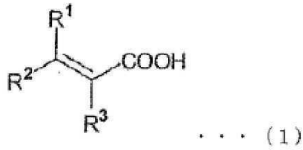
제1항 또는 제2항중 어느 한 항에 있어서, 용매를 포함하고 있는 전극 합제.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 기재된 전극 합제의 제조 방법으로서,

불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

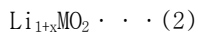
[화 2]



(식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

로 표시되는 단량체의 공중합체와 전극 활물질을 혼련하는 공정을 포함하며,

상기 전극 활물질은 하기 식 (2)



(X 는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M 은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 몰% 이상 포함한다.)

로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하며,

상기 리튬 금속 산화물은 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 것을 특징으로 하는 전극 합체의 제조 방법.

청구항 6

집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합체층을 구비하고 있으며,

상기 전극 합체층은 제1항 또는 제2항 중 어느 한 항에 기재한 전극 합체를 사용하여 형성된 층인, 전극 구조체.

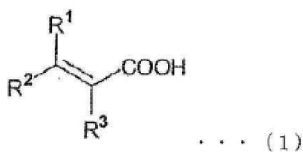
청구항 7

집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합체층을 구비하고 있으며,

상기 전극 합체층은 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 층(단, 봉산에스테르를 포함하는 전극 합체층을 제외한다)이며,

상기 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

[화 3]

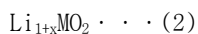


(식 중, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며,

상기 바인더 조성물 중의 염소량이 1000 ppm 이하이고,

상기 전극 활물질은 하기 식 (2)



(X 는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M 은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 mol% 이상 포함한다.)

로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하며,

상기 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 것을 특징으로 하는 전극 구조체.

청구항 8

제4항에 기재된 전극 합제를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써 상기 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정,

상기 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 구조체의 제조 방법.

청구항 9

제6항에 기재된 전극 구조체를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 10

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 합제에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 리튬 이온 이차전지용 전극 합제에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근, 전자 기술의 발전은 놀라우며, 소형 휴대 기기의 고기능화가 진행되어, 이들에 사용되는 전원에는 소형 및 경량화(고에너지 밀도화)가 요구되고 있다. 높은 에너지 밀도를 갖는 전지로서, 리튬 이온 이차전지 등으로 대표되는 비수 전해질 이차전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차전지의 전극은, 예를 들어 다음과 같이 하여 얻을 수 있다. 먼저, 전극 활물질 및 필요에 따라 가해지는 도전 조제 등의 분말상 전극 재료에 바인더(결착제)를 혼합하고, 적당한 용매에 용해 내지 분산하여 슬러리상의 전극 합제(이하, 전극 합제 슬러리라고도 함)를 얻는다. 이어서, 얻어진 전극 합제 슬러리를 집전체 위에 도포하고, 용매를 휘산하여 전극 합제층으로서 유지된 구조를 형성함으로써 리튬 이온 이차전지의 전극을 얻을 수 있다.

[0004] 리튬 이온 이차전지에서의 고에너지 밀도화의 수법으로서, 전극에서의 양극 활물질 자신의 충방전 용량을 높이는 수법이 사용되고 있다. 양극 활물질의 충방전 용량을 높이는 수법으로서, 예를 들어 양극 활물질로서 니켈 함유 화합물을 사용하는 것이 알려져 있다. 또한, 니켈 비율을 높은 전극 활물질을 사용함으로써, 방전 용량을 향상시킬 수 있는 것이 알려져 있다.

[0005] 그러나 전극 활물질 중의 니켈 비율이 높아지면, 전극 합제 슬러리가 겔화되기 쉬워진다고 하는 문제가 있다.

[0006] 이에, 전극 합제 슬러리의 겔화의 억제를 목적으로 한 전극 합제가 지금까지 개발되고 있다. 이러한 전극 합제의 일 예로서, 극성기 함유 불화비닐리덴계 중합체, 염소 원자 함유 불화비닐리덴계 중합체, 전극 활물질 및 유기 용제를 함유하는 비수 전해질 이차전지용 음극 합제가 알려져 있다(특허문헌 1). 또한, 양극 활물질로서, 니켈을 함유하는 특정 조성의 리튬 함유 복합 산화물을 사용하고, 양극의 바인더로서, 폴리불화비닐리덴과 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체를 함유하는 것도 제안되고 있다(예를 들어, 특허문헌 2).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제공개 제2010/074041호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 제2014-7088호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 특허문헌 1 및 2에 기재된 어느 기술도, 바인더 조성물로서 염소 원자를 포함하는 불화비닐리덴계 중합체를 사용하고 있다. 염소 화합물은 화학적으로 안정적이긴 하지만, 적절한 처리가 이루어지지 않으면 다이옥신 등, 환경 부하에 대한 영향이 크다. 그 때문에, 최근 각종 산업계에서 염소 원자를 포함하지 않는 재료 설계가 요구되고 있으며, 리튬 이온 이차전지에서도 염소 원자를 포함하지 않는 재료가 요구된다.

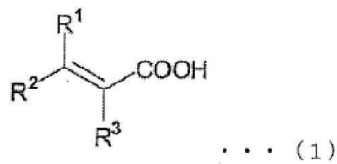
[0009] 이에, 본 발명은 상기 문제점에 비추어 이루어진 것으로, 그의 목적은 니켈 함량이 높은 전극 활물질을 사용하고 있더라도 슬러리의 겔화가 억제된, 신규한 전극 합제를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에 따른 전극 합제는 상기 과제를 해결하기 위해, 집전체 위에 형성되는 전극 활물질과, 상기 전극 활물질을 당해 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하며,

[0011] 상기 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

[0012] [화 1]



[0013]

[0014] (식 중, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

[0015] 로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며,

[0016] 상기 전극 활물질은 하기 식 (2)

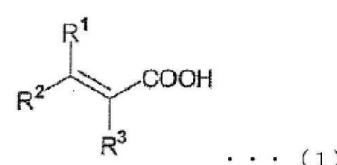


[0018] (X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 몰% 이상 포함한다.)

[0019] 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 크다고 하는 구성을 갖고 있다.

[0020] 또한, 본 발명에 따른 전극 합제의 제조방법은 상기 과제를 해결하기 위해, 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

[0021] [화 2]



[0022]

[0023] (식 중, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

[0024] 로 표시되는 단량체의 공중합체와 전극 활물질을 혼련하는 공정을 포함하며,

[0025] 상기 전극 활물질은 하기 식 (2)



[0027] (X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는

2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 mol% 이상 포함한다.)

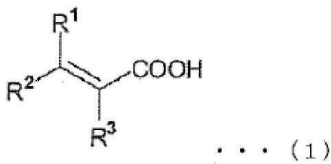
[0028] 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 것이라고 하는 구성을 갖고 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 전극 구조체의 일 양태는 상기 과제를 해결하기 위해, 집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합제층을 구비하고 있으며, 상기 전극 합제층은 상술한 전극 합제를 사용하여 형성된 층이라고 하는 구성을 갖고 있다.

[0030] 또한, 본 발명에 따른 전극 구조체의 다른 양태는 상기 과제를 해결하기 위해, 집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합제층을 구비하고 있으며,

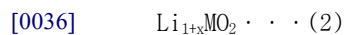
[0031] 상기 전극 합제층은 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 층이고, 상기 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)

[0032] [화 3]



[0033] (식 중, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다.)

[0035] 로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며, 상기 전극 활물질은 하기 식 (2)



[0037] (X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 mol% 이상 포함한다.)

[0038] 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 크다고 하는 구성을 갖고 있다.

발명의 효과

[0039] 본 발명에 따른 전극 합제에 의하면, 니켈 함량이 높은 전극 활물질을 사용하고 있더라도 보존 시의 슬러리의 겔화가 억제된 신규한 전극 합제를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전극 구조체의 단면도이다.

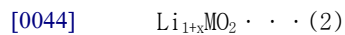
도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차전지의 분해 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명에 따른 전극 합제 및 그 사용의 일 실시형태에 대하여 설명한다. 또한, 본 명세서에 있어서 「~」란, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용된다.

[0042] [전극 합제]

[0043] 본 실시형태에 따른 전극 합제는 집전체 위에 형성되는 전극 활물질과, 상기 전극 활물질을 상기 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하여 이루어지는 것이며, 바인더 조성물은 특정의 불화비닐리덴 공중합체를 함유한다. 또한, 전극 활물질은 하기 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 것이며,



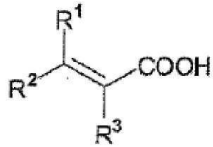
[0045] (X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는

2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 몰% 이상 포함한다.) 상기 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 물의 pH가 11.3보다 큰 것이다.

[0046] (바인더 조성물)

[0047] 본 실시형태에서의 바인더 조성물은 전극 활물질을 집전체 위에 결합하기 위한 결합제로서 사용되는 것이다. 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 하기 식 (1)로 표시되는 단량체의 공중합체인 불화비닐리덴 공중합체를 함유하는 것이다.

[0048] [화 4]



... (1)

[0049] 식 (1)에서, R¹, R² 및 R³은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자, 불소 원자, 탄소수 1~6의 알킬기 또는 탄소 원자 1~6의 불소 치환 알킬기이다. 환경 부하에 대한 영향을 고려하면, 수소 원자 또는 탄소수 1~6의 알킬기인 것이 바람직하다. 또한 중합 반응의 관점에서, R¹, R² 또는 R³은 입체 장애가 작은 치환기인 것이 요망되며, 수소 또는 탄소수 1~3의 알킬기가 바람직하고, 수소 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하다.

[0051] 본 실시형태에서의 불화비닐리덴 공중합체는 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위가 0.40 내지 10.00 몰%인 것이 바람직하고, 0.50 내지 7.00 몰%인 것이 보다 바람직하고, 0.60 내지 4.00 몰%인 것이 특히 바람직하다. 또한, 불화비닐리덴에서 유래하는 구성 단위를 90.0 내지 99.6 몰% 갖는 것이 바람직하고, 93.0 내지 99.5 몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 96.0 내지 99.5 몰% 갖는 것이 특히 바람직하다. 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위가 0.40 몰% 이상인 경우, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위의 전극 합제 슬러리 내에서 차지하는 비율이 지나치게 작아지지 않아, 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제하는 효과를 얻을 수 있다. 또한, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위가 10.00 몰% 이하인 경우, 전극 합제 슬러리의 점도가 지나치게 높아지지 않아, 전극 합제 슬러리의 도공이 곤란해지는 것을 방지할 수 있다. 특히, 본 실시형태의 불화비닐리덴 공중합체를 사용함으로써, 보다 장시간 보존하고 있었던 경우에도 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제하는 효과를 얻을 수 있다.

[0052] 또한, 불화비닐리덴 공중합체의 불화비닐리덴 단위의 양, 및 식 (1)로 표시되는 단량체 단위의 양은 공중합체의 ¹H NMR 스펙트럼 또는 중화 적정에 의해 구할 수 있다.

[0053] 본 실시형태에서의 불화비닐리덴 공중합체는 불화비닐리덴 및 식 (1)로 표시되는 단량체 이외의 다른 단량체의 성분을 가지고 있을 수도 있다. 예를 들어, 불화비닐리덴과 공중합 가능한 불소계 단량체 혹은 에틸렌 및 프로필렌 등의 탄화수소계 단량체, 또는 식 (1)과 공중합 가능한 단량체를 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 불소계 단량체로서는 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로메틸비닐 에테르로 대표되는 퍼플루오로알킬비닐 에테르 등을 들 수 있다. 식 (1)과 공중합 가능한 단량체로서는 (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산 메틸로 대표되는 (메타)아크릴산 알킬 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 다른 단량체는 1종 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 사용할 수도 있다.

[0054] 불화비닐리덴 공중합체가 상술한 다른 단량체를 갖는 경우에는, 다른 단량체 단위를 0.01 내지 10 몰% 갖는 것이 바람직하다.

[0055] 본 실시형태에서의 불화비닐리덴 공중합체는 불화비닐리덴과, 식 (1)로 표시되는 단량체를 종래 공지 방법으로 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 중합 방법에 대해서는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 현탁 중합, 유화 중합 및 용액 중합 등의 방법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 후처리의 용이함 등으로부터, 중합 방법은 수계 현탁 중합 또는 유화 중합인 것이 바람직하다. 또한, 중합에 사용하는 불화비닐리덴 및 식 (1)로 표시되는 단량체는 각각 이미 주지의 화합물이며, 일반 시판품을 사용할 수도 있다.

[0056] 본 실시형태에서의 불화비닐리덴 공중합체는 GPC(겔 침투 크로마토그래피)로 측정하여 구한 중량 평균 분자량이 5만 내지 150만의 범위 내이다.

[0057] 본 실시형태에서의 불화비닐리덴 공중합체의 고유 점도(inherent viscosity) η_i 는 0.5 dl/g 내지 5.0 dl/g인 것이 바람직하고, 1.0 dl/g 내지 4.5 dl/g인 것이 보다 바람직하고, 1.5 dl/g 내지 4.0 dl/g인 것이 더욱더 바람직하다. 고유 점도가 상기 범위 내이면, 전극 합제 슬러리 고형분 저하에 의한 생산성의 악화를 방지하고, 전극 합제를 도공할 때 전극의 두께 불균일을 발생시키지 않고 전극 제작을 용이하게 수행할 수 있는 점에서 바람직하다. 고유 점도 η_i 는 중합체 80 mg을 20 ml의 N,N-디메틸포름아미드에 용해하고, 30℃의 항온조 내에서 우베로데(Ubbelohde) 점도계를 이용하여 다음 식에 의해 구할 수 있다.

[0058]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$

[0059] 상기 식에서 η 는 중합체 용액의 점도, η_0 는 용매인 N,N-디메틸포름아미드의 점도, C는 0.4 g/dl이다.

[0060] 본 실시형태에 따른 바인더 조성물은 요구되는 효과를 해치지 않는 한, 다른 불화비닐리덴계 중합체를 포함하고 있을 수도 있다. 바인더 조성물에 포함시킬 수 있는 다른 불화비닐리덴계 중합체로서는 불화비닐리덴 단독 중합체, 및 불화비닐리덴과, 불화비닐리덴과 공중합 가능한 다른 단량체를 중합시킨 불화비닐리덴 공중합체를 들 수 있다. 또한, 여기에서 다른 단량체란, 상기 식 (1)로 표시되는 단량체에는 포함되지 않는 단량체이다. 이러한 다른 단량체로서는 상술한 불화비닐리덴과 공중합 가능한 불소계 단량체, 에틸렌 및 프로필렌 등의 탄화수소계 단량체 및 (메타)아크릴산 알킬 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 다른 단량체로서는 극성기 함유 화합물일 수도 있다. 극성기 함유 화합물로서는, 예를 들어 카복실기, 에폭시기 또는 설포산기 등을 포함하는 화합물을 들 수 있으며, 그 중에서도 카복실기를 포함하는 화합물인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 예를 들어 2-카복시에틸 아크릴레이트, 2-카복시에틸 메타크릴레이트, 아크리롤일옥시에틸 아크릴산 및 아크릴로일옥시프로필 숙신산 등을 들 수 있다.

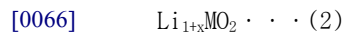
[0061] 다른 불화비닐리덴계 중합체를 포함하는 경우, 바인더 조성물에 포함되는 중합체 전체에서 차지하는, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 불화비닐리덴 공중합체의 비율은 10 중량% 이상인 것이 바람직하고, 30 중량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 바인더 조성물에 포함되는 중합체 전체에서의, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위의 함유량이 0.10 몰% 이상인 것이 바람직하고, 0.20 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.30 몰% 이상인 것이 더욱더 바람직하다. 바인더 조성물에서의, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위를 포함하는 불화비닐리덴 공중합체의 함유량, 및 바인더 조성물에서의, 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위의 함유량을 상기 범위 내로 함으로써, 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제하는 효과를 적합하게 얻을 수 있다.

[0062] 또한, 본 실시형태에 따른 바인더 조성물은 환경에 대한 부하를 고려하여, 염소 원자를 포함하지 않은 중합체를 사이용하고 있더라도 전극 합제 슬러리의 겔화가 억제되도록 개발된 것이다. 따라서, 본 실시형태에서의 바인더 조성물 중의 염소량은 적은 것이 바람직하며, 구체적으로는 1000 ppm 이하인 것이 바람직하고, 500 ppm 이하인 것이 보다 바람직하고, 300 ppm인 것이 특히 바람직하다.

[0063] 바인더 조성물 중의 염소량은 JIS K 7229에 준거하여, 바인더 조성물을 플라스크 중의 산소 분위기하에서 연소시켜, 발생한 연소 가스를 흡수액에 흡수시키고, 이 액을 이온 크로마토그래프에 따라 검량선법에 의해 염소 농도를 산출함으로써 구할 수 있다.

[0064] (전극 활물질)

[0065] 본 실시형태에서의 전극 활물질은 하기 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하는 것이다.



[0067] 식 (2)에서, X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다.

[0068] M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이다. M이 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, M에 포함되는 Ni 이외의 원소로서는, 예를 들어 Co, Mn, Ti, Cr, Fe, Cu, Zn, Al, Ge, Sn, Mg, Ag, Ta, Nb, B, P, Zr, Ca, Sr 및 Ba 등을 들 수 있다. 그 중에서도 Co, Mn 및 Al이 바람직하다. M이 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에, M에 포함되는 Ni 이외의 원소는 이들 중 1종만일 수도 있고, 2종 이상일 수도 있다. 리튬 금속 산화물이 Ni를 함유하는 것은 용량 밀도를 높임으로써 이차전지를 고용량화할 수 있는 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.

- [0069] 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물에서의 Ni는 전극 활물질에서 용량 향상에 기여하는 성분이다. 따라서, M이 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, M을 구성하는 전체 원소수를 100 몰%로 했을 때, Ni의 비율은 55 몰% 이상이 바람직하고, 60 몰% 이상인 것이 바람직하고, 70 몰% 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0070] 본 실시형태에서의 특히 바람직한 리튬 금속 산화물로서, 예를 들어 하기 식 (3)
- [0071] $\text{LiNi}_{Y1}\text{Ni}_{Y2}\text{O}_2 \cdots$ (3)
- [0072] (식 중, N1은 Co 또는 Mn을 나타내고, $0.55 \leq Y1 < 1$, $0 < Y2 < 0.55$ 이다.)으로 표시되는 이원 리튬 금속 산화물, 또는 하기 식 (4)
- [0073] $\text{LiNi}_{Y1}\text{Co}_{Y2}\text{N}_{Y3}\text{O}_2 \cdots$ (4)
- [0074] (식 중, N2는 Mn 또는 Al을 나타내고, $0.55 \leq Y1 < 1$, $0 < Y2 < 0.55$, $0 < Y3 < 0.55$ 인 동시에, $Y1/(Y1+Y2+Y3) \geq 0.55$ 이다.)로 표시되는 삼원 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.
- [0075] 삼원 리튬 금속 산화물은 충전 전위가 높은 동시에 우수한 사이클 특성을 갖기 때문에, 본 실시형태에서의 전극 활물질로서 특히 바람직하게 사용된다.
- [0076] 본 실시형태에서의 이원 리튬 금속 산화물의 조성은 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 조성으로서, 예를 들어 $\text{Li}_{1.0}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 를 들 수 있다.
- [0077] 또한, 본 실시형태에서의 삼원 리튬 금속 산화물의 조성은 특별히 한정되는 것은 아니며, 그 조성으로서, 예를 들어 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (NCM622), $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.83}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$ (NCM811) 및 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA811)를 들 수 있다.
- [0078] 또한, 본 실시형태에서의 전극 활물질은 상이한 복수 종류의 리튬 금속 산화물을 포함하고 있을 수도 있으며, 예를 들어 조성이 상이한 $\text{LiNi}_{Y1}\text{Co}_{Y2}\text{Mn}_{Y3}\text{O}_2$ 를 복수 포함하고 있을 수도 있고, $\text{LiNi}_{Y1}\text{Co}_{Y2}\text{Mn}_{Y3}\text{O}_2$ 와 $\text{LiNi}_{Y1}\text{Co}_{Y2}\text{Al}_{Y3}\text{O}_2$ 를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0079] 또한, 본 실시형태에서의 리튬 금속 산화물은 리튬 금속 산화물 1 g에 대해, 초순수 49 g을 가하고 10분간 교반한 후, 상기 물의 pH를 측정했을 때의 상기 물의 pH가 11.3을 초과하는 것이다. 상기 물의 pH의 상한 값은 특별히 한정되지 않는다. 일반적으로, 전극 합제에 첨가되는 전극 활물질에는 알칼리성 물질이 부착되어 있으며, 그 양이 많아지면, 얻어지는 전극 합제 슬러리가 겔화되는 경향이 있다. 그리고, 전극 활물질 중의 니켈 함량이 많아질수록, 부착되는 알칼리성 물질이 많아진다. 즉, 물로 추출했을 때의 pH가 높아진다. 그 때문에, 방전 용량을 높이기 위해 전극 활물질로서 니켈 함량이 큰 리튬 금속 산화물을 사용하고자 하면, 전극 합제 슬러리가 겔화되기 쉬워진다. 본 실시형태의 전극 합제에서는 이러한 전극 활물질을 사용한 경우에도, 전극 합제 슬러리의 겔화가 억제되고 있다.
- [0080] 본 실시형태에 있어서, 전극 활물질은 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물 외에, 예를 들어 불순물 및 첨가제 등을 포함하고 있을 수도 있다. 또한, 전극 활물질에 포함되는 불순물 및 첨가제 등의 종류가 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0081] (용매)
- [0082] 본 실시형태에서의 전극 합제는 용매를 포함하고 있을 수도 있다. 용매는 물일 수도 있고, 비수 용매일 수도 있다. 비수 용매로서는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드, N,N-디메틸설폭사이드, 헥사메틸포스파미드, 디옥산, 테트라하이드로푸란, 테트라메틸우레아, 트리에틸포스페이트, 트리메틸포스페이트, 아세톤, 사이클로헥산, 메틸 에틸 케톤 및 테트라하이드로푸란 등을 들 수 있다. 이들 용매는 전극 합제에 1종 또는 2종 이상 포함되어 있을 수도 있다. 용매는 바인더 조성물에 첨가되어 있을 수도 있으며, 바인더 조성물과는 별도로 첨가될 것일 수도 있다.
- [0083] (다른 성분)
- [0084] 본 실시형태에서의 전극 합제에는 필요에 따라 다른 성분이 포함되어 있을 수도 있다. 다른 성분으로서, 예를 들어 도전 조제 및 안료 분산제 등을 들 수 있다.
- [0085] 도전 조제는 전극 합제를 사용하여 형성되는 전극 합제층의 도전성을 향상시킬 목적으로 첨가하는 것이다. 도전 조제로서는, 예를 들어 천연 흑연(인편상 흑연 등), 인조 흑연, 흑연 미분말 및 흑연 섬유 등의 그래파이트

류, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙 등의 카본 블랙류, 탄소 섬유 및 카본 나노 튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 또한, Ni 및 Al 등의 금속 섬유 등의 도전성 섬유류, 금속 분말류, 도전성 금속 산화물 및 유기 도전성 재료 등도 들 수 있다.

[0086] 또한, 안료 분산제로서는, 예를 들어 폴리비닐피롤리돈 등을 들 수 있다.

[0087] 본 실시형태에 있어서, 상술한 다른 성분은 전극 합제 100중량부에 대하여 0 내지 10 중량부, 바람직하게는 0 내지 5 중량부이다.

[0088] 이상과 같이, 본 실시형태의 전극 합제는 염소 원자를 포함하지 않은 불화비닐리덴 공중합체를 사용하고 있기 때문에, 환경에 대한 부하가 저감된다. 게다가, 니켈의 함량이 많은 전극 활물질을 사용한 경우이더라도, 전극 합제 슬러리의 겔화를 억제할 수 있다. 특히, 비교적 장시간 보존한 경우이더라도, 전극 합제 슬러리의 겔화가 억제된다. 또한, 본 실시형태의 전극 합제에 의하면, 전극 활물질 등의 고형분이 보존 기간 중에 침강하여 퇴적하는 것을 억제할 수 있다. 보존 기간 중의 침강이 억제됨으로써, 고형분 농도가 변화하는 것을 방지할 수 있으며, 이로써 전극 합제의 점도 상승을 방지할 수 있다. 그 결과, 전극 구조체를 제작할 때의 핸들링성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0089] (전극 합제의 제조방법)

[0090] 본 실시형태에서의 전극 합제는 불화비닐리덴과, 식 (1)로 표시되는 단량체를 공중합하여 얻어지는 불화비닐리덴 공중합체와 전극 활물질을 혼련함으로써 제조할 수 있다. 전극 합제의 제조에 있어서, 필요에 따라 용매 및 다른 성분을 혼련할 수도 있으며, 그 방법이 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 혼련할 때의 각종 성분의 첨가 순서가 특별히 한정되는 것은 아니다. 또한, 용매를 첨가하는 경우에는, 먼저 전극 활물질 및 용매를 교반 혼합하고, 그리고 나서 불화비닐리덴 공중합체를 첨가할 수도 있다.

[0091] 본 실시형태에서의 전극 합제는 전극 활물질에 포함되는 리튬 금속 산화물로서, 물로 추출했을 때의 물의 pH가 11.3보다 큰 것인 리튬 금속 산화물을 사용함으로써 제조되는 것이다.

[0092] (전극 합제의 슬러리 점도)

[0093] 본 발명의 전극 합제를 사용한 경우에, 전극 합제 슬러리의 겔화를 어느 정도 억제할 수 있는지에 대해서는, 전극 합제의 슬러리 점도에 따라 판별할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「겔화」란, 예를 들어 전극 합제 슬러리를 40℃, 질소 분위기하, 96시간 보존한 후, 상기 전극 합제 슬러리를 믹서를 사용하여 30초간 교반했을 때, 전극 합제 슬러리가 균일한 페이스트상으로 되지 않고 고형물이 존재하고 있기 때문에 슬러리 점도가 측정 불가능한 상태를 가리킨다. 또한, 고형물이란, 메쉬 개구 사이즈 2.36 mm의 메쉬에 슬러리를 통과시키고 1시간 방치 후, 메쉬 상부에 남는 것을 가리킨다. 또한, 믹서는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어 가부시키가이샤 신키(THINKY CORPORATION) 제품 아와토리 렌타로(AWATORI RENTARO) ARE310(자전 800 rpm, 공전 2000 rpm)을 이용할 수 있다.

[0094] [전극 구조체]

[0095] 계속해서, 본 실시형태의 전극 합제를 사용하여 형성되는 전극 구조체의 일 실시형태에 대하여, 도 1을 참조하면서 설명한다. 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 전극 구조체의 단면도이다.

[0096] 도 1에 나타내는 바와 같이, 전극 구조체(10)는 집전체(11), 전극 합제층(12a 및 12b)을 갖는다.

[0097] 집전체(11)는 전극 구조체(10)의 기재이며, 전기를 취출하기 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 실시형태에 있어서, 집전체(11)로서는 알루미늄박으로 하는 것이 바람직하다.

[0098] 집전체(11)의 두께는 5 내지 100 μm인 것이 바람직하고, 5 내지 20 μm인 것이 바람직하다.

[0099] 전극 합제층(12a 및 12b)은 본 실시형태의 전극 합제로 이루어지는 층이다. 전극 합제층(12a 및 12b)의 두께는 10 μm 내지 1000 μm, 보다 바람직하게는 20 μm 내지 250 μm, 더욱더 바람직하게는 20 μm 내지 150 μm이다.

[0100] 본 실시형태에서의 전극 합제층은 상술한 전극 합제를 사용하여 형성된다. 그 때문에, 본 실시형태에서의 전극 합제층에 대해서도, JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로 상온(25℃) 추출했을 때 당해 물의 pH가 11.3을 초과하는 것으로 되어 있다. pH의 측정 방법은 구체적으로는, 전극 합제층을 집전박으로부터 벗겨 그것을 시료

로 하는 것을 제외하고는, 상술한 리튬 금속 산화물의 pH의 측정 방법과 동일한 방법으로 측정을 수행하는 것이다.

- [0101] 또한, 전극 구조체(10)는 도 1에 나타내는 바와 같이 집전체(11)의 상하면에 전극 합체층(12a 및 12b)이 형성되어 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 집전체(11)의 어느 한쪽 면에 전극 합체층이 형성되어 있는 것, 즉 전극 합체층(12a 및 12b) 중 어느 하나가 형성된 전극 구조체일 수도 있다.
- [0102] 전극 구조체(10)는, 예를 들어 리튬 이차전지의 양극으로서 사용할 수 있다.
- [0103] 다음으로, 전극 구조체의 제조방법에 대하여 설명한다.
- [0104] 본 실시형태의 전극 구조체(10)는 불화비닐리덴 공중합체와 리튬 금속 산화물과 용매를 포함하는 슬러리상의 전극 합체(전극 합체 슬러리)를 집전체(11)의 표면에 도포하고 건조시킴으로써, 집전체(11) 표면에 도막을 형성하는 공정과, 도막에 열처리를 실시하는 공정을 거침으로써 얻을 수 있다.
- [0105] 전극 합체 슬러리의 도포 방법으로는 공지의 방법을 사용할 수 있으며, 바 코터, 다이 코터 또는 콤팩트 코터(등록 상표) 등을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0106] 집전체(11)의 상하면에 도포된 전극 합체 슬러리를 건조시킬 때의 건조 온도로서는 50 내지 170℃, 바람직하게는 50 내지 150℃로 할 수 있다.
- [0107] 또한, 본 실시형태에서는, 전극 합체 슬러리를 집전체(11)의 상하면에 도포함으로써 전극 합체층을 형성하는 방법에 대하여 설명했지만, 본 실시형태의 전극 구조체의 제조방법은 이에 한정되지 않으며, 전극 합체를 집전체의 적어도 한쪽 면에 도포하면 된다.
- [0108] [이차전지]
- [0109] 본 실시형태의 이차전지는 본 실시형태의 전극 구조체를 포함하는 비수 전해질 이차전지이다. 본 실시형태의 이차전지에 대하여 도 2를 참조하면서 설명한다. 도 2는 본 실시형태에 따른 이차전지의 분해 사시도이다.
- [0110] 도 2에 나타내는 바와 같이, 이차전지(100)는 양극(1) 및 음극(2) 사이에 세퍼레이터(3)를 배치 적층한 것을 나선형으로 휘감은 발전 소자가 금속 케이싱(5) 중에 수용된 구조를 갖는다. 양극(1)은 도 1에서의 전극 구조체(10)에 대응한다.
- [0111] 세퍼레이터(3)로서는 폴리프로필렌 및 폴리에틸렌 등의 고분자 물질의 다공성 막 등의 공지의 재료를 사용할 수 있다. 그 외, 이차전지(100)에서 사용되는 부재는 본 분야에서 통상 사용되는 것을 적절히 사용할 수 있다.
- [0112] 또한, 이차전지(100)는 원통형 전지이지만, 물론 본 발명에서의 이차전지(100)가 이에 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 코인형, 각형 또는 페이퍼형 등의 다른 형상의 이차전지일 수도 있다.
- [0113] [정리]
- [0114] 이상과 같이, 본 발명의 전극 합체는 집전체 위에 형성되는 전극 활물질과, 상기 전극 활물질을 상기 집전체에 결합하기 위한 바인더 조성물을 함유하며, 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 상술한 식 (1)로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며, 상기 전극 활물질은 하기 식 (2)
- [0115] $Li_{1+x}MO_2 \cdot \cdot \cdot (2)$
- [0116] (X는 $-0.15 < X \leq 0.15$ 를 만족하는 수이다. M은 Ni 또는 Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹이며, Ni를 포함하는 2종 이상의 원소 그룹인 경우에는, Ni를 55 몰% 이상 포함한다.)
- [0117] 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하며, 상기 리튬 금속 산화물을 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 구성이다.
- [0118] 또한, 본 발명의 전극 합체는 상기 바인더 조성물 중의 염소량이 1000 ppm 이하인 것이 바람직하다.
- [0119] 또한, 본 발명의 전극 합체는 상기 공중합체에서의 상기 식 (1)로 표시되는 단량체에서 유래하는 구성 단위가 0.40 몰% 이상인 것이 바람직하다.
- [0120] 또한, 본 발명의 전극 합체의 일 양태에서는, 상기 바인더 조성물은 상기 공중합체와는 상이한 불화비닐리덴계 중합체를 포함하는 구성이다.

- [0121] 또한, 본 발명의 전극 합제는 용매를 포함하고 있는 것이 바람직하다.
- [0122] 본 발명에 따른 전극 합제의 제조방법은 불화비닐리덴과, 상술한 식 (1)로 표시되는 단량체의 공중합체와 전극 활물질을 혼련하는 공정을 포함하며, 상기 전극 활물질은 상술한 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 리튬 금속 산화물은 물로 추출했을 때의 상기 물의 pH가 11.3보다 큰 것이다.
- [0123] 본 발명에 따른 전극 구조체의 일 양태는 집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합제층을 구비하고 있으며, 상기 전극 합제층은 상술한 전극 합제를 이용하여 형성된 층이다.
- [0124] 본 발명에 따른 전극 구조체의 다른 양태는 집전체와, 상기 집전체 위에 형성된 전극 합제층을 구비하고 있으며, 상기 전극 합제층은 바인더 조성물 및 전극 활물질을 포함하는 층이고, 상기 바인더 조성물은 불화비닐리덴과, 상술한 식 (1)로 표시되는 단량체의 공중합체를 함유하며, 상기 전극 활물질은 상술한 식 (2)로 표시되는 리튬 금속 산화물을 포함하고, 상기 전극 합제층을 물로 추출했을 때의 당해 물의 pH가 11.3보다 큰 구성이다.
- [0125] 본 발명에 따른 전극 구조체의 제조방법은 상술한 전극 합제를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써 상기 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과, 상기 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함한다.
- [0126] 본 발명에 따른 이차전지는 상술한 전극 구조체를 구비하고 있다.
- [0127] 이하에 실시예를 나타내어 본 발명의 실시형태에 대해 더욱 상세히 설명한다. 물론, 본 발명은 이하의 실시예로 한정되는 것은 아니며, 세부사항에 대해서는 다양한 형태가 가능한 것은 물론이다. 또한, 본 발명은 앞에서 설명한 실시형태로 한정되는 것은 아니며, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어진 실시형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 문헌 모두가 참고로 인용된다.
- [0128] **실시예**
- [0129] 이하에 나타내는 바와 같이, 다양한 바인더 조성물을 사용하여 전극 합제 및 전극 구조체를 제작하고, 전극 합제 슬러리의 점도 변화 및 고형분 농도 변화의 확인 시험을 수행했다. 구체적인 실시예의 설명 전에, 리튬 금속 산화물의 pH의 측정, 슬러리 점도의 산출 및 고형분 농도 변화 시험의 각 방법에 대하여 설명한다.
- [0130] (리튬 금속 산화물의 pH 측정)
- [0131] 전극 활물질인 리튬 금속 산화물의 pH는 리튬 금속 산화물을 물로 상온(25℃) 추출했을 때의 물의 pH로 했다. 리튬 금속 산화물의 물로의 추출은 JIS K 5101-16-2에 규정되는 추출 방법으로 수행했다. 구체적으로는, 리튬 금속 산화물의 중량의 50배 양의 초순수에 리튬 금속 산화물을 넣고, 자석 교반기(magnetic stirrer)로 회전수: 600 rpm으로 10분간 교반을 수행하고, 그 용액을 가부시킴이샤 호리바제이사쿠쇼(HORIBA, Ltd.) 제품 pH 미터 MODEL: F-21을 이용해 pH 측정을 수행했다.
- [0132] (고유 점도 η_i 의 산출)
- [0133] 고유 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 내에서 우베로데 점도계를 이용하여 측정했다. 그리고, 고유 점도 η_i 를 당해 점도 η 를 이용하여 하기 식에 의해 구했다.
- [0134]
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$
- [0135] 상기 식에서 η 는 중합체 용액의 점도, η_0 는 용매인 N,N-디메틸포름아미드의 점도, C는 0.4 g/dl이다.
- [0136] (슬러리 점도의 측정)
- [0137] 전극 합제의 슬러리 점도는 도키산고 가부시킴이샤(Toki Sangyo Co.,Ltd) 제품 E형 점도계 RE-550 MODEL: R, RC-550을 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s^{-1} 로 측정을 수행했다. 또한, 점도는 슬러리를 측정 장치에 넣고 나서 60초 대기하고, 그 후 로터를 회전시킴으로써 측정을 수행했다. 또한, 로터의 회전 시작으로부터 300초 후의 값을 초기 슬러리 점도로 했다. 25℃, 질소 분위기하, 소정 시간(24시간 또는 120시간) 방치 후의 슬러리 점도를 측정하고, 보존 후 슬러리 점도로 했다.

- [0138] (고형분 농도 변화의 측정)
- [0139] 제작한 전극 합제 슬러리를 폴리프로필렌 튜브($\phi 12 \times 75$ mm)에 튜브 하부로부터 5 cm의 높이까지 흘러 넣고, 25 °C 20% RH 환경하에서 24시간 보관했다. 보관 후, 튜브 하부로부터 높이 1 cm까지의 전극 합제 슬러리를 채취하고 알루미늄 컵에 넣고 칭량하여, 채취한 전극 합제 슬러리의 중량을 측정했다. 그 알루미늄 컵을 110°C, 2시간 가열하여 용매를 제거한 후 칭량함으로써, 채취한 전극 합제 슬러리의 고형분 양을 측정했다. 여기서 얻어진 건조 전후의 중량으로부터 하부 고형분 농도(NV_A)를 산출했다. 투입 전극 합제 슬러리의 초기 고형분 농도(NV_B)에 대한 하부 고형분 농도(NV_A)의 비율(NV_A/NV_B)을 지표로서 산출했다. NV_A/NV_B 의 값이 클수록, 보존 중에 전극 활물질이 용기 하부에 가라앉아 퇴적하기 쉬운 것을 나타내고 있다.
- [0140] (불화비닐리덴 및 코모노머의 구성 단위량)
- [0141] 중합체 분말의 ^1H NMR 스펙트럼을 하기 조건으로 구했다.
- [0142] 장치: Bruker사 제품. AVANCE AC 400FT NMR 스펙트럼 미터
- [0143] 측정 조건
- [0144] 주파수: 400 MHz
- [0145] 측정 용매: DMSO-d6
- [0146] 측정 온도: 25°C
- [0147] 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.
- [0148] 코모노머로서 아크릴산에서 유래하는 구조를 갖는 코모노머를 사용한 경우에는, 중합체에서의 아크릴산에서 유래하는 구조를 포함하는 구성 단위의 양을 0.03 mol/l의 수산화나트륨 수용액을 사용한 중화 적정에 의해 구했다. 보다 구체적으로는, 중합체 0.3 g을 아세톤 9.7 g에 약 80°C에서 용해한 후, 3 g의 순수를 가함으로써 적정하고자 하는 용액을 조제했다. 지시약으로서 페놀프탈레인을 이용하여, 실온 하에, 0.03 mol/l의 수산화나트륨 수용액을 사용하여 중화 적정을 수행했다.
- [0149] [실시에 1]
- [0150] (바인더 조성물의 조제)
- [0151] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 900 g, 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스 0.4 g, 부틸 퍼옥시피발레이트 2 g, 불화비닐리덴 396 g 및 아크릴산의 초기 첨가량 0.2 g의 각 양을 넣고, 50°C로 가열했다. 중합 중에 압력을 일정하게 유지하는 조건으로, 아크릴산을 포함하는 1중량% 아크릴산 수용액을 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 얻었다. 아크릴산은 초기에 첨가한 양을 포함하여 전체 양 4 g을 첨가했다.
- [0152] (전극 합제의 조제)
- [0153] 전극 활물질로서의 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. 한편, 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 N-메틸-2 피롤리돈(이하, NMP)에 용해하여, 5 중량% 농도의 불화비닐리덴 용액을 제작했다. NCA811 및 카본 블랙의 혼합물에 대하여, 불화비닐리덴 용액을 2회로 나누어 첨가하고, 혼련을 수행했다. 구체적으로는, 고형분 농도 변화의 측정에서는 고형분 농도가 84.2 중량%가 되도록, 슬러리의 점도 변화 측정에서는 고형분 농도가 81.5 중량%가 되도록 불화비닐리덴 용액을 첨가하고, 2000 rpm으로 2분간 1차 혼련을 수행했다. 이어서, 나머지 불화비닐리덴 용액을 첨가하고, 고형분 농도 변화의 측정에서는 고형분 농도가 72.0 중량%가 되도록, 슬러리의 점도 변화 측정에서는 고형분 농도가 75 중량%가 되도록 하여 2000 rpm으로 3분간 2차 혼련을 수행함으로써, 전극 합제를 얻었다. 얻어진 전극 합제에서의 전극 활물질, 카본 블랙 및 불화비닐리덴 공중합체의 중량비는 고형분 농도 변화의 측정에서는 이 순서로 100:2:1, 슬러리의 점도 변화 측정에서는 이 순서로 100:2:2이다. 전극 합제의 조성을 표 1에 나타낸다.

- [0154] (전극 구조체의 제작)
- [0155] 얻어진 전극 합제를 두께 15 μm 의 알루미늄박 위에 바 코터로 도포하고, 이를 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간, 다시 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 가열 건조하여, 건조 상태에서의 전극 합제의 단위 면적당 중량이 약 200 g/m^2 인 전극 구조체를 제작했다.
- [0156] (슬러리 점도 변화 및 고형분 농도 변화의 측정)
- [0157] 얻어진 전극 합제에 관하여, 슬러리 점도 및 고형분 농도 변화에 대해 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0158] [실시예 2]
- [0159] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를, 불화비닐리덴과 아크릴산의 공중합체인 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)와, 불화비닐리덴과 아크릴로일옥시프로필 숙신산의 공중합체인 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)의 블렌드로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제를 조제하고, 전극 구조체를 제작했다. 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)와 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)의 중량비는 5:5이다.
- [0160] 본 실시예에서의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)는 실시예 1에서의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)와 동일한 것을 사용했다.
- [0161] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)는 다음과 같이 조제했다. 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1096 g, 메톨로즈(METULOSE) 90SH-100(신에츠키가쿠코교 가부시기가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제품) 0.2 g, 50 중량% 디소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 426 g 및 아크릴로일옥시프로필 숙신산의 초기 첨가량 0.2 g의 각양을 넣고, 26 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1시간 승온했다. 그 후, 26 $^{\circ}\text{C}$ 를 유지하고, 6 중량% 아크릴로일옥시프로필 숙신산 수용액을 0.5 g/분의 속도로 서서히 첨가했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)를 얻었다. 아크릴로일옥시프로필 숙신산은 초기에 첨가한 양을 포함하여 전체 양 4 g을 첨가했다.
- [0162] 얻어진 전극 합제에 관하여, 슬러리 점도 및 고형분 농도 변화에 대하여 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0163] [실시예 3]
- [0164] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를, 실시예 1의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)와 불화비닐리덴 단독 중합체(PVDF)의 블렌드로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제를 조제하고, 전극 구조체를 제작했다. 불화비닐리덴 단독 중합체(PVDF)로서는 가부시기가이샤 구레하(KUREHA CORPORATION) 제품의 KF#7200을 사용하였다. 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)와 불화비닐리덴 단독 중합체(PVDF)의 중량비는 5:5이다.
- [0165] 얻어진 전극 합제에 관하여, 슬러리 점도 및 고형분 농도 변화에 대하여 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0166] [비교예 1]
- [0167] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 실시예 2의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제를 조제하고, 전극 구조체를 제작했다.
- [0168] 얻어진 전극 합제에 관하여, 슬러리 점도 및 고형분 농도 변화에 대하여 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0169] [비교예 2]
- [0170] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 실시예 2의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)로 변경하고, 전극 활물자를 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.52}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.30}\text{O}_2$ (NCM523)로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제를 조제하고, 전극 구조체를 제작했다.
- [0171] 얻어진 전극 합제에 관하여, 슬러리 점도에 대하여 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.
- [0172] [비교예 3]
- [0173] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 실시예 2의 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)와, 불화비닐리덴과 클로로트리플

루오로에틸렌의 공중합체인 불화비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE)의 블렌드로 변경한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합체를 조제하고, 전극 구조체를 제작했다. 불화비닐리덴 공중합체(VDF/APS)와 불화비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE)의 중량비는 5:5이다.

[0174] 불화비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE)는 다음과 같이 조제했다. 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1040 g, 메틸셀룰로오스 0.4 g, 디소프로필 퍼옥시디카보네이트 1.6 g, 아세트산 에틸 2 g, 불화비닐리덴 g 372 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 불화비닐리덴 공중합체(VDF/CTFE)를 얻었다.

[0175] 얻어진 전극 합체에 관하여, 슬러리 점도에 대하여 측정을 수행했다. 결과를 표 2에 나타낸다.

[표 1]

양극 활물질	배		폴리머 A			폴리머 B			폴리머 전체의 C 함량 (ppm)	폴리머 블렌드 A:B
	전극 활물질	전극 합제용	조성	고유 점도 (dl/g)	변성량 (mol%)	조성	고유 점도 (dl/g)	변성량 (mol%)		
실시예1	NC611	11.5	VDF/AA	2.50	0.88	-	-	-	0	-
실시예2	NC611	11.5	VDF/APS	2.60	0.36	VDF/AA	2.50	0.88	0	5:5
실시예3	NC611	11.5	PVDF	2.10	-	VDF/AA	2.50	0.88	0	5:5
비교예1	NC611	11.5	VDF/APS	2.60	0.36	-	-	-	0	-
비교예2	NC623	11.3	VDF/APS	2.60	0.36	-	-	-	0	-
비교예3	NC611	11.5	VDF/APS	2.60	0.36	VDF/CTFE	2.10	2.70	6250	5:5

[0177]

[표 2]

	초기 슬러리 점도 (mPas)	보존후 (1일) 슬러리 점도 (mPas)	보존후 (5일) 슬러리 점도 (mPas)	NV ₁ /NV ₅
실시예1	53820	27610	21850	1.023
실시예2	31180	14100	5163	1.023
실시예3	27410	10920	3179	1.043
비교예1	17870	14500	120900	1.069
비교예2	53610	13946	3330	-
비교예3	21375	23726	34200	-

[0179]

[0180] 표 2에 나타나는 바와 같이, 바인더 조성부에 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 사용한 전극 합체에서는, 5일 보존한 후에도 전극 합체 슬러리 점도의 증가가 억제되고 있었다. 한편, 바인더 조성부에 불화비닐리덴 공중합

체(VDF/APS)를 이용한 전극 합제에서는, 짧은 기간(1일간)의 보존이면 전극 합제 슬러리 점도의 증가가 억제되었지만, 더 긴 기간(5일간) 보존한 경우에는 슬러리 점도의 증가가 관찰되었다.

[0181] 또한, 동일한 전극 활물질(NCA811)을 사용한 경우, 불화비닐리덴 공중합체(VDF/AA)를 사용한 전극 합제에서는 일정 시간 보존 후의 고형분 농도 변화가 억제되고 있는 것이 관찰되었다.

산업상 이용가능성

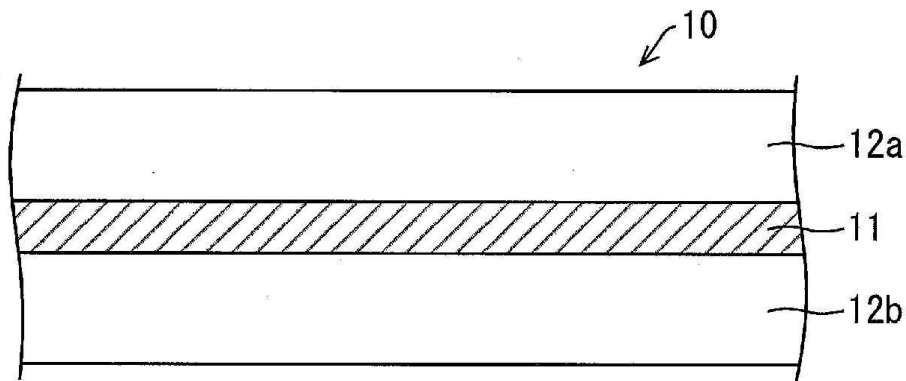
[0183] 본 발명은 리튬 이온 이차전지에 이용할 수 있다.

부호의 설명

- [0184] 1 양극
- 2 음극
- 3 세퍼레이터
- 5 금속 케이싱
- 10 전극 구조체
- 11 집전체
- 12a, 12b 전극 합제층

도면

도면1



도면2

