

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7551208号

(P7551208)

(45)発行日 令和6年9月17日(2024.9.17)

(24)登録日 令和6年9月6日(2024.9.6)

(51)国際特許分類

F I

H 0 1 M	4/13 (2010.01)	H 0 1 M	4/13	
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/66 (2006.01)	H 0 1 M	4/66	A
H 0 1 M	4/139(2010.01)	H 0 1 M	4/139	

請求項の数 16 (全19頁)

(21)出願番号	特願2022-554708(P2022-554708)	(73)特許権者	521065355
(86)(22)出願日	令和4年1月13日(2022.1.13)		エルジー エナジー ソリューション リ
(65)公表番号	特表2023-517975(P2023-517975		ミテッド
	A)		大韓民国 ソウル ヨンドゥンポ - グ ヨ
(43)公表日	令和5年4月27日(2023.4.27)		イ - デロ 1 0 8 タワー 1
(86)国際出願番号	PCT/KR2022/000598	(74)代理人	100188558
(87)国際公開番号	WO2022/164090		弁理士 飯田 雅人
(87)国際公開日	令和4年8月4日(2022.8.4)	(74)代理人	100110364
審査請求日	令和4年9月9日(2022.9.9)		弁理士 実広 信哉
(31)優先権主張番号	10-2021-0011774	(72)発明者	テゴン・キム
(32)優先日	令和3年1月27日(2021.1.27)		大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(31)優先権主張番号	10-2022-0003420		・エナジー・ソリューション・リサーチ
(32)優先日	令和4年1月10日(2022.1.10)	(72)発明者	ジョンギル・キム
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 乾式電極用フリースタンディングフィルム、その製造方法、およびこれを含む乾式電極、および二次電池

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

リチウム二次電池の乾式電極用のフリースタンディングフィルムであって、
前記フリースタンディングフィルムは、活物質、繊維化ポリマーを含むバインダー、および担持体を含み、

前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維 (Ox V G C F) であり、
前記繊維化ポリマーはポリテトラフルオロエチレン (P T F E) である、フリースタンディングフィルム。

【請求項 2】

前記繊維化ポリマーは繊維化されて前記活物質および前記担持体を結着させている、請求項 1 に記載のフリースタンディングフィルム。 10

【請求項 3】

前記担持体は、表面酸化処理によって表面酸素官能基が増加されたカーボン繊維である、請求項 1 または 2 に記載のフリースタンディングフィルム。

【請求項 4】

前記担持体は、前記担持体の全重量を基準にして 5 ~ 1 5 w t % で表面酸素官能基を含む、請求項 3 に記載のフリースタンディングフィルム。

【請求項 5】

前記担持体の平均直径が 5 0 n m ~ 5 0 0 n m であり、前記担持体の平均長さが 1 μ m ~ 3 0 μ m である、請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載のフリースタンディングフィル 20

ム。

【請求項 6】

前記担持体の比表面積が $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ である、請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルム。

【請求項 7】

前記担持体の黒鉛化度が $0.1 \sim 2.0$ である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルム。

【請求項 8】

前記担持体は、フリースタANDINGフィルムの全重量を基準にして $0.1 \text{ 重量} \% \sim 10 \text{ 重量} \%$ で含まれる、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルム。

10

【請求項 9】

請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルムを製造する方法であって、

(a) 繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を混合して混合物を得る段階、

(b) 前記混合物と、活物質を共に混合し、高せん断ミキシングして繊維化組成物を得る段階、および

(c) 前記繊維化組成物をフィルム形態に成形する段階、を含み、

前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維 (O x V G C F) であり、
前記繊維化ポリマーはポリテトラフルオロエチレン (P T F E) である、フリースタANDINGフィルムの製造方法。

20

【請求項 10】

前記 (a) の段階の混合は、前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を 19 以下で単純混合するか、または前記混合後に前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体混合物を共に粉砕機に投入して行われる、請求項 9 に記載のフリースタANDINGフィルムの製造方法。

【請求項 11】

前記粉砕機はエアージェットミルである、請求項 10 に記載のフリースタANDINGフィルムの製造方法。

【請求項 12】

前記混合物は、前記担持体の表面に前記繊維化ポリマーの 1 次粒子が均一に分散して担持されている構造である、請求項 9 から 11 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルムの製造方法。

30

【請求項 13】

前記 (b) の段階の高せん断ミキシングは、 $10 \text{ rpm} \sim 500 \text{ rpm}$ の範囲で 1 分 ~ 30 分間行われる、請求項 9 から 12 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルムの製造方法。

【請求項 14】

前記 (c) の段階の成形は、カレンダーによる熱間圧延方式で行われる、請求項 9 から 13 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルムの製造方法。

40

【請求項 15】

集電体、および前記集電体上に形成されている請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載のフリースタANDINGフィルムを含み、

前記集電体は金属ホイル上にプライマー層がコーティングされた構造である、リチウム二次電池の乾式電極。

【請求項 16】

請求項 15 に記載のリチウム二次電池の乾式電極を含む二次電池であって、

前記乾式電極、対極、および分離膜を含む電極組立体がリチウム含有非水系電解質と共に電池ケースに内蔵されている、二次電池。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】

【0001】

関連出願との相互引用

本出願は2021年1月27日付韓国特許出願第10-2021-0011774号および2022年1月10日付韓国特許出願第10-2022-0003420号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、乾式電極用フリースタンディングフィルム、その製造方法、およびこれを含む乾式電極、および二次電池に関するものである。

10

【背景技術】

【0003】

化石燃料使用の急激な増加によって代替エネルギー、クリーンエネルギーの使用に対する要求が増加しており、その一環として最も活発に研究されている分野が電気化学を用いた発電、蓄電分野である。

【0004】

現在このような電気化学的エネルギーを用いる電気化学素子の代表的な例として二次電池が挙げられ、次第にその使用領域が拡大されている傾向にある。

【0005】

このような二次電池のうちの代表的なリチウム二次電池はモバイル機器のエネルギー源だけでなく、最近は、大気汚染の主要原因の一つであるガソリン車両、ディーゼル車両など化石燃料を使用する車両を代替することができる電気自動車、ハイブリッド電気自動車の動力源としての使用が実現化されており、グリッド(Grid)化を通じた電力補助電源などの用途にも使用領域が拡大されている。

20

【0006】

このようなリチウム二次電池の製造工程は大きく、電極工程、組立工程、化成工程の3段階に区分される。前記電極工程はさらに、活物質混合工程、電極コーティング工程、乾燥工程、圧延工程、スリッティング工程、巻取工程などに区分される。

【0007】

このうち、活物質混合工程は、電極で実際に電気化学反応が起こる電極活性層形成のためのコーティング物質を配合する工程であって、詳しくは、電極の必須要素である電極活物質とその他の添加剤である導電材と充填材、粒子間結着と集電体に対する接着のためのバインダー、および粘度付与と粒子分散のための溶媒などを混合して流動性を有するスラリーの形態に製造することである。

30

【0008】

このように電極活性層の形成のために混合された組成物を広い意味で電極合剤(electrode mixture)と称することもある。

【0009】

その後、電極合剤を電気伝導性の集電体上に塗布する電極コーティング工程と、電極合剤に含有されていた溶媒を除去するための乾燥工程が行われ、追加的に電極が圧延されて所定の厚さに製造される。

40

【0010】

一方、前記乾燥過程で電極合剤に含有されていた溶媒が蒸発するにつれて、既に形成されていた電極活性層にピンホールやクラックのような欠陥が誘発されることがある。また、活性層の内、外部が均一に乾燥されるのではなくて、溶媒蒸発速度差による粒子浮遊現象、即ち、先に乾燥される部位の粒子が浮び上がりながら相対的に後に乾燥される部位と間隙を形成して電極品質が低下することもある。特に、厚膜コーティングの場合には電極乾燥時、溶媒蒸発により多くの時間がかかるようになり、相対的に軽い導電材、バインダーの浮遊現象が深化するため、高品質の電極製造が難しいという致命的な短所がある。

【0011】

50

よって、以上の問題の解決のために、活性層の内、外部が均一に乾燥されるようにしながらも、溶媒の蒸発速度を調節することができる乾燥装置などが考慮されているが、このような乾燥装置は非常に高価であり運用にも相当な費用と時間がかかるところ、製造工程性側面から不利な点がある。

【0012】

したがって、最近では溶媒を使用しない乾式電極を製造する研究が活発に行われている。

【0013】

前記乾式電極は一般に、集電体上に、活物質、バインダー、導電材などを含みフィルム形態に製造されたフリースタANDING（自立型）フィルムをラミネーションすることによって製造される。

【0014】

したがって、乾式電極は、厚膜電極の製造が可能であり、人体に有害な有機溶媒の使用が不要であり、長い乾燥による高い工程費用などを同時に解決することができる革新的な技術として脚光を浴びている。

【0015】

一方、このような乾燥電極を製造する時はバインダーとして主にポリテトラフルオロエチレン（Polytetrafluoroethylene、PTFE）粉末を使用している。このようなPTFEは数百nm以下の直径を有する1次粒子内部に（ CF_2 ） n の原子配列を有する長い繊維状組織がきちんと整列されており、特定条件でせん断力を受けると長く繊維状に抜かれて出るようになり、このようなPTFEナノ繊維が活物質と導電材をロープ（rope）のように連結して電極形態を維持させる役割を果たす。

【0016】

しかし、前記PTFEは常温（19℃以上）で非常に小さなせん断力によっても容易に繊維化されるため、若干の動きにも周辺のPTFE粒子と相互凝集する致命的な短所がある。

【0017】

したがって、このような乾式電極では、せん断力が加えられない工程条件で、PTFE 1次粒子を均一分散することができる技術が核心であるので、少ない含量のPTFEのみでも繊維化による活物質結着で電極を実現することができる技術の開発が切実に必要とされているというのが実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0018】

本発明は前記問題を解決するためのものであって、PTFE 1次粒子の均一な分散を可能にしてPTFEバインダー適用に対する効率性を高め、導電ネットワークも堅固に形成することによって電池性能を向上させることができるフリースタANDINGフィルム、およびその製造方法を提供することを目的とする。

【0019】

本発明はまた、前記フリースタANDINGフィルムを含む乾式電極、これを含む二次電池を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0020】

本発明の一実施形態によるフリースタANDINGフィルムは、乾式電極用フリースタANDINGフィルムであって、前記フリースタANDINGフィルムは、活物質、繊維化ポリマーを含むバインダー、および担持体を含み、前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維（Oxidized Vapour Grown Carbon Fibres、OXVGCf）であることを特徴とする。

【0021】

ここで、前記繊維化ポリマーは繊維化されて活物質、および担持体を結着させることができる。

10

20

30

40

50

【0022】

一つの具体的な例で、前記担持体は表面酸化処理によって表面酸素官能基が増加されたカーボン繊維であってもよく、ここで、前記担持体は全重量を基準にして5～15wt%で表面酸素官能基を含むものであってもよい。

【0023】

また、前記担持体は、平均直径が50nm～500nmであり、平均長さは1μm～30μmであってもよく、比表面積が10m²/g～150m²/gであってもよい。

【0024】

さらに、前記担持体の黒鉛化度(ID/IG比率)は0.1～2.0であってもよい。

【0025】

また、一つの具体的な例で、前記担持体は、フリースタンディングフィルム全重量を基準にして0.1重量%～10重量%で含まれてもよい。

【0026】

一つの具体的な例で、前記繊維化ポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene、PTFE)であってもよい。

【0027】

本発明のまた他の一実施形態による前記フリースタンディングフィルムを製造する方法は、(a)繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を混合して混合物を得る段階；(b)前記混合物と、活物質を共に混合し、高せん断ミキシングして繊維化組成物を得る段階；および(c)前記繊維化組成物をフィルム形態に成形する段階；を含み、前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維(Oxidized Vapour Grown Carbon Fibres)であることを特徴とする。

【0028】

ここで、前記繊維化の可能なポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン(Polytetrafluoroethylene、PTFE)であってもよい。

【0029】

一つの具体的な例で、前記段階(a)の混合は、前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を19以下で単純混合するか、または前記混合後、前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体混合物を共に粉碎機に投入して行うことができる。

【0030】

ここで、前記粉碎機は、エアージェットミル(Air Jet mill)であってもよい。

【0031】

この場合、前記混合物は、担持体の表面に前記繊維化ポリマーの1次粒子が均一に分散、担持されている構造であってもよい。

【0032】

一つの具体的な例で、前記段階(b)の高せん断ミキシングは、10rpm～500rpmの範囲で1分～30分間行うことができる。

【0033】

一つの具体的な例で、前記段階(c)の成形は、カレンダーによる熱間圧延方式で行うことができる。

【0034】

一方、本発明のまた他の一実施形態による乾式電極は、集電体、および前記集電体上に形成されている前記フリースタンディングフィルムを含み、前記集電体は金属ホイール上にプライマー層がコーティングされた構造であることを特徴とする。

【0035】

また、本発明の一実施形態によれば、前記乾式電極、対極、および分離膜を含む電極組立体がリチウム含有非水系電解質と共に電池ケースに内蔵されている二次電池が提供される。

【図面の簡単な説明】

10

20

30

40

50

【 0 0 3 6 】

【 図 1 】 参考例による S E M 像である。

【 図 2 】 本発明の製造例 1 による S E M 像である。

【 図 3 】 実施例 1 による繊維化組成物の S E M 像である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 7 】

以下、本発明に対する理解を助けるために本発明をさらに詳細に説明する。

【 0 0 3 8 】

本明細書および請求範囲に使用された用語や単語は通常の意味または辞典的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者はその自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適切に定義することができるという原則に基づいて本発明の技術的思想に符合する意味と概念に解釈されなければならない。

10

【 0 0 3 9 】

本明細書で使用される用語は単に例示的な実施例を説明するために使用されているだけであり、本発明を限定しようとする意図はない。単数形の表現は文脈上明白に異なるものを意味しない限り、複数形の表現を含む。

【 0 0 4 0 】

また、明細書全体で、ある部分がある構成要素を“含む”という時、これは特に反する記載がない限り他の構成要素を除くのではなく他の構成要素をさらに含むことができることを意味する。

20

【 0 0 4 1 】

本発明の一実施形態によれば、乾式電極用フリースタンディングフィルムであって、前記フリースタンディングフィルムは、活物質、繊維化ポリマーを含むバインダー、および担持体を含み、前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維 (Oxidized Vapour Grown Carbon Fibres、Ox V G C F) であるフリースタンディングフィルムが提供される。

【 0 0 4 2 】

ここで、前記繊維化ポリマーは繊維化されて活物質、および担持体を結着させることができる。このように、乾式電極用フリースタンディングフィルムでは前記繊維化ポリマーが繊維化されながら溶媒なく他の粉末をロープ (r o p e) のように縛って連結し、相互結着させる役割を果たすので、これらの分散性が非常に重要である。分散がよく行われなければ、フリースタンディングフィルムの製作がまったく不可能であるか、製作しても、フリースタンディングフィルムの物性の確保が難しく、圧延などの過程で活物質などの脱離が起こりやすく、その後、電池の作動によって寿命特性が急激に低下することがある。

30

【 0 0 4 3 】

これに関連して、本出願の発明者らは、前記繊維化ポリマーを含むバインダーをフリースタンディングフィルムの製造のための混合時に単独投入する場合、下記図 1 のように繊維化ポリマーナノ粒子が密集した状態で存在し、これらの 1 次粒子が小さいせん断力でも固まりやすく分散するのが容易でないゆえ、フリースタンディングフィルムが堅固に製造されず、効率性が大きく落ち、結果的に電極物性に影響を与えて、電池特性が低下することを確認した。

40

【 0 0 4 4 】

そこで、本出願の発明者らは鋭意研究を重ねた末に、担持体を先に前記繊維化ポリマーを含むバインダーと混合してこれをフリースタンディングフィルム製造に使用する場合、前記繊維化ポリマーの分散が容易であることを確認し、特に、前記表面酸化処理されたカーボン繊維 (Oxidized Vapour Grown Carbon Fibres、Ox V G C F) は、前記 Ox V G C F 表面に表面酸素官能基が導入されて増加された酸素官能基によって前記ナノサイズの繊維化ポリマー 1 次粒子が担持体表面に容易に吸着され、分散がより容易に行われることを確認した。また、このような混合物をその後に活物質などと混合して繊維化させる場合、全体的に活物質を結着させることができ、こ

50

れを使用した乾式電極および電池性能を向上させることができるのを確認し、本発明を完成するに至った。

【0045】

ここで、前記担持体は前記担持体は表面酸化処理されていないV G C Fに比べて5 ~ 15 wt %、詳しくは8 ~ 12 wt %に表面酸素官能基が増加したものであってもよい。

【0046】

前記表面の酸素官能基の含量は元素分析 (Elemental Analysis) によって測定することができ、具体的に、前記担持体を元素分析機器 (CHN coder MT 5、Yanako) を用いて、C、H、N元素含量を測定し残存灰分の量を反映して酸素含量 (Oxygen Differential) を計算して測定することができる。

10

【0047】

このように、表面酸素官能基を十分に含む場合、前記ナノサイズの繊維化ポリマー1次粒子が担持体表面に容易に吸着するので好ましいが、過度に多い含量で含まれる場合、電気化学的に表面副反応の問題があるので、好ましくない。

【0048】

また、前記担持体は、平均直径が50 nm ~ 500 nmであり、平均長さは1 μm ~ 30 μmであってよい。さらに詳しくは、平均直径が100 nm ~ 200 nmであってよく、平均長さは1 μm ~ 15 μmであってよい。

【0049】

前記範囲を逸脱して、平均直径が過度に小さければ、曲率半径が小さくなって繊維化ポリマーの1次粒子間相互干渉によって担持し難い問題があり、過度に太ければ分散/担持の効率性が大きく低下するため好ましくない。また、前記平均長さが過度に長ければ、粉体流動性が大きく低下して、分散/担持の効率性が落ち、過度に短ければ、前記担持体同士が固まる比率が高まり、活物質間長い導電ネットワーク形成にも好ましくない。したがって、本願の前記繊維化ポリマーを含むバインダーを十分に分散させるためには前記範囲のように、直径が所定の太さを有し、直線性に優れ、表面酸素官能基を有するOx V G C Fを使用することが好ましい。

20

【0050】

前記担持体の平均直径と平均長さは、SEMで測定することができる。さらに具体的に、アセトン溶媒に1 wt %に希釈させた前記担持体溶液をシリウエハーの上に落として乾燥させ、これをSEM (Scanning Electron Microscopy、JEOL、JSM-7500F) で測定して、300個の個体に対する直径と長さの平均値を求めることができる。

30

【0051】

また、前記繊維化ポリマーの均一な分散のための担持体の比表面積は、 $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ であってよく、詳しくは、 $10 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ であってよい。

【0052】

前記比表面積は、BET (Brunauer Emmett Teller) 法で測定することができる。例えば、比表面積測定器 (Bell Japan Inc、Belsorp II mini) を使用して窒素ガス吸着によるBET6点法で測定することができる。

40

【0053】

このような比表面積を有する時、前記繊維化ポリマーが容易に分散、担持される。前記範囲を逸脱して、過度に小さい比表面積を有する場合、繊維化ポリマーの分散が容易でなく、過度に比表面積が大きい場合には、電解液との副反応によるガスなどが発生するところ、好ましくない。

【0054】

また、前記担持体は、電気伝導度に優れた炭素材料からなっており、直線性に優れた円

50

筒形のチューブ形態に構成されて広い比表面積も有するので、フリースタANDINGフィルム内で追加的に活物質間導電ネットワーク形成をより堅固にすることができる、前記担持体を含むのはさらに好ましい。

【0055】

さらに、前記表面酸素官能基が増加された形態の担持体の黒鉛化度（ID/IG比率）は0.1～2.0であってもよい。

【0056】

前記黒鉛化度（ID/IG比率）は、ラマンスペクトル測定を通じて得られる。ラマンスペクトルにおいて、 1590 cm^{-1} 近所のGピークは炭素のsp²結合のE_{2g}振動モードに起因したものであり、 1350 cm^{-1} 近所のDピークは炭素のsp²結合に欠陥が存在する時、現れる。前記ID/IG比率（D/G Peak Intensity Ratio）が低いほど高い黒鉛化度を有するということを意味する。これにより、高い黒鉛化度を有する炭素系粒子を用いる時、炭素系粒子の高い電気伝導性に基いて電池の容量および電気的特性が向上することができる。

10

【0057】

一方、このような担持体は、フリースタANDINGフィルム全重量を基準にして0.1重量%～10重量%で含まれてもよく、詳しくは、0.5重量%～10重量%で含まれてもよい。

【0058】

前記範囲を逸脱して、過度に多い含量で含まれる場合には、効果的な側面の限界に比べて活物質含量などが少なくなることがあってエネルギー密度側面から好ましくなく、反面、過度に少なく含まれる場合には、前記繊維化ポリマーの十分な分散効果を得ることができない。

20

【0059】

一方、前記繊維化ポリマーは、ポリテトラフルオロエチレン（Polytetrafluoroethylene、PTFE）であってもよい。このような繊維化ポリマーは、バインダー全重量を基準にして、50重量%以上で含まれてもよく、100重量%であってもよい。

【0060】

また、前記バインダーは前記ポリテトラフルオロエチレン以外にPEO（polyethylene oxide）、PVDF（polyvinylidene fluoride）およびPVDF-HFP（polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene）などが追加的に含まれてもよく、その他に当業界に知られたその他のバインダーが追加的に含まれてもよく、乾式電極が正極か負極かによって変わることになる。

30

【0061】

前記活物質も、前記乾式電極が正極か、負極かによって変わることになる。

【0062】

前記乾式正極を形成するためのフリースタANDINGフィルムを製造するために、前記活物質は、リチウム遷移金属酸化物またはリチウム金属鉄リン酸化物、金属酸化物形態であれば限定されず、例えば、リチウムコバルト酸化物（LiCoO₂）、リチウムニッケル酸化物（LiNiO₂）などの層状化合物や1種またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄（ここで、xは0～0.33である）、LiMnO₃、LiMn₂O₃、LiMn₂O₃、LiMnO₂などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物（Li₂CuO₂）；LiV₃O₈、LiFe₃O₄、V₂O₅、Cu₂V₂O₇などのバナジウム酸化物；化学式LiNi_{1-x}M_xO₂（ここで、M=Co、Mn、Al、Cu、Fe、Mg、Ca、Zr、Ti、B、P、W、Si、Na、K、Mo、V、Nb、RuまたはGaであり、x=0.01～0.3である）で表されるNiサイト型リチウムニッケル酸化物；化学式LiMn_{2-x}M_xO₂（ここで、M=Co、Ni、Fe、Cr、ZnまたはTaであり、x=0.01～0.1である）またはLi₂Mn₃MO₈

40

50

(ここで、 $M = Fe, Co, Ni, Cu$ または Zn である)で表されるリチウムマンガン複合酸化物；化学式の Li の一部がアルカリ土類金属イオンで置換された $LiMn_2O_4$ ；リチウム金属リン酸化物 $LiMPO_4$ (ここで、 M は $M = Fe, Co, Ni$ 、または Mn である)、ジスルフィド化合物； $Fe_2(MoO_4)_3$ などが挙げられるが、これらのみで限定されるものではない。

【0063】

前記乾式負極を形成するためのフリースタANDINGフィルムを製造するために、前記活物質は、難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素； $Li_xFe_2O_3$ ($0 < x < 1$)、 Li_xWO_2 ($0 < x < 1$)、 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ ($Me: Mn, Fe, Pb, Ge$ ； $Me': Al, B, P, Si$ 、周期律表の第1族、第2族、第3族の元素、ハロゲン； $0 < x < 1$ ； $1 < y < 3$ ； $1 < z < 8$)などの金属複合酸化物；リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；スズ系合金； SiO 、 SiO/C 、 SiO_x ($1 < x < 2$)、 SiO_2 などのシリコン系酸化物； SnO 、 SnO_2 、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_2O_3 、 Pb_3O_4 、 Sb_2O_3 、 Sb_2O_4 、 Sb_2O_5 、 GeO 、 GeO_2 、 Bi_2O_3 、 Bi_2O_4 、および Bi_2O_5 などの金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子； $Li-Co-Ni$ 系材料などを使用することができる。

【0064】

但し、前記フリースタANDINGフィルムの製造のための活物質は詳しくは、正極活物質であってもよく、より詳しくは、リチウム遷移金属酸化物、リチウムニッケル マンガン コバルト酸化物、リチウムニッケル マンガン コバルト酸化物の一部が他の遷移金属で置換された酸化物、リチウム鉄リン酸化物などであってもよい。

【0065】

一方、黒鉛を主活物質とする負極の場合には、前記正極活物質適用と比較して、比表面積の大きい導電材の使用が不要であるかその量を大きく減らすことができ、PTFEバインダーを繊維化する乾式電極の実現が正極に比べて容易である。しかし、一般に、シリコン系活物質を使用する負極素材は正極素材に比べて相対的に高容量の素材であるので、電極設計上、正極に比べて負極の厚さが薄く実現されるため、フリースタANDINGフィルムを製造する側面からは工程上の難易度が高くなることもある。

【0066】

一方、前記フリースタANDINGフィルムは追加的に導電材をさらに含むことができ、ここで、前記導電材は当該電池に化学的変化を誘発しないながら導電性を有するものであれば特に制限されるわけではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；グラフェン；活性炭；活性炭繊維；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉体などの金属粉体；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができるが、特に、導電材の均一な混合と、導電性の向上のために、活性炭、黒鉛、カーボンブラック、グラフェンおよび単層または多層カーボンナノチューブからなる群より選択される1種以上を含むことができ、さらに詳しくは、カーボンブラックまたは活性炭を含むことができる。

【0067】

ここで、前記活物質、導電材、および繊維化ポリマーを含むバインダーと担持体の混合比は、活物質：導電材：繊維化ポリマーを含むバインダーと担持体が重量比で60～99.8重量%：0～20重量%：0.2～20重量%で含まれてもよく、詳しくは、80～99重量%：0.1～10重量%：0.9～10重量%で含まれてもよい。

【0068】

前記範囲を逸脱して、バインダーと担持体の含量が過度に多い場合にはバインダーの繊維化ポリマーがその後過度に繊維化されながら、固くなるため工程上機器に負荷がかかることがあり、電極自体に対する抵抗も大きく増加する。逆に、バインダーと担持体の含量

10

20

30

40

50

が過度に少ない場合には十分な繊維化が行われなくて、フリースタANDINGフィルムが製造されにくい、電極脱離など電極物性が低下する問題があり得る。

【0069】

また、前記範囲を逸脱して、導電材の含量が過度に多い場合、相対的に活物質の含量が減少して容量減少問題があり、PTFEの繊維化が妨害を受けることがある。逆に、過度に少ない場合には十分な導電性を確保することができないかフリースタANDINGフィルムの電極物性が低下することがあるところ、好ましくない。

【0070】

一方、場合によっては、前記混合物に電極の膨張を抑制する成分である充填剤を追加的に投入することができ、前記充填剤は当該電池に化学的变化を誘発しないながら繊維状材料であれば特に制限されるわけではなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質が使用される。

10

【0071】

さらに、本発明のまた他の一実施形態によれば、フリースタANDINGフィルムを製造する方法であって、(a) 繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を混合して混合物を得る段階；(b) 前記混合物と、活物質を共に混合し、高せん断ミキシングして繊維化組成物を得る段階；および(c) 前記繊維化組成物をフィルム形態に成形する段階；を含み、前記担持体は、表面酸化処理されたカーボン繊維(Oxidized Vapor Grown Carbon Fibres)であるフリースタANDINGフィルムの製造方法が提供される。

20

【0072】

基本的な繊維化ポリマーを含むバインダー、担持体、活物質などの物質に関する説明は前記の内容と同一である。

【0073】

一方、本発明は、従来の技術と異なり、前記段階(a)のように、前記繊維化ポリマーを含むバインダーを担持体に先に混合して混合物を得る。ここで、混合は、せん断力が加えられないように行われる。

【0074】

せん断力が加えられる場合、繊維化ポリマーの繊維化が混合と共に行われることがあって、その後、活物質と導電材の結着についてはその効用性が大きく低下する。

30

【0075】

具体的に、前記段階(a)の混合は、前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体を19以下で単純混合するか、または前記混合後、前記繊維化ポリマーを含むバインダーおよび担持体混合物を共に粉砕機に投入して行うことができる。ここで、前記粉砕機は例えば、エアージェットミル(Air Jet mill)であってもよい。

【0076】

前記19以下の低温下で混合する理由は、繊維化ポリマーとして主に使用されるPTFEの相転移温度以下で混合することによってせん断による繊維化が行われないようにするためである。

【0077】

また、前記エアージェットミル適用の場合には、高圧/高速で回転するエア-雰囲気の中で混合された粒子間衝突(impact)によって粉砕され、一般的なインペラ(impeller)適用のミキサーから来る高せん断力(high shear)印加が抑制されるため、前記PTFE1次粒子はただ衝突によって繊維化されずに粉砕され、前記担持体表面に均一に分散/担持できる。

40

【0078】

一方、このような混合方法の差により、得られる混合物構造に所定の差があり得る。

【0079】

具体的に、前記繊維化ポリマーを含むバインダーと担持体を19以下で単純混合のみ行う場合、前記繊維化ポリマーを含むバインダーが担持体と共に均一に分散、混合された

50

形態になることがある。

【0080】

反面、前記バインダーと担持体混合物を再び、せん断力はなくインパクト (i m p a c t) のみ加えられるエアージェットミル (A i r J e t m i l l) のような粉碎機に投入して追加混合する場合、下記図2のように前記担持体の表面に沿って前記繊維化ポリマーの1次粒子が均一に分散、担持される構造であり得る。

【0081】

特に、前記担持体と繊維化ポリマーを含むバインダー混合物をエアージェットミル (A i r J e t m i l l) のような粉碎機に投入して混合することによって、前記繊維化ポリマーの1次粒子が前記担持体の表面に均一に分散、担持されるようにする場合には、単純混合のみ適用することに比べてさらに分散効果に優れて、これにより、電極物性および電池性能がさらに向上することを確認したところ、詳しくは前記担持体の表面には前記繊維化ポリマーの1次粒子が均一に分散、担持される構造になるように、前記混合はエアージェットミル (A i r J e t m i l l) のような粉碎機に投入して行うことができる。

10

【0082】

ここで、前記繊維化ポリマーを含むバインダーと担持体は、重量を基準にして、20 : 80 ~ 50 : 50で混合することができる。

【0083】

前記範囲を逸脱して、担持体の含量が過度に多くなれば、前記繊維化ポリマーの繊維化される程度が満足するほどでなくて、電極の品質が低下する問題があり、過度に少ない場合、十分な前記繊維化ポリマーの分散効果を得ることができなくて好ましくない。

20

【0084】

ここで、前記単純混合は、例えば、約5に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて混合機の発熱が最少化されるように3000rpm ~ 5000rpmで30秒 ~ 1分ずつ2回 ~ 5回、詳しくは3回混合される過程であってもよい。

【0085】

前記混合が行われ、追加的に粉碎機で行われる混合はせん断力が加えられないように行われ、例えば、エアージェットミル (S t u r t e v a n t 社、M i c r o n i z e r) のような粉碎機を使用する場合、混合物のフィーディング (f e e d i n g) 条件は4kgf/cm² ~ 6kgf/cm²、グラインディング (G r i n d i n g) 条件は2kgf/cm² ~ 4kgf/cm²で行われる。

30

【0086】

その後、前記段階 (a) で得られた混合物は、活物質および導電材と共に混合される。

【0087】

ここで、前記段階 (b) の混合は、分散均一性を確保するために、前記プレミキシングと同様に約5に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて混合ことができ、具体的に5000rpm ~ 20000rpmで30秒 ~ 1分ずつ2回 ~ 5回、詳しくは3回混合して製造することができる。

40

【0088】

その後には高せん断ミキシングを適用して繊維化組成物を得るが、ここで、前記高せん断ミキシングは、繊維化ポリマーの繊維化が可能な程度を意味し、詳しくは、高せん断ミキシングは10rpm ~ 500rpmの範囲で1分 ~ 30分間行うことができる。ここで、高せん断ミキシングは例えば、ツインスクリュー混練機 (T w i n S c r e w K n e a d e r) (I r e i s h o k a i 社、P B V - 0 . 1 L) に投入して行うことができる。

【0089】

せん断力が十分に印加されない場合、前記繊維化ポリマーの十分な繊維化が行われなことがあり、せん断力が過度に大きい場合、繊維化された繊維化ポリマーが切れることが

50

あって、好ましくない。

【0090】

また、前記繊維化組成物を製造するための高せん断ミキシングのミキシング温度は20～120、詳しくは、40～120、より詳しくは、60～120で行うことができる。

【0091】

このような高せん断ミキシングによって前記ポリマーとしてPTFEがせん断力を受けると繊維化されて前記活物質と導電材を結着させる構成は当業界に公知されている。

【0092】

その後、前記高せん断ミキシングによって繊維化組成物が形成されると、これをフィルム形態に成形する段階が行われ、ここで、前記段階(c)の成形はカレンダーによる熱間圧延方式で行うことができる。

10

【0093】

ここで、前記カレンダーはカレンダーロールに成形を行うことができる。ここで、前記ロールの直径は、例えば、50～1000mm、詳しくは、100～1000mm、さらに詳しくは、100～500mmであってもよい。

【0094】

また、前記カレンダーロールの表面温度は20～200、詳しくは40～150、さらに詳しくは60～150であってもよい。

【0095】

このようなカレンダーロールによってせん断圧力を加えて最終的にフリースタンディングフィルムを製造することができる。

20

【0096】

このように製造されたフリースタンディングフィルムの厚さは10～1000μm、詳しくは、50～500μm、さらに詳しくは、100～500μmであってもよい。

【0097】

即ち、本発明による乾式電極用フリースタンディングフィルムは厚く製作することができて、厚膜電極の製造に適する。

【0098】

一方、本発明のまた他の一実施形態によれば、また、集電体、および前記集電体上に形成されているフリースタンディングフィルムを含み、前記集電体は金属ホイル上にプライマー層がコーティングされた構造である乾式電極が提供される。

30

【0099】

前記フリースタンディングフィルムの製造に使用されたPTFEポリマーは繊維化を通じて活物質と導電材を結着させてフィルム形態に製作することができるが、集電体に対する接着力を有しないので、前記プライマー層がコーティングされた形態の集電体を使用し、集電体とフリースタンディングフィルムの結着力を確保することができる。

【0100】

前記集電体は電池に化学的変化を誘発しないながら高い導電性を有するものであれば特に制限されるわけではなく、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体はまた、その表面に微細な凹凸を形成またはメッシュ形態に加工して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が可能である。

40

【0101】

前記プライマー層は集電体上に全体的、部分的にコーティングされてもよく、詳しくは全体的にコーティングされてもよい。

【0102】

このようなプライマー層は、導電性物質と結着剤を含むことができ、前記導電性物質は

50

導電性を帯びる物質であれば限定されないが、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、グラフェン、黒鉛などの炭素系物質であってもよい。前記結着剤は、溶剤に可溶性フッ素系（P V D F および P V D F 共重合体含む）、アクリル系バインダーおよび水系バインダーなどを含むことができる。

【0103】

このような前記フリースタANDINGフィルムとプライマー層がコーティングされた集電体の結着はラミネーションで行うことができる。

【0104】

前記ラミネーションもラミネーションロールによって行うことができ、ここで、ラミネーションロールは80 ~ 200 の温度で維持される。

【0105】

一方、本発明のまた他の一実施形態によれば、前記乾式電極を含む二次電池が提供される。

【0106】

具体的に、前記乾式電極、分離膜、対極を含む電極組立体が電解液と共に電池ケースに内蔵された構造で成される。前記二次電池のその他の構成は従来よく知られているので、これに関する説明を省略する。

【0107】

以下、本発明の属する技術分野における通常の知識を有する者が容易に理解するために本発明による実施例、比較例、および実験例に基づいて詳しく説明する。

【実施例】

【0108】

<参考例>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン（P T F E）をカーボンテープの上にせん断力が最大限印加されないように注意しながらサンプルを位置させて試片処理し、そのSEM像を撮って下記図1に示した。

【0109】

<表面酸化処理されて表面酸素官能基が増加されたカーボン繊維（Oxidized a pour Grown Carbon Fibres、Ox VGCF）の製造>

商用VGCF（Showadenko社、VGCF H）を30wt% HNO₃ 溶液と混合し、60 で8時間攪拌しながら、酸化処理し、蒸留水で十分に洗浄後、150 真空オーブンで24時間乾燥して、表面酸化処理されたカーボン繊維担持体（Ox VGCF）（表面酸素官能基の含量は約10.3wt%、平均直径：150nm、平均長さ：6μm、比表面積：13m²/g、黒鉛化度：0.42）を製造した。

【0110】

表面酸素官能基の含量は元素分析（Elemental Analysis）によって測定され、具体的に、前記担持体を元素分析機器（CHN coder MT 5、Yanako）を通じて、C、H、N元素含量を測定し残存灰分の量を反映して酸素含量（Oxygen Differential）を計算して測定した。

【0111】

前記担持体の平均直径と平均長さは、アセトン溶媒に1wt%で希釈させた前記担持体溶液をSiウエハーの上に落として乾燥させ、これをSEM（Scanning Electron Microscopy、JEOL、JSM 7500F）で測定して、300個の個体に対する直径と長さの平均値を求めた。

【0112】

また、前記比表面積は、比表面積測定器（Bell Japan Inc、Belsorp II mini）を使用して窒素ガス吸着によるBET6点法で測定した。

【0113】

前記黒鉛化度（ID/IG比率）は、ラマンスペクトル測定機器（NRS-2000B、Jasco）を通じて514.5nm、波長のArイオンレーザーでラマンスペクトル

10

20

30

40

50

を分析して測定した。

【0114】

<製造例1>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と表面酸化処理されて表面酸素官能基が増加されたカーボン繊維 (O x i d i z e d V a p o u r G r o w n C a r b o n F i b r e s 、 O x V G C F) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備し、前記混合物をエアージェットミル (S t u r t e v a n t 社、M i c r o n i z e r) 機器を用いて粉碎 / 分散 / 担持処理し、ここで、フィーディング (f e e d i n g) 条件は5 k g f / c m ²、グラインディング (G r i n d i n g) 条件は3 k g f / c m ²であった。

10

【0115】

前記で製造された混合物のSEM像を撮って下記図2に示した。

【0116】

<製造例2>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と表面酸化処理されて表面酸素官能基が増加されたカーボン繊維 (O x i d i z e d V a p o u r G r o w n C a r b o n F i b r e s 、 O x V G C F) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備した。

20

【0117】

<製造例3>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と担持体として表面酸化処理されていない商用カーボン繊維 (S h o w a d e n k o 社、V G C F H) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備し、前記混合物をエアージェットミル (S t u r t e v a n t 社、M i c r o n i z e r) 機器を用いて粉碎 / 分散 / 担持処理し、ここで、フィーディング (f e e d i n g) 条件は5 k g f / c m ²、グラインディング (G r i n d i n g) 条件は3 k g f / c m ²であった。

【0118】

<製造例4>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と担持体として商用活性炭 (K u r a r a y 社、Y P 80F) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備し、前記混合物をエアージェットミル (S t u r t e v a n t 社、M i c r o n i z e r) 機器を用いて粉碎 / 分散 / 担持処理し、ここで、フィーディング (f e e d i n g) 条件は5 k g f / c m ²、グラインディング (G r i n d i n g) 条件は3 k g f / c m ²であった。

30

【0119】

<製造例5>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と担持体として商用活性炭 (K u r a r a y 社、Y P 80F) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備した。

40

【0120】

<製造例6>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (P T F E) と担持体として商用カーボンブラック (I m e r y s 社、S u p e r C 45) を重量比1 : 1の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (K M T e c h 社) を用いて5000rpmで1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備し、前記混合物をエアージェット

50

ミル (Sturtevant社、Micronizer) 機器を用いて粉碎 / 分散 / 担持処理し、ここで、フィーディング (feeding) 条件は 5 kg f / cm^2 、グラインディング (Grinding) 条件は 3 kg f / cm^2 であった。

【0121】

<製造例7>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と担持体として商用活性炭 (Kuraray社、YP 80F) を重量比 1 : 1 の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (KM Tech社) を用いて 5000 rpm で1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備した。

【0122】

<製造例8>

バインダーとしてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) と商用活性炭カーボン (Kuraray社、YP 80F)、および担持体として表面酸化処理されていない商用カーボン繊維 (Showadenko社、VGCF H) を重量比 2 : 1 : 1 の比率で準備し、5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (KM Tech社) を用いて 5000 rpm で1分ずつ3回プレミキシングした混合物を準備した。

【0123】

<実施例1>

LiMn_2O_4 正極活物質 96 g と、導電材およびバインダーとして前記製造例1で製造された混合物 4 g を5 に冷却されたクーラーが装着された粉体混合機 (KM Tech社) を用いて 10000 rpm で1分ずつ3回分散処理した混合物を高せん断ミキシング機ツインスクルー混練機 (Twin Screw Kneader) (Irie Shokai社、PBV 0.1L) に投入し、90 の温度で 100 rpm 下3分間混合して繊維化組成物を製造した。

【0124】

前記繊維化組成物のSEM像を図3に示した。

【0125】

図3を参照すれば、PTFEバインダーが全体的に均一に繊維化をなしているのを確認することができる。

【0126】

前記繊維化組成物をラップカレンダー (ロール直径 : 200 mm 、ロール温度 : 100 、 20 rpm) に投入しロールの間隔を調節して最終的に厚さ $200 \mu\text{m}$ のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0127】

<実施例2>

前記実施例1で導電材およびバインダーとして前記製造例2で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例1と同様に厚さ $200 \mu\text{m}$ のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0128】

<比較例1>

前記実施例1で導電材およびバインダーとして前記製造例3で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例1と同様に厚さ $200 \mu\text{m}$ のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0129】

<比較例2>

前記実施例1で導電材およびバインダーとして前記製造例4で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例1と同様に厚さ $200 \mu\text{m}$ のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0130】

<比較例3>

10

20

30

40

50

前記実施例 1 で導電材およびバインダーとして前記製造例 5 で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例 1 と同様に厚さ 200 μm のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0131】

< 比較例 4 >

前記実施例 1 で導電材およびバインダーとして前記製造例 6 で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例 1 と同様に厚さ 200 μm のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0132】

< 比較例 5 >

前記実施例 1 で導電材およびバインダーとして前記製造例 7 で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例 1 と同様に厚さ 200 μm のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0133】

< 比較例 6 >

前記実施例 1 で導電材およびバインダーとして前記製造例 8 で製造された混合物を使用したことを除いては、実施例 1 と同様に厚さ 200 μm のフリースタANDINGフィルムを製造した。

【0134】

< 実験例 1 >

前記フリースタANDINGフィルムをカーボンブラック：PVDFバインダーが混合されたプライマー層がコーティングされたアルミニウムホイル(20 μm、Primer Coated Al Foil、ドンウォンシステムズ)の一面に位置させ、120 で維持されるラミネーションロールを通じてラミネーションして電極を製造した。

【0135】

前記電極と、リチウム金属を対極とし、エチレンカーボネート(EC)：ジメチルカーボネート(DMC)：(ジエチルカーボネート)DEC = 1：2：1の溶媒に1MのLiPF₆が含まれている電解液を使用してコイン型半電池を製造した。

【0136】

前記で製造したコイン型半電池を25、3.0~4.30Vの電圧範囲で0.2Cレートの電流条件で充放電を実施した時の放電容量に対する、2.0Cレートの電流条件で充放電を実施した時の放電容量の比を測定してその結果を下記表1に示した。

【0137】

【表1】

	2.0C放電容量比(％、0.2C放電容量対比)
実施例1	98.3
実施例2	97.1
比較例1	95.7
比較例2	91.4
比較例3	89.1
比較例4	92.6
比較例5	85.2
比較例6	92.3

【0138】

上記表1を参照すれば、本発明による表面酸化処理されて表面酸素官能基が増加された力

ーボン繊維を共に使用する場合、優れた電池特性を示すことができるのを確認することができ、特にエアージェットミルで追加混合する場合、さらに優れた効果を得ることができる。

【0139】

また、比較例1を検討すれば、酸化されていないV G C Fを使用しても所定の分散効果を発揮して向上した効果が示されるが、十分でなく、活性炭カーボン、カーボンブラックを使用した場合だけでなく、活性炭カーボンとV G C Fを共に使用した場合にもその効果は本願と比較して非常に劣るのを確認することができる。

【産業上の利用可能性】

【0140】

本発明によれば、表面酸化処理されたカーボン繊維(Ox V G C F)の担持体が繊維化ポリマーを含むバインダーと共に混合されてフリースタンディングフィルムの製造に使用されることによって、繊維化ポリマーの1次粒子がフリースタンディングフィルム製造のための混合物内で均一に分散/担持されるところ、繊維化ポリマーの繊維化によってフリースタンディングフィルムが均一に堅固な結合を成すことができるので電極物性を向上させることができこれを含む電池性能も向上させることができる効果がある。

【0141】

また、前記担持体の使用で、活物質間導電ネットワークもさらに堅固にすることができて、電池性能向上にさらに有利である。

10

20

30

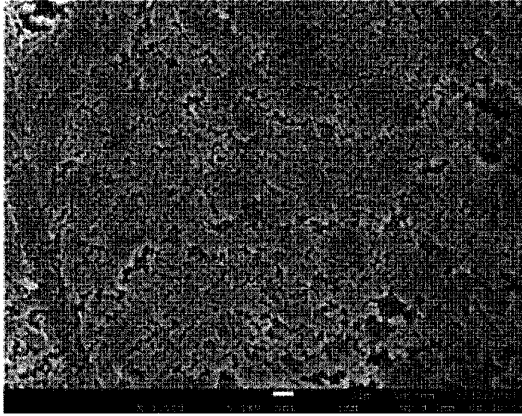
40

50

【図面】

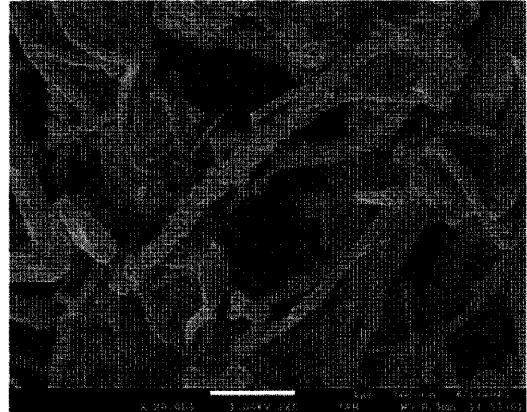
【図 1】

[図1]



【図 2】

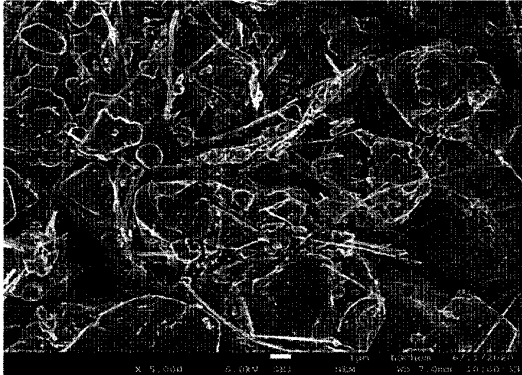
[図2]



10

【図 3】

[図3]



20

30

40

50

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

前置審査

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

(72)発明者

ミヨンス・キム

大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・エナジー・ソリューション・リサーチ・パーク

審査官 梅野 太朗

(56)参考文献

特開2013-077479(JP, A)

特開2014-170739(JP, A)

特表2012-528451(JP, A)

特開2011-029408(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

H01M4/00-4/62

H01M4/66