



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0103965
(43) 공개일자 2017년09월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2017-7022889
 (22) 출원일자(국제) 2016년04월13일
 심사청구일자 2017년08월17일
 (85) 번역문제출일자 2017년08월17일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/061932
 (87) 국제공개번호 WO 2016/167294
 국제공개일자 2016년10월20일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2015-084510 2015년04월16일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시끼가이샤 구레하
 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고
 (72) 발명자
사카이, 유키
 일본 1038552 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내
수가와라, 엠이
 일본 1038552 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2고 가부시끼가이샤 구레하 내
 (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **전극 구조체 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

전극 구조체는 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합제를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체로서, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고, 상기 도막에는 열처리가 실시되어 있다. $-X-COOH$ (1) (식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

(52) CPC특허분류

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/623 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합제를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체로서,

상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고,

상기 도막에는 열처리가 실시되어 있는 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.



(식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 용매는 비수 용매인 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 3

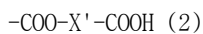
제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전극 활물질은 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 갖고 있는 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전극 합제는 하이드록시기를 갖는 측쇄를 1개 이상 갖고 있는 제 2 불소계 중합체를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 식 (1)로 표시되는 측쇄는 하기 식 (2)로 표시되는 측쇄인 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.



(식 (2)에 있어서, X'는 주쇄가 원자수 1~18로 구성되는 분자량 456 이하의 원자단이다.)

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제 1 불소계 중합체는 불소계 단량체와 2-카복시에틸 아크릴레이트, 아크릴로일옥시에틸숙신산 및 아크릴로일옥시프로필숙신산으로부터 선택되는 적어도 1종을 공중합한 불소계 공중합체인 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 제 2 불소계 중합체는 불소계 단량체와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 및/또는 하이드록시프로필 아크릴레이트를 공중합한 불소계 공중합체인 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 박인 것을 특징으로 하는, 전극 구조체.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 기재한 전극 구조체를 구비하고 있는, 전지.

청구항 10

전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 비수 용매를 포함하는 전극 합제를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로

써, 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과,

건조 후의 상기 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함하고,

상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고 있는 것을 특징으로 하는, 전극 구조체의 제조 방법.

-X-COOH (1)

(식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 활물질과 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래 기술에 있어서, 비수 전해질 이차전지의 전극용 바인더로서, 전기 화학적 안정성 및 내약품성이 뛰어난 폴리불화비닐리덴(PVDF)을 비롯한 불소계 중합체가 이용되고 있다. 전극용 바인더는 활물질을 집전체에 유지하는 역할을 담당하고 있고, 금속박에 대한 접착성, 및 활물질 사이를 결합하는 능력이 요구되고 있다. 일반적으로 PVDF 등은 금속에 대한 접착성이 부족하고, 또한 이용되는 활물질에 따라서는 보다 높은 활물질 사이의 결합성이 요구되고 있다.

[0003] 그래서, 바인더로서의 이들 능력을 높이기 위해, 불화비닐리덴 등을 다른 단량체와 공중합하는 방법이 개발되고 있다.

[0004] 특허문헌 1에서는, 불화비닐리덴과 어떤 종류의 불포화 카복실산을 공중합하여 얻어지는 불화비닐리덴계 공중합체가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 2에서는, 불화비닐리덴과 어떤 종류의 친수성 아크릴 모노머를 공중합하여 얻어지는 불화비닐리덴계 공중합체가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 3에서는, 집전체의 표면에 올리빈형 인산리튬, 가교성 관능기를 갖는 불소 수지, 가교제 및 유기 용매를 함유하는 양극 합제 슬러리를 도포하고, 가열함으로써, 집전체와 올리빈형 인산리튬과의 접착성을 높이고 있고, 가교제로서, 알킬아민, 방향족 아민, 수산화리튬 및 탄산나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개가 이용되고 있는 것이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 4에서는, 하이드록실기, 카복실기 혹은 카복실산염 혹은 카복시에스테르기 또는 에폭시기 중 어느 하나를 갖는 관능기를 갖는 함불소 에틸렌성 단량체 중 적어도 1종을 함불소 에틸렌성 단량체 전량(全量)에 대하여 0.05~30mol% 공중합하여 얻어지는 관능기를 갖는 함불소 에틸렌성 중합체로 이루어지는 비수 전해액을 이용한 이차전지의 전극용 바인더가 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 5에서는, 전극용 바인더로서, 수산기를 갖는 폴리불화비닐리덴이 이소시아네이트기를 갖는 폴리머에 의해 열가교되어 있는 것을 이용하는 것이 개시되어 있다.

[0009] 또한, 특허문헌 6에서는, 집전체에 전극제를 도공(塗工)하여 제조하는 전지용 전극 시트의 제조 방법에 있어서, 당해 집전체에 전극제를 도공, 건조한 후에, 프레스 공정을 하고, 열처리를 실시하는 공정을 적어도 갖는 것을 특징으로 하는 전지용 전극 시트의 제조 방법이 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개 제2012/090876 A1호(2012년 7월 5일 공개)

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개 제2008/129041 A1호(2008년 10월 30일 공개)

(특허문헌 0003) 특허문헌 3: 일본 공개특허공보 「특개 제2010-287470호 공보(2010년 12월 24일 공개)」

(특허문헌 0004) 특허문헌 4: 일본 공개특허공보 「특개 제(평)9-161804호 공보(1997년 6월 20일 공개)」

(특허문헌 0005) 특허문헌 5: 일본 공개특허공보 「특개 제(평)7-201315호 공보(1995년 8월 4일 공개)」

(특허문헌 0006) 특허문헌 6: 일본 공개특허공보 「특개 제(평)9-97603호 공보(1997년 4월 8일 공개)」

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 비수 전해질 이차전지는 반복 충방전을 행하는 것인 점에서, 사이클 수명을 길게 하기 위해서는, 불소계 중합체의 금속에 대한 접착성 및 활물질 사이의 결합성을 보다 높이는 것이 바람직하다.

[0012] 또한, 불소계 중합체는, 특히 비표면적이 큰 활물질에 대해서는 비표면적이 작은 활물질에 대해서보다 접착성이 떨어지는 경향이 있다.

[0013] 그래서, 본 발명은 상기의 문제를 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 비표면적이 큰 활물질을 이용한 경우에 있어서도 용이하게 접착성을 향상시키는 방법 및 당해 방법에 의해 제조되는 전극 구조체를 제공하는 것에 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명에 관한 전극 구조체는 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체로서, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고, 상기 도막에는 열처리가 실시되어 있다.

[0015] -X-COOH (1)

[0016] (식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

[0017] 본 발명에 관한 전극 구조체의 제조 방법은, 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써, 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과, 건조 후의 상기 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함하고, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고 있다.

[0018] -X-COOH (1)

[0019] (식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

발명의 효과

[0020] 본 발명의 일 양태에 의하면, 비표면적이 큰 활물질을 이용한 경우에 있어서도 용이하게 접착성을 향상시키는 방법 및 당해 방법에 의해 제조되는 전극 구조체를 얻을 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하, 본 발명의 실시의 형태에 대하여, 상세하게 설명한다.

[0022] 본 발명에 관한 전극 구조체는 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체로서, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고, 상기 도막에는 열처리가 실시되어 있다.

[0023] -X-COOH (1)

[0024] 식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.

[0025] 여기서, X의 주쇄의 원자수란, 카복실기와 제 1 불소계 중합체의 주쇄를 가장 적은 원자수로 연결하는 쇠(鎖)의 골격 부분의 원자수를 의미한다.

[0026] 또한, 본 실시 형태에 있어서, 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체로서 사용되는 용어 "불소계 중합체"란, 불소를 포함하는 단량체(불소계 단량체)를 1종류 이상 포함하는, 1종류 이상의 단량체를 중합시킴으로써 조

제되는 중합체를 가리킨다. 불소계 중합체는 1종류의 불소계 단량체만을 중합하여 조제되는 단독 중합체일 수도 있고, 불소계 단량체를 포함하는 복수 종의 단량체를 중합하여 조제되는 공중합체일 수도 있다.

[0027] 불소계 단량체의 예로서는 불화비닐리덴, 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르로 대표되는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 불소계 단량체와 공중합할 수 있는 단량체로서는 에틸렌, 프로필렌, (메타)아크릴산, 및 (메타)아크릴산메틸로 대표되는 (메타)아크릴산알킬 화합물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0028] <전극 합제>

[0029] 본 실시 형태에서의 전극 합제는 제 1 불소계 중합체와 전극 활물질과 용매를 포함하고 있다. 본 실시 형태에서의 전극 합제는 제 2 불소계 중합체를 더 포함하고 있는 것이 바람직하다. 전극 합제는 슬러리상이며, 용매의 양을 적절히 조절함으로써, 소망의 점도로 조정할 수 있다. 그리고, 전극 합제는 도포하는 집전체의 종류 등에 맞추어 전극 활물질 등의 종류를 변경함으로써, 양극용 전극 합제, 또는 음극용 전극 합제로서 사용될 수도 있다.

[0030] [제 1 불소계 중합체]

[0031] 본 실시 형태에서의 전극 합제에 포함되는 제 1 불소계 중합체는 상기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 구비하고 있다.

[0032] 식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.

[0033] X로 표시되는 원자단의 분자량은 500 이하이지만, 400 이하인 것이 바람직하고, 350 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 당해 분자량의 하한으로서는 특별히 한정은 없지만, 통상은 14이다. 또한, X의 분자량이 상기의 범위이면, 중합성의 점에서 바람직하다. 또한, X의 주쇄는 1~20으로 구성되어 있지만, 원자수 2~15로 구성되는 것이 바람직하고, 2~9로 구성되는 것이 보다 바람직하다.

[0034] X는 산소 원자, 질소 원자를 포함하고 있을 수도 있지만, 상기의 원자를 포함하는 경우는 산소 원자인 것이 바람직하다.

[0035] 이러한 식 (1)로 표시되는 측쇄의 구체적인 예로서, 하기 식 (2)로 표시되는 측쇄를 들 수 있다.

[0036] $-COO-X'-COOH$ (2)

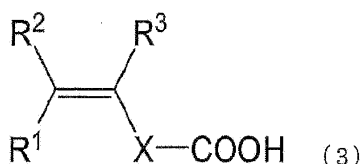
[0037] 식 (2)에 있어서, X'는 주쇄가 원자수 1~18로 구성되는 분자량 456 이하의 원자단이다. 즉, X'는 상기 식 (1)에서의 X의 주쇄에서 $-COO-$ 부분에 상당하는 원자수 및 분자량을 줄인 것이다.

[0038] X'로 표시되는 원자단의 분자량의 하한으로서는 특별히 한정은 없지만, 통상은 X'가 $-CH_2-$ 인 경우의 분자량 14가 하한이다. 또한, X'로 표시되는 원자단의 분자량이 상기의 범위이면, 중합성의 점에서 바람직하다.

[0039] 상기 식 (1) 및 (2)에 포함되는 카복실기는 폴리머 주쇄로부터 스페이스(spacer)를 개재시켜 존재하고 있다. 이것에 의해, 각각의 카복실기가 근접하여 존재할 확률이 높아지고, 관능기 사이의 상호 작용, 또는 관능기와 전극 활물질 등의 전극 구성 부재 사이에서의 상호 작용에 의해 화학적 또는 물리적인 가교 구조 등이 형성되기 쉬워진다. 이것에 의해, 제 1 불소계 중합체는 전극 활물질 및 집전체와의 접촉성이 높아져 있다.

[0040] 상기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖는 제 1 불소계 중합체는 불소계 단량체와 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물을 포함하는 복수 종의 단량체를 공중합한 불소계 공중합체인 것이 바람직하고, 불소계 단량체와 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물을 공중합한 불소계 공중합체인 것이 보다 바람직하다. 하기 식 (3)으로 표시되는 화합물이 갖는 $-X-COOH$ 가 공중합 후의 불소계 공중합체에 있어서 상기 식 (1)로 표시되는 측쇄가 된다.

[0041] [화 1]



[0042]

- [0043] 식 (3)에 있어서, R^1 , R^2 및 R^3 은 각각 독립적으로 수소 원자, 염소 원자 또는 탄소수 1~5의 알킬기이다. R^1 , R^2 및 R^3 은 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자인 것이 더욱더 바람직하다. X는 상술한 바와 같고, X'인 것이 바람직하다. X'의 설명은 상술한 바와 같다.
- [0044] 상기 식 (3)으로 표시되는 화합물의 구체예로서는, X로 표시되는 원자단이 $-COO-CH_2-CH_2-O-CO-CH_2-CH_2-$ 인 아크릴로일옥시에틸숙신산, $-COO-CH_2-CH(CH_3)-O-CO-CH_2-CH_2-$ 인 아크릴로일옥시프로필숙신산 및 $-COO-CH_2-CH_2-$ 인 2-카복시에틸 아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0045] 제 1 불소계 중합체는 식 (3)으로 표시되는 화합물에 유래하는 구성 단위를 0.01~10몰% 갖는 것이 바람직하고, 0.05~7몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 0.1~4몰% 갖는 것이 더욱더 바람직하다. 상기 식 (3)으로 표시되는 화합물에 유래하는 구성 단위를 0.01몰% 이상으로 함으로써, 관능기가 인접하기 쉬워지므로 소망의 효과를 나타낸다. 또한, 구성 단위를 10몰% 이하로 함으로써, 내전해액성이 저하되는 것을 피할 수 있다.
- [0046] 또한, 제 1 불소계 중합체는 불화비닐리덴과 상기 식 (3)으로 표시되는 화합물과의 공중합체인 것이 보다 바람직하다.
- [0047] 제 1 불소계 중합체는 불화비닐리덴에 유래하는 구성 단위를 90~99.99몰% 갖는 것이 바람직하고, 93~99.95몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 96~99.9몰% 갖는 것이 더욱더 바람직하다.
- [0048] 또한, 제 1 불소계 중합체는 상기의 단량체와는 달리, 이들과 공중합 가능한 단량체에 유래하는 구성 단위를 더 포함하고 있을 수도 있고, 그러한 단량체의 예로서는 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 퍼플루오로메틸 비닐 에테르로 대표되는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르, (메타)아크릴산 및 (메타)아크릴산메틸로 대표되는 (메타)아크릴산알킬 화합물 등을 들 수 있다. 그리고, 제 1 불소계 중합체에서의 당해 단량체에 유래하는 구성 단위는 0.01~10몰%인 것이 바람직하다.
- [0049] 또한, 상기와 같은 단량체를 공중합시켜 제 1 불소계 중합체를 조제하는 방법으로서 특별히 한정은 없고, 현탁 중합, 유화 중합 또는 용액 중합 등의 종래 공지의 방법을 취할 수 있다. 물을 분산매로 한 현탁 중합에 있어서는 셀룰로오스계 현탁제, 폴리비닐 알코올, 또는 폴리에틸렌 옥사이드 등의 현탁제를 사용할 수 있다. 현탁제의 사용량은 불소계 단량체, 및 식 (3)으로 표시되는 화합물, 및 필요에 따라, 공중합되는 별도의 단량체 등의 전체 단량체 100질량부에 대하여, 0.005~1.0질량부, 바람직하게는 0.01~0.4질량부로 할 수 있다.
- [0050] 중합 개시제로서는 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트, 디노르말프로필 퍼옥시디카보네이트, 디노르말헵타플루오로프로필 퍼옥시디카보네이트, 이소부티릴 퍼옥사이드, 디(클로로플루오로아실) 퍼옥사이드, 디(퍼플루오로아실) 퍼옥사이드 또는 t-부틸 퍼옥시퍼발레이트 등을 이용할 수 있다. 중합 개시제의 사용량은 공중합에 사용하는 전체 단량체(불소계 단량체, 식 (3)으로 표시되는 화합물, 및 필요에 따라, 공중합되는 별도의 단량체)를 100질량부로 하면, 0.05~5질량부, 바람직하게는 0.15~2질량부로 할 수 있다.
- [0051] 또한, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 탄산디에틸, 아세톤, 에탄올, n-프로판올, 아세트알데히드, 프로필알데히드, 프로피온산에틸 또는 사염화탄소 등의 연쇄 이동제를 첨가하여 제 1 불소계 중합체의 중합도를 조절하는 것도 가능하다. 연쇄 이동제를 이용하는 경우에는, 그 사용량은 통상 공중합에 사용하는 전체 단량체를 100질량부로 하면, 0.1~5질량부, 바람직하게는 0.5~3질량부로 할 수 있다.
- [0052] 또한, 공중합에 이용되는 전체 단량체의 투입량은 단량체의 전체 질량:물의 질량비로 1:1~1:10, 바람직하게는 1:2~1:5로 할 수 있다. 중합 온도 T는 중합 개시제의 10시간 반감기 온도 T10에 따라 적절히 선택되고, 통상은 $T_{10} - 25^{\circ}\text{C} \leq T \leq T_{10} + 25^{\circ}\text{C}$ 의 범위에서 선택된다. 중합 시의 압력은 통상 가압하에서 수행되고, 바람직하게는 2.0~8.0 MPa-G이다.
- [0053] 또한, 상술한 식 (3)으로 표시되는 화합물에 유래하는 구성 단위를, 중합 시에 있어서, 식 (3)으로 표시되는 화합물의 분할된 것을 중합액에 시간차를 두고 서서히 첨가할 수도 있다.
- [0054] 제 1 불소계 중합체는 인히런트 점도(inherent viscosity)(중합체 4 g을 1리터의 N, N-디메틸포름아미드에 용해시킨 용액의 30°C에서의 대수 점도)가 0.5~5.0 dl/g의 범위인 것이 바람직하고, 1.0~4.0 dl/g의 범위인 것이 보다 바람직하다. 인히런트 점도 η_i 는 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정 및 산출할 수 있다.
- [0055] 또한, 제 1 불소계 중합체는 흡광도비 A_R (적외 분광 광도계를 이용하여 측정한 카보닐기의 신축 진동(伸縮振動))

에 유래하는 흡광도와 CH의 신축 진동에 유래하는 흡광도의 비)이 0.01~5.0의 범위인 것이 바람직하고, 0.05~3.0의 범위인 것이 보다 바람직하다. 흡광도비 A_R 은 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정 및 산출할 수 있다. 흡광도비 A_R 은 불소계 중합체 중의 카보닐기의 존재량을 나타내는 척도가 된다.

[0056] [제 2 불소계 중합체]

[0057] 본 실시 형태에서의 전극 합체는 상술한 제 1 불소계 중합체에 더하여, 하이드록시기를 갖는 측쇄를 1개 이상 갖고 있는 제 2 불소계 중합체를 포함하고 있는 것이 바람직하다.

[0058] 하이드록시기를 갖는 측쇄의 구체적인 예로서 식 (4)로 표시되는 측쇄를 들 수 있다.

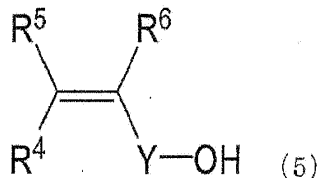
[0059] $-Y-OH$ (4)

[0060] 식 (4)에 있어서, Y는 $-COO-Y'-$ 또는 $-Y'-$ 이며, Y'는 탄소수 1~8의 탄화수소, 또는 $(-CH_2-CH_2-O-)_m \cdot (-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n$ 으로 표시되고, m 및 n은 모두 0을 포함하는 정수로 $m+n \leq 10$ 이다. 또한, 「 $(-CH_2-CH_2-O-)_m \cdot (-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n$ 」이란, m개의 $(-CH_2-CH_2-O-)$ 및 n개의 $(-CH_2-CH(CH_3)-O-)$ 가 무작위로 결합되어 있는 것을 나타내는 것이다. Y는 $-COO-Y'-$ 인 것이 바람직하다. 또한, Y'는 탄소수 1~3의 탄화수소, 또는 $(-CH_2-CH_2-O-)_m \cdot (-CH_2-CH(CH_3)-O-)_n$ 으로 표시되는 경우는 $m+n \leq 6$ 인 것이 바람직하다. 또한, 탄화수소는 알킬기인 것이 바람직하다.

[0061] 제 1 불소계 중합체에 더하여 제 2 불소계 중합체를 사용하는 경우, 제 2 불소계 중합체가 갖는 하이드록실기와 제 1 불소계 중합체가 갖는 식 (1)의 카복실기와 상호 작용, 또는 관능기와 전극 활물질 등의 전극 구성 부재 사이에서의 상호 작용에 의해 화학적 및 물리적인 가교 구조 등이 형성된다. 이것에 의해, 제 1 불소계 중합체와 제 2 불소계 중합체와의 혼합물은 전극 활물질 및 집전체와의 접착성이 보다 높아진다.

[0062] 상기 식 (4)로 표시되는 측쇄를 갖는 제 2 불소계 중합체는, 불소계 단량체와 하기 식 (5)로 표시되는 화합물을 포함하는 복수 종의 단량체를 공중합한 불소계 공중합체인 것이 바람직하다. 하기 식 (5)로 표시되는 화합물이 갖는 $-Y-OH$ 가 공중합 후의 불소계 공중합체에서의 식 (4)로 표시되는 측쇄가 된다.

[0063] [화 2]



[0064]

[0065] 식 (5)에 있어서, R^4 , R^5 및 R^6 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 탄소수 1~3의 알킬기이다. R^4 , R^5 및 R^6 은 수소 원자 또는 메틸기인 것이 보다 바람직하고, 수소 원자인 것이 더욱더 바람직하다. Y의 설명은 상술한 바와 같다.

[0066] 상기 식 (5)로 표시되는 화합물의 구체예로서는, Y로 표시되는 원자단이 $-COO-CH_2-CH_2-$ 인 2-하이드록시에틸 아크릴레이트, $-COO-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $-COO-CH(CH_3)-CH_2-$ 인 하이드록시프로필 아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0067] 제 2 불소계 중합체는 식 (5)로 표시되는 화합물에 유래하는 구성 단위를 0.01~5몰% 갖는 것이 바람직하고, 0.05~4몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 0.1~3몰% 갖는 것이 더욱더 바람직하다.

[0068] 또한, 제 2 불소계 중합체는 불소계 단량체와 식 (5)로 표시되는 화합물을 공중합한 불소계 공중합체인 것이 보다 바람직하다.

[0069] 또한, 제 2 불소계 중합체는 불화비닐리덴을 포함하는 복수 종의 단량체를 공중합한 불화비닐리덴계 공중합체인 것이 바람직하고, 불화비닐리덴과 상기 식 (5)로 표시되는 화합물과의 공중합체인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 제 2 불소계 중합체는 불화비닐리덴에 유래하는 구성 단위를 95~99.99몰% 갖는 것이 바람직하고, 96~99.95몰% 갖는 것이 보다 바람직하고, 97~99.9몰% 갖는 것이 더욱더 바람직하다.

[0071] 또한, 제 2 불소계 중합체는 상기의 단량체와는 달리, 이들과 공중합 가능한 단량체에 유래하는 구성 단위를 더

포함하고 있을 수도 있고, 그러한 단량체의 예로서는 제 1 불소계 중합체에 있어서 예시한 것을 들 수 있다. 또한, 식 (3)으로 표시되는 화합물을 포함하고 있을 수도 있다.

[0072] 제 2 불소계 중합체의 중합 방법으로서 상술한 제 1 불소계 중합체와 동일한 방법을 이용할 수 있고, 첨가제로서는 동일한 현탁제, 중합 개시제 및 연쇄 이동제를 동일한 분량으로 이용할 수 있다.

[0073] 제 2 불소계 중합체는, 인히런트 점도가 0.5~5.0 dl/g의 범위인 것이 바람직하고, 1.0~4.0 dl/g의 범위인 것이 보다 바람직하다. 인히런트 점도 η_i 는 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정 및 산출할 수 있다.

[0074] 또한, 제 2 불소계 중합체는, 흡광도비 A_R 이 0.01~5.0의 범위인 것이 바람직하고, 0.05~3.0의 범위인 것이 보다 바람직하다. 흡광도비 A_R 은 후술하는 실시예에 기재한 방법으로 측정 및 산출할 수 있다.

[0075] 또한, 제 1 불소계 중합체와 제 2 불소계 중합체를 전극 합체에 이용하는 경우, 제 1 불소계 중합체와 제 2 불소계 중합체의 혼합비는 99.5~50 대 0.5~50인 것이 바람직하고, 99~65 대 1~35인 것이 보다 바람직하고, 99~75 대 1~25인 것이 더욱더 바람직하다.

[0076] [전극 활물질]

[0077] 본 실시 형태에서의 전극 합체가 포함하는 전극 활물질로서는, 예를 들어 종래 공지된 음극용 전극 활물질 및 양극용 전극 활물질을 이용할 수 있다. 음극용 전극 활물질로서는, 예를 들어 탄소 재료, 금속·합금 재료 및 금속 산화물 등을 들 수 있다.

[0078] 또한, 양극용 전극 활물질로서는 적어도 리튬을 포함하는 리튬계 양극용 전극 활물질이 바람직하다. 리튬계 양극용 전극 활물질로서는, 예를 들어 LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 1$) 등의 일반식 LiMY_2 (M은 Co, Ni, Fe, Mn, Cr, V 등의 전이 금속의 적어도 1종; Y는 O, S 등의 칼코겐 원소)로 표시되는 복합 금속 칼코겐 화합물, LiMn_2O_4 등의 스피넬(spinel) 구조를 취하는 복합 금속 산화물, 및 LiFePO_4 등의 올리빈형 리튬 화합물 등을 들 수 있다. 양극용 전극 활물질의 비표면적은 0.05~50 m^2/g 인 것이 바람직하고, 0.1~30 m^2/g 인 것이 보다 바람직하다.

[0079] 또한, 전극 활물질의 비표면적은 질소 흡착법에 의해 구할 수 있다.

[0080] 일반적으로, 불화비닐리덴 중합체 등의 불소계 중합체는, 비표면적이 큰 전극 활물질에 대한 접착성이 약하지만, 본 실시 형태에 관한 제 1 불소계 중합체, 또는 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체의 혼합물은 열처리가 실시됨으로써, 비표면적이 큰 전극 활물질에 대해서도 접착성이 높아진다. 그러므로, 상술한 전극 합체에 포함되는 음극용 전극 활물질 및 양극용 전극 활물질이 0.5 m^2/g 이상, 3.0 m^2/g 이상, 게다가 10.0 m^2/g 이상의 비표면적을 갖는 전극 활물질이라도 바람직하게 이용할 수 있다.

[0081] 본 실시 형태에서의 전극 합체가 포함하는, 비표면적이 큰 전극 활물질의 예로서는 양극 활물질로서 인산철리튬 등, 음극 활물질로서 티탄산리튬 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0082] 전극 합체에 있어서, 제 1 불소계 중합체와 적절히 사용되는 제 2 불소계 중합체와 전극 활물질과의 합계 100질량부당 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체의 합계는 0.5~15질량부인 것이 바람직하고, 1~10질량부인 것이 보다 바람직하고, 전극 활물질은 85~99.5질량부인 것이 바람직하고, 90~99질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0083] [용매]

[0084] 본 실시 형태에서의 전극 합체가 포함하는 용매로서는 비수 용매인 것이 바람직하다. 비수 용매 중에서도, 극성을 갖는 용제인 것이 바람직하다. 비수 용매의 예로서는 N-메틸-2-피롤리돈, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드, 디메틸 술폰사이드, 헥사메틸포스포아미드, 디옥산, 테트라하이드로퓨란, 테트라메틸우레아, 트리에틸 포스페이트, 트리메틸 포스페이트, 아세톤 또는 사이클로헥사논 등을 들 수 있고, N-메틸-2-피롤리돈, N, N-디메틸포름아미드, N, N-디메틸아세트아미드 또는 디메틸 술폰사이드가 불소계 중합체의 용해성의 관점에서 바람직하다. 그러나, 이들에 한정되지 않고, 극성을 갖는 비수 용매라면, 종래 공지된 것을 사용할 수 있다. 또한, 전극 합체는 1종류의 용매를 포함하고 있을 수도 있고, 2종류 이상의 용매를 혼합한 것을 포함하고 있을 수도 있다.

[0085] 본 실시 형태에서의 전극 합체에서의 용매의 함유량은 상술한 제 1 불소계 중합체, 적절히 사용되는 제 2 불소

계 중합체 및 전극 활물질의 전량을 100질량부로 하면, 20~300질량부인 것이 바람직하고, 30~200질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0086] 본 실시 형태에서의 전극 합제는 상기의 제 1 불소계 중합체, 전극 활물질, 용매, 및 적절히 필요에 따라, 제 2 불소계 중합체를 혼합시켜 제조된다. 첨가 순서 및 혼합 방법 등은 특별히 한정되는 것이 아니고, 전극 합제가 균일한 슬러리가 되도록 적절히 각각의 상기 재료를 첨가하여 혼합하면 된다.

[0087] 전극 합제의 점도는 E형 점도계를 이용하여 25℃, 전단 속도 2 s⁻¹의 조건으로 측정을 수행한 경우, 2000~50000 mPa·s인 것이 바람직하고, 5000~30000 mPa·s인 것이 보다 바람직하다.

[0088] [전극 합제에 포함되는 다른 성분]

[0089] 또한, 전극 합제는 상기 이외의 성분을 포함하고 있을 수도 있고, 예로서 카본 블랙, 카본 파이버(carbon fiber) 및 카본 나노튜브 등의 도전 조제, 폴리비닐피롤리돈 등의 안료 분산제 등을 들 수 있다. 또한, 전극 합제는 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체 이외에도, 별도의 중합체를 포함하고 있을 수도 있다. 당해 중합체의 예로서는 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 불화비닐리덴-트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-퍼플루오로메틸 비닐 에테르 공중합체, 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체 및 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 불화비닐리덴계 중합체를 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0090] 본 실시 형태에서의 전극 합제가 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체와는 다른 중합체를 포함하는 경우에는, 당해 중합체는 상기 불소계 중합체 100질량부에 대하여 25질량부 이하의 양으로 포함되는 것이 바람직하다.

[0091] <집전체>

[0092] 본 실시 형태에서의 전극 구조체에 이용되는 집전체로서는 당해 기술분야에 있어서 일반적으로 이용되는 집전체 등을 사용할 수 있고, 음극용 집전체의 예로서는 구리 등을 들 수 있고, 양극용 집전체의 예로서는 알루미늄 등을 들 수 있다. 또한, 당해 집전체의 형상으로서는 금속막 및 금속망 등을 들 수 있다. 그러나, 이들에 한정되는 것은 아니고, 종류 및 형상은 용도 등에 따라 적절히 선택하면 되지만, 집전체가 비수 전해질 이차전지의 양극에 이용되는 경우, 알루미늄 박인 것이 바람직하다. 또한, 집전체의 두께는 5~100 μm인 것이 바람직하고, 5~20 μm인 것이 보다 바람직하다.

[0093] <전극 구조체의 제조 방법>

[0094] 본 실시 형태에서의 전극 구조체는 상술한 전극 합제 및 집전체가 이용되어 제작된다.

[0095] 본 실시 형태에서의 전극 구조체의 제조 방법의 최초의 공정으로서, 전극 합제를 집전체의 한 면, 바람직하게는 양면에 도포한다. 도포하는 방법은, 예를 들어 당해 기술 분야에서의 공지의 방법을 이용할 수 있고, 바 코터, 다이 코터 또는 콤팩트 코터 등을 이용하여 도포할 수 있다. 전극 합제의 단위 면적당 중량(weight per unit area)은 통상 20~700 g/m²인 것이 바람직하고, 30~500 g/m²인 것이 보다 바람직하다.

[0096] 또한, 집전체의 한 면에 도포한 경우는 최종 산물로서 2층 구조의 전극 구조체를 얻는다. 또한, 집전체의 양면에 도포한 경우는 최종 산물로서 3층 구조의 전극 구조체를 얻는다.

[0097] 다음의 공정으로서, 전극 합제가 도포된 집전체를 건조시킨다. 당해 건조 공정은, 예를 들어 건조 시의 온도는 50~150℃, 건조 시간은 1~300분의 범위에 있어서 적절히 수행될 수 있다. 또한, 건조 시에서의 압력은 특별히 한정은 없지만, 대기압하 또는 감압하에서 수행되는 것이 바람직하다. 이 공정에 있어서, 용매가 제거되고, 전극 활물질과 불소계 중합체를 포함하는 도막(塗膜)이 집전체의 표면에 형성된다. 이 도막은 집전체에 접촉되어 있고, 어느 정도의 박리 강도를 가질 수 있다.

[0098] 전극 구조체에서의 도막의 두께는 통상은 20~250 μm인 것이 바람직하고, 20~150 μm인 것이 보다 바람직하다.

[0099] 본 실시 형태에서는 건조 후 도막에 열처리를 실시한다. 열처리 공정에서의 온도는, 예를 들어 100℃~불소계 수지의 용점 미만의 온도의 범위이며, 110℃~불소 수지의 용점 - 10℃의 온도의 범위인 것이 바람직하고, 120℃~불소 수지의 용점 - 20℃의 온도의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 열처리 공정의 시간은, 예를 들어 1~500분이며, 5~400분인 것이 바람직하고, 10~350분인 것이 보다 바람직하다. 이러한 열처리에 의해, 상술

한 제 1 불소계 중합체가 갖는 각각의 카복실기가 관능기 사이에서의 상호 작용, 또는 관능기와 전극 활물질 등의 전극 구성 부재 사이에서의 상호 작용에 의해 화학적 또는 물리적인 가교 구조 등을 형성함으로써, 도막에 포함되는 불소계 중합체와 전극 활물질과의 접착성, 및 당해 불소계 중합체와 집전체와의 접착성이 높아진다. 또한, 제 1 불소계 중합체의 카복실기와 제 2 불소계 중합체의 하이드록실기와의 상호 작용, 또는 관능기와 전극 활물질 등의 전극 구성 부재 사이에서의 상호 작용에 의해 화학적 또는 물리적인 가교 구조 등이 형성되는 것에 의해서도 동일한 효과를 나타낸다. 이것에 의해, 비표면적 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 전극 활물질을 포함하는 전극 합체를 이용하여 전극 구조체를 제작한 경우에도 당해 열처리에 의해 상기 접착성을 보다 높일 수 있다. 열처리 전 및 열처리 후의 도막과 집전체와의 박리 강도의 변화율((열처리 후의 박리 강도 - 건조 후의 박리 강도)/ 건조 후의 박리 강도)은, 예를 들어 0.3~1.2일 수도 있고, 0.55~1.2일 수도 있다.

[0100] 이와 같이, 본 실시 형태에서는 열처리에 의해 접착성을 향상시킬 수 있다. 따라서, 특수한 첨가제를 이용하는 방법 및 복잡한 공정을 거치는 방법 등과 비교하여, 용이하게 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0101] <전지>

[0102] 상술한 바와 같이 제작된 전극 구조체는 전지에 바람직하게 이용된다. 전지의 제조 방법에 특별히 한정은 없고, 종래 공지의 방법에 의해 제작할 수 있다. 또한, 전극 구조체가 포함하는 집전체 및 전극 활물질이 기능상 바람직하게 이용된다면, 전지의 종류에 한정은 없지만, 본 발명의 전극 구조체를 구비하는 전지는 비수 전해질 이차전지인 것이 바람직하다.

[0103] 본 발명에 관한 전극 구조체는 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 도포하고 건조시킴으로써 얻어지는 도막이 집전체 표면에 형성되어 이루어지는 전극 구조체로서, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고, 상기 도막에는 열처리가 실시되어 있다.

[0104] $-X-COOH$ (1)

[0105] (식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)

[0106] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 용매는 비수 용매인 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 전극 활물질은 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 비표면적을 갖고 있는 것일 수도 있다.

[0108] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 전극 합체는 하이드록시기를 갖는 측쇄를 1개 이상 갖고 있는 제 2 불소계 중합체를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0109] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 식 (1)로 표시되는 측쇄는 하기 식 (2)로 표시되는 측쇄인 것이 바람직하다.

[0110] $-COO-X'-COOH$ (2)

[0111] (식 (2)에 있어서, X'는 주쇄가 원자수 1~18로 구성되는 분자량 456 이하의 원자단이다.)

[0112] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 제 1 불소계 중합체는 불소계 단량체와 2-카복시에틸 아크릴레이트, 아크릴로일옥시에틸숙신산 및 아크릴로일옥시프로필숙신산으로부터 선택되는 적어도 1종을 공중합한 불소계 공중합체인 것이 바람직하다.

[0113] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 제 2 불소계 중합체는 불소계 단량체와 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 및/또는 하이드록시프로필 아크릴레이트를 공중합한 불소계 공중합체인 것이 바람직하다.

[0114] 본 발명에 관한 전극 구조체에 있어서, 상기 집전체는 알루미늄 박인 것이 바람직하다.

[0115] 본 발명에 관한 전지는 상술한 어느 하나의 전극 구조체를 구비하고 있다.

[0116] 본 발명에 관한 전극 구조체의 제조 방법은, 전극 활물질과 제 1 불소계 중합체와 용매를 포함하는 전극 합체를 집전체 표면에 도포하고 건조시킴으로써, 당해 집전체 표면 위에 도막을 형성하는 공정과, 건조 후의 상기 도막에 열처리를 실시하는 공정을 포함하고, 상기 제 1 불소계 중합체는 하기 식 (1)로 표시되는 측쇄를 1개 이상 갖고 있다.

[0117] $-X-COOH$ (1)

- [0118] (식 (1)에 있어서, X는 주쇄가 원자수 1~20으로 구성되는 분자량 500 이하의 원자단이다.)
- [0119] 이하에 실시예를 나타내고, 본 발명의 실시의 형태에 대하여 더욱더 상세하게 설명한다. 물론, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니고, 세부에 대해서는 다양한 양태가 가능한 것은 말할 필요도 없다. 게다가, 본 발명은 상술한 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 청구항에 나타난 범위에서 각종 변경이 가능하고, 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서 중에 기재된 문헌 전부가 참고로서 원용(援用)된다.
- [0120] **실시예**
- [0121] 이하에 기재한 바와 같이, 다양한 불소계 중합체를 제조하고, 그것을 이용하여 전극 합체를 제작했다. 또한, 제작한 전극 합체를 이용하여 전극을 제작하고, 박리 시험을 수행했다.
- [0122] 먼저, 각 불소계 중합체의 제조예에서 제조한 중합체의 인히런트 점도 η_i , 및 중합체 중의 카보닐기의 존재량을 나타내는 척도인 흡광도비 A_R 의 정의 및 측정 방법을 설명한다.
- [0123] (인히런트 점도 η_i)
- [0124] 인히런트 점도 η_i 를 산출하기 위해, 각각의 제조예에 있어서 조제된 중합체 80 mg을 20 ml의 N, N-디메틸포름아미드에 용해함으로써 중합체 용액을 제작한다. 당해 중합체 용액의 점도 η 를 30℃의 항온조 내에 있어서 우베로테 점도계(Ubbelohde viscometer)를 이용하여 측정한다. 그리고 인히런트 점도 η_i 는 당해 점도 η 를 이용하여 하기 식 (6)에 의해 구해진다.
- [0125] $\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$ (6)
- [0126] 식 (6)에 있어서, η_0 는 용매인 N, N-디메틸포름아미드의 점도, C는 0.4 g/dl이다.
- [0127] (흡광도비 A_R)
- [0128] 흡광도비 A_R 은 중합체 중의 카보닐기의 존재량을 나타내는 척도이며, 당해 A_R 을 구하기 위해, 각각의 제조예에 있어서 조제된 중합체의 적외선 흡수 스펙트럼을 측정한다. 구체적으로는, 중합체를 230℃에서 열프레스하여 프레스 시트 30 mm×30 mm를 제작한다. 당해 프레스 시트의 IR 스펙트럼을, 적외 분광 광도계 FT-730(가부시키가이샤호리바세이사쿠쇼 제품)을 이용하여, 파장 1500 cm^{-1} ~4000 cm^{-1} 의 범위에 있어서 측정한다. 그리고, 흡광도비 A_R 은 상기 측정에 의해 얻어진 흡광도를 이용하여 하기 식 (7)에 의해 구해진다.
- [0129] $A_R = A_{1700-1800} / A_{3025}$ (7)
- [0130] 식 (7)에 있어서, $A_{1700-1800}$ 은 파장 1700 cm^{-1} ~1800 cm^{-1} 의 범위에 있어서 검출되는 카보닐기의 신축 진동에 유래하는 흡광도이며, A_{3025} 는 파장 3025 cm^{-1} 부근에 검출되는 CH의 신축 진동에 유래하는 흡광도이다.
- [0131] [불소계 중합체의 제조예 1]
- [0132] 제조예 1에서는 제 1 불소계 중합체로서 불소계 공중합체(폴리머 A)를 하기와 같이 제조했다.
- [0133] 이온 교환수 900 g, 셀룰로오스계 현탁제로서 메톨로즈(metolose) 90SH-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.4 g, 50 wt% t-부틸 퍼옥시피발레이트-프론 225cb 용액 8.5 g, 불화비닐리텐 400 g, 및 아크릴로일옥시에틸숙신산 0.2 g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 50℃까지 2시간에 걸쳐서 승온했다.
- [0134] 다음에, 50℃를 유지하면서, 0.65 wt%의 아크릴로일옥시에틸숙신산 수용액을 중합 압력이 일정해지는 속도로 서서히 첨가했다. 아크릴로일옥시에틸숙신산은 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량으로 3.4 g을 첨가했다. 중합은 아크릴로일옥시에틸숙신산 수용액의 첨가 종료와 동시에 정지되고, 승온 개시에서 중합 정지까지의 시간은 합계 6.3시간이었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 A)을 얻었다. 폴리머 A의 수율은 64%, 인히런트 점도 η_i 는 1.78 dl/g, 흡광도비 A_R 은 0.58이었다.

- [0135] [불소계 중합체의 제조예 2]
- [0136] 제조예 2에서는 제 1 불소계 중합체로서, 불소계 공중합체(폴리머 B)를 하기와 같이 제조했다.
- [0137] 이온 교환수 1050 g, 메톨로즈 SM-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.8 g, 50 wt% 이소프로필 퍼옥사이드-프론 225cb 용액 3.8 g, 불화비닐리덴 400 g 및 2-카복시에틸 아크릴레이트 0.4 g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 29℃까지 1시간에 걸쳐서 승온했다.
- [0138] 그리고 나서, 29℃를 유지하면서, 15 wt%의 2-카복시에틸 아크릴레이트 수용액을 0.02 g/분의 속도로 서서히 첨가했다. 2-카복시에틸 아크릴레이트는 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량으로 3.1g을 첨가했다. 중합은 2-카복시에틸 아크릴레이트 수용액 첨가 종료와 동시에 정지되고, 승온 개시에서 중합 정지까지의 시간은 합계 16시간이었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 B)을 얻었다. 폴리머 B의 수율은 74%, 인히런트 점도 η_i 는 2.45 dl/g, 흡광도비 A_R 은 0.36이었다.
- [0139] [불소계 중합체의 제조예 3]
- [0140] 제조예 3에서는 제 1 불소계 중합체로서 불소계 공중합체(폴리머 C)를 하기와 같이 제조했다.
- [0141] 이온 교환수 1050 g, 메톨로즈 SM-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.4 g, 연쇄 이동제로서 아세트산에틸 3.2 g, 50 wt% 이소프로필 퍼옥사이드-프론 225cb 용액 3.0 g, 불화비닐리덴 400 g 및 아크틸로일옥시프로필숙신산 0.1g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 26℃까지 1시간에 걸쳐서 승온했다.
- [0142] 그리고 나서, 26℃를 유지하면서, 5 wt%의 아크틸로일옥시프로필숙신산 수용액을 0.1 g/분의 속도로 서서히 첨가했다. 아크틸로일옥시프로필숙신산은 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량으로 3.8 g을 첨가했다. 중합은 아크틸로일옥시프로필숙신산 수용액의 첨가 종료와 동시에 정지되고, 승온 개시에서 중합 정지까지의 시간은 합계 14.8시간이었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 C)을 얻었다. 폴리머 C의 수율은 58%, 인히런트 점도 η_i 는 1.82 dl/g, 흡광도비 A_R 은 0.52였다.
- [0143] [불소계 중합체의 제조예 4]
- [0144] 제조예 4에서는 제 1 불소계 중합체 및 제 2 불소계 중합체 어디에도 해당하지 않는 불소계 공중합체(폴리머 D)를 하기와 같이 제조했다.
- [0145] 이온 교환수 900 g, 메톨로즈 SM-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.6g, 50 wt% 이소프로필 퍼옥사이드-프론 225cb 용액 4.0 g 및 불화비닐리덴 400 g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 26℃까지 1시간에 걸쳐서 승온했다.
- [0146] 그리고 나서, 26℃를 유지하면서, 2 wt%의 아크릴산 수용액을 0.1 g/분의 속도로 서서히 첨가했다. 아크릴산은 전량으로 1.0 g을 첨가했다. 중합은 아크릴산 수용액의 첨가 종료와 동시에 정지되고, 승온 개시에서 중합 정지까지의 시간은 합계 9.2시간이었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 D)을 얻었다. 폴리머 D의 수율은 35%, 인히런트 점도 η_i 는 1.67 dl/g, 흡광도비(AR)는 0.41이었다.
- [0147] [불소계 중합체의 제조예 5]
- [0148] 제조예 5에서는 제 2 불소계 중합체로서 불소계 공중합체(폴리머 E)를 하기와 같이 제조했다.
- [0149] 이온 교환수 900 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.4 g, 50 wt% t-부틸 퍼옥시피발레이트-프론 225cb 용액 1.2 g, 불화비닐리덴 400 g 및 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 0.2 g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 50℃까지 2시간에 걸쳐서 승온했다.
- [0150] 그리고 나서, 50℃를 유지하면서, 0.45 wt%의 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 수용액을 중합 압력이 일정해지는 속도로 서서히 첨가했다. 2-하이드록시에틸 아크릴레이트는 초기에 첨가한 양을 포함하여, 전량으로 2.0 g을 첨가했다. 중합은 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 수용액의 첨가 종료와 동시에 정지되고, 승온 개시에서 중합 정지까지의 시간은 합계 15.3시간이었다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 E)을 얻었다. 폴리머 E의 수율은

60%, 인히런트 점도 η_i 는 1.77 dl/g, 흡광도비 A_R 은 0.29였다.

[0151] [불소계 중합체의 제조예 6]

[0152] 제조예 6에서는 불소계의 단독 중합체(폴리머 F)를 하기와 같이 제조했다.

[0153] 이온 교환수 1000 g, 메톨로즈 SM-100(신에츠카가쿠코교(주) 제품) 0.2 g, 50 wt% 이소프로필 퍼옥사이드-프론 225cb 용액 2.8 g 및 불화비닐리텐 400 g을 내용량 2리터의 오토클레이브에 투입하고, 26℃까지 1시간에 걸쳐서 승온했다.

[0154] 그리고 나서, 26℃를 유지하면서, 승온 개시로부터 합계 20시간 중합을 수행했다. 중합 종료 후, 중합체 슬러리를 95℃에서 60분 열처리한 후, 탈수하고, 수세하여, 추가로 80℃에서 20시간 건조시킴으로써 중합체 분말(폴리머 F)을 얻었다. 폴리머 F의 수율은 90%, 인히런트 점도 η_i 는 1.61 dl/g이었다.

[0155] [전극 구조체의 제작예 1]

[0156] 인산철리튬(비표면적: 11.3 m²/g) 100질량부와 카본 블랙 4질량부와 폴리머 A~C 중 어느 하나 6질량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시킴으로써, 슬러리상의 양극용 전극 합체를 조제했다. 또한, N-메틸-2-피롤리돈의 첨가량은 불소계 중합체의 인히런트 점도에 따라 적절히 조정되고, E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s⁻¹로 측정을 수행한 경우에, 합체의 점도가 5000~30000 mPa·s가 되도록 조정했다.

[0157] 상기 전극 합체를 두께 15 μm의 Al 박의 집전체 위에 바 코터로 도포하고, 110℃에서 30분 건조하여, 한 면의 단위 면적당 중량이 120 g/m²인 도막을 한 면에만 구비한 집전체를 제작했다.

[0158] 상기 도막을 구비한 집전체에 130℃에서 5시간 열처리를 수행하여 전극 구조체를 얻었다(실시예 1~3).

[0159] 또한, 상술한 식 (1)로 표시되는 측쇄를 갖는 불소계 중합체, 및 하이드록실기를 측쇄로서 갖는 불소계 중합체를 이용한 전극 구조체를 제작하기 위해, 전극 합체를 조제하기 위한 중합체 분말에 질량비 5 대 1의 비율로 혼합된 폴리머 B 및 폴리머 E를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 전극 구조체를 제작했다(실시예 9).

[0160] 또한, 폴리머 A~C 대신에, 폴리머 D~F 중 어느 하나를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 전극 구조체를 제작했다(비교예 1, 2 및 8).

[0161] 또한, 전극 합체를 조제하기 위한 중합체 분말에 질량비 5 대 1의 비율로 혼합된 폴리머 D 및 폴리머 E를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 전극 구조체를 제작했다(비교예 7).

[0162] [전극 구조체의 제작예 2]

[0163] 티탄산리튬(비표면적: 3.2 m²/g) 100중량부, 카본 블랙 6질량부, 및 폴리머 A~C 중 어느 하나의 중합체 분말 8 질량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리상의 음극용 전극 합체를 조제했다. 또한, N-메틸-2-피롤리돈의 첨가량은 불소계 중합체의 인히런트 점도에 따라 적절히 조정되고, E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s⁻¹로 측정을 수행한 경우에, 합체의 점도가 5000~30000 mPa·s가 되도록 조정했다.

[0164] 상기 전극 합체를 두께 15 μm의 Al 박의 집전체 위에 바 코터로 도포하고, 110℃에서 30분 건조하여, 한 면의 단위 면적당 중량이 160 g/m²인 도막을 한 면에만 구비한 집전체를 제작했다.

[0165] 상기 도막을 구비한 집전체에 130℃에서 5시간의 열처리를 수행하여 전극 구조체를 얻었다(실시예 4~6).

[0166] 또한, 폴리머 A~C 대신에, 폴리머 D 또는 F를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 전극 구조체를 제작했다(비교예 3, 4).

[0167] [전극 구조체의 제작예 3]

[0168] 코발트산리튬(비표면적: 0.2 m²/g) 100중량부, 카본 블랙 2질량부, 폴리머 A 또는 B 1.5질량부를 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 슬러리상의 음극용 전극 합체를 조제했다. 또한, N-메틸-2-피롤리돈의 첨가량은 불소계 중합체의 인히런트 점도에 따라 적절히 조정되고, E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s⁻¹로 측정을 수행한 경우에, 합체의 점도가 5000~30000 mPa·s가 되도록 조정했다.

[0169] 상기 전극 합제를 두께 15 μm 의 Al 박의 집전체 위에 바 코터로 도포하고, 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 건조하여, 한 면의 단위 면적당 중량이 240 g/m^2 인 도막을 한 면에만 구비한 집전체를 제작했다.

[0170] 상기 도막을 구비한 집전체에 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5시간의 열처리를 수행하여 전극 구조체를 얻었다(실시에 7, 8).

[0171] 또한, 폴리머 A 및 B 대신에, 폴리머 D 또는 F를 사용하여, 상기와 동일한 방법으로 전극 구조체를 제작했다(비교예 5, 6).

[0172] [박리 시험]

[0173] 상기에서 얻어진 각 전극 구조체에 대하여, 도막과 집전체와의 박리 강도를 측정했다. 먼저, 전극 구조체를 길이 50 mm, 폭 20 mm로 잘라냈다. 그리고, 잘라낸 전극 구조체에 관하여, 인장 시험기(ORIENTEC사 제품 「STA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE」)를 사용하여, 헤드 속도 200 mm/분으로 180도 박리 시험을 수행함으로써, 도막과 집전체와의 박리 강도를 측정했다.

[0174] 표 1은 상기에 있어서 제작된 각각의 전극 구조체에서의, 건조 후 및 열처리 후의 박리 강도(gf/mm), 및 이들의 변화율((열처리 후의 박리 강도 - 건조 후의 박리 강도)/건조 후의 박리 강도)을 나타낸다. 그리고, 당해 변화율이 높을수록 전극 구조체는 열처리에 의해 박리 강도가 강화되어 있어, 도막과 집전체와의 접착성이 향상되어 있다고 할 수 있다.

[0175] [표 1]

	전극 활물질 (비표면적 m^2/g)	공중합체	박리 강도 (gf/mm)		박리 강도 변화율
			건조 후	열처리 후	
실시예 1	LFP (11.3)	폴리머 A	2.16	4.20	0.94
실시예 2		폴리머 B	3.32	5.36	0.61
실시예 3		폴리머 C	1.83	3.12	0.7
비교예 1		폴리머 D	2.24	2.73	0.22
비교예 2		폴리머 F	0.80	1.03	0.29
실시예 4	LTO (3.2)	폴리머 A	2.37	4.37	0.84
실시예 5		폴리머 B	3.10	5.79	0.87
실시예 6		폴리머 C	2.54	4.01	0.58
비교예 3		폴리머 D	1.17	1.63	0.39
비교예 4		폴리머 F	0.74	0.92	0.24
실시예 7	LCO (0.2)	폴리머 A	2.82	4.68	0.66
실시예 8		폴리머 B	3.47	5.52	0.59
비교예 5		폴리머 D	1.60	2.42	0.51
비교예 6		폴리머 F	0.36	0.39	0.08
실시예 9	LFP (11.3)	폴리머 B:폴리머 E=5:1	3.26	6.17	0.89
비교예 7		폴리머 D:폴리머 E=5:1	1.83	2.22	0.21
비교예 8		폴리머 E	0.59	0.72	0.22

[0176]

[0177] 이하에 있어서, 상기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 각각의 박리 강도 및 박리 강도 변화율을 비교함으로써, 본 발명의 전극 구조체에서의 도막과 집전체와의 접착성을 검토한다.

[0178] 표 1에 나타내는 바와 같이, 본 실시예에 있어서 조제된 공중합체에 있어서, 식 (1)에서의 X를 갖는 폴리머 A, B 및 C는 이들을 갖고 있지 않은 폴리머 D 및 F와 비교하여, 비표면적에 의존하지 않고 접착성이 향상되어 있는 것을 알 수 있다(실시예 1~8, 비교예 1~6). 또한, 식 (1)에서의 X를 갖는 폴리머 A, B 및 C는 상기 X를 갖고 있지 않은 폴리머 D와 비교하여, 전극 활물질의 비표면적이 커져도 박리 강도 변화율이 높은 그대로였다(실시예 1~6, 비교예 1, 3, 5).

[0179] 또한, 폴리머 B와 폴리머 E를 혼합한 경우에는, 폴리머 B 단독 및 폴리머 E 단독에서의 경우보다 열처리 후의 박리 강도 및 박리 강도 변화율이 보다 향상되어 있었다(실시예 2, 9, 비교예 8).

[0180] 폴리머 B와 폴리머 E를 혼합한 경우에는, 폴리머 D와 폴리머 E를 혼합한 경우보다 박리 강도 및 박리 강도 변화율이 보다 향상되어 있었다(실시예 9, 비교예 7). 이것은, 폴리머 B가 갖는 식 (1)에서의 X의 주쇄가 스페이서로서 작용하여 이것의 선단 부분에 있는 카복실기의 배치 자유도를 높임으로써, 당해 카복실기와 당해 폴리머 E

가 갖는 하이드록실기가 가교되기 쉬워지기 때문이라고 생각된다.

[0181] 또한, 단독 중합체인 폴리머 F는 어느 전극 활물질에 대해서도 박리 강도의 절대값이 낮아, 소망의 강도를 얻기 위해서는 폴리머 F의 사용량을 증가시킬 필요가 있다고 생각된다(비교예 2, 4, 6).

[0182] **산업상 이용 가능성**

[0183] 본 발명은 집전체 및 전극 활물질을 구비한 전지의 제조에 이용할 수 있다.