



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월14일
(11) 등록번호 10-2165430
(24) 등록일자 2020년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 2/14 (2006.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 2/145 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7009952
(22) 출원일자(국제) 2014년01월07일
심사청구일자 2018년11월23일
(85) 번역문제출일자 2015년04월17일
(65) 공개번호 10-2015-0104082
(43) 공개일자 2015년09월14일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/050057
(87) 국제공개번호 WO 2014/106954
국제공개일자 2014년07월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-000544 2013년01월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP11288741 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
유니따까 가부시키가이샤
일본 효고현 아마가사키시 히가시 혼마찌 1쵸메
50반찌
(72) 발명자
시바타 켄타
일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니따까
가부시키가이샤 나이
후지오카 나오후미
일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니따까
가부시키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
하영옥

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 조우정

(54) 발명의 명칭 리튬 2차 전지용 전극 및 그 제조 방법

(57) 요약

리튬 2차 전지용 전극으로서, 전극 활물질층의 외표면에, 이미드계 고분자로 형성되고 또한 기공률이 30~90체적%인 이온 투과성 다공질층이 적층 일체화되어 있다. 이 전극은 집전체인 금속박의 표면에 바인더와 활물질 미립자와 용매를 함유하는 분산체를 도포하고 건조해서 금속박 상에 전극 활물질층을 형성시키고, 그 후에 이 전극 활물질층의 표면에 이미드계 고분자와 용매를 함유하는 도포액을 도포해서 도막을 형성하고, 그 후에 상기 도막 중의 용매를 제거함으로써 도막 내에서 상분리를 일으키게 하여 이온 투과성 다공질층을 형성시킴과 아울러, 상기 전극 활물질층과 상기 이온 투과성 다공질층을 적층 일체화함으로써 제조된다.

(52) CPC특허분류

H01M 2/1653 (2013.01)

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

에구치 주시로

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니띠까 가
부시키가이샤 나이

야마다 무네히로

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니띠까 가
부시키가이샤 나이

시게타 아키라

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니띠까 가
부시키가이샤 나이

호소다 마사히로

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니띠까 가
부시키가이샤 나이

에치고 요시아키

일본 교토후 우지시 우지 코자쿠라 23 유니띠까 가
부시키가이샤 나이

(56) 선행기술조사문헌

JP2009176703 A*

KR1019980071087 A*

KR1020060116043 A

KR1020090022520 A

KR1020090107442 A

WO2012060147 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

이미드계 고분자 용액으로서, 그 용매가 이미드계 고분자에 대하여 양용매와 빈용매로 이루어지는 혼합 용매이고,

빈용매의 배합량은, 전체 용매량에 대하여 40~90질량%이고,

빈용매는 양용매보다도 고비점인 것을 특징으로 하는 전극 활물질층 표면으로의 이온 투과성 다공질층 형성을 위한 이미드계 고분자 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

이미드계 고분자로 이루어지는 이온 투과성 다공질층이 형성된 전극의 이온 투과성 다공질층의 이온 투과성이 150초 이하이고, 또한 전극 활물질층과 이온 투과성 다공질층의 접착 강도가 전극 활물질층의 강도보다 높은 이온 투과성 다공질층 형성용 이미드계 고분자 용액.

<이온 투과성의 평가 방법>

이온 투과성 다공질층 표면에 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합 용매(체적비 1:1:1)로서 30℃로 설정된 것 5 μ l를 적하하고, 이것이 완전히 침투하는 것을 육안으로 관측해서 그 침투 시간을 측정하고, 이 침투 시간을 이온 투과성으로서 평가한다.

청구항 3

전극 활물질층의 표면에 제 1 항에 기재된 이미드계 고분자 용액을 도포해서 도막을 형성하고, 그런 후 상기 도막 중의 용매를 제거할 때에, 도막 중에 잔존하는 빈용매의 작용을 이용하여 도막 내에서 상분리를 일으키게 하여 이미드계 고분자로 이루어지는 이온 투과성 다공질층을 형성시킴과 아울러, 상기 전극 활물질층과 상기 이온 투과성 다공질층을 적층 일체화하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 4

전극 활물질층과 이미드계 고분자로 이루어지는 이온 투과성 다공질층이 적층 일체화된 리튬 2차 전지용 전극으로서,

상기 이온 투과성 다공질층은 제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 이미드계 고분자 용액으로부터 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 안전성이 뛰어나고, 또한 고용량이며 충방전 사이클 특성이 양호한 리튬 2차 전지용 전극 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 2차 전지에 있어서, 전극 표면의 상처나 요철이 원인이 되어 전극에 접하고 있는 세퍼레이터의 전기 절연

성을 파괴시킬 경우가 있다. 그 결과, 전기적인 내부 단락이 발생할 경우가 있다.

[0003] 이러한 내부 단락을 방지하기 위해서, 전극 표면에 절연성 다공질막으로 이루어진 보호층을 설치하는 것이 제안되어 있다. 보호층이 되는 다공질막으로서는, 수용성 고분자(셀룰로오스 유도체, 폴리아크릴산 유도체, 폴리비닐알콜 유도체 등), 불소계 수지, 고무계 수지 등으로 형성되고, 또한 이것들에 알루미늄, 이산화규소, 지르코니아 등의 미립자를 대량으로 배합함으로써 기공이 형성된 다공질막이 제안되어 있다(특허문헌 1~4).

[0004] 보호층을 형성시키기 위한 다른 방법으로서, 보호층 형성용 도막을 전극 표면에 형성한 후, 그 건조 전에 빈용제를 함유하는 응고욕에 침지해서 도막의 상분리를 일으키게 하여 다공질 보호층을 얻는 방법도 제안되어 있다(특허문헌 5, 6).

[0005] 한편, 규소 등의 고용량의 활물질을 사용한 리튬 2차 전지에 있어서는, 정극과 부극을 세퍼레이터를 통해서 소용돌이 형상으로 권회한 권회 전극체를 각형(각통형)의 외장캔이나 라미네이트 필름 외장체의 내부에 장전하여 전지를 구성하는 것이 일반적이다. 그 경우에, 충방전의 반복에 따라 용량 저하가 발생하거나, 전지의 팽창에 의해 두께가 크게 증가하거나 할 경우가 있다. 이러한 문제를 개선하기 위해서, 전극(부극)의 활물질층의 외표면에 이산화규소, 알루미늄 등의 미립자를 대량으로 배합함으로써 기공이 형성된 폴리이미드 등의 이미드계 고분자의 다공질층을 설치함으로써, 전극의 체적 변화나 변형을 완화시키는 방법이 제안되어 있다(특허문헌 7).

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 국제공개 1997/008763호
(특허문헌 0002) 일본 특허 제 5071056호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 제 5262323호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 제 5370356호 공보
(특허문헌 0005) 일본 특허 제 3371839호 공보
(특허문헌 0006) 일본 특허 제 3593345호 공보
(특허문헌 0007) 일본 특허공개 2011-233349호 공보

발명의 내용

[0007] 상기한 바와 같은 표면에 다공질층이 설치된 전극은 활물질층과 다공질층의 접착성이 낮기 때문에 단락에 대한 방지 효과는 반드시 충분한 것은 아니고, 전지의 안전성 확보의 관점에서 개선해야 할 점이 있다. 다공질 보호층의 이온 투과성도 충분한 것은 아니다. 이러한 전극은 활물질의 체적 변화에 따른 응력 완화도 충분하지 않고, 따라서 전극의 사이클 특성의 개선은 반드시 충분하지는 않다. 또한, 물이나 알콜 등의 빈용매를 함유하는 응고욕을 사용하여 상분리를 일으키게 하는 방법으로 얻어지는 전극은 활물질층 전체가 응고욕과 접하므로, 그 빈용매가 활물질층 본래의 특성을 손상시킬 경우가 있다. 또한, 이 방법에 대해서는 응고욕으로부터 빈용매를 함유하는 폐액이 발생하므로, 환경 적합성의 관점에서 제조법으로서도 문제가 있다.

[0008] 그래서, 본 발명은 상기 과제를 해결하는 것으로서, 다공질층과 활물질층의 접착성을 향상시킴으로써 안전성이 뛰어나고, 또한 높은 방전 용량과 양호한 사이클 특성을 갖는 리튬 2차 전지용 전극과 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 본 발명자들은 특정 기공률로 한 이미드계 고분자로 형성된 이온 투과성 다공질층이 전극 활물질층의 외표면에 설치된 적층체를 전극으로서 사용함으로써 상기 과제가 해결되는 것을 발견하고, 본 발명의 완성에 이르렀다.

[0010] 본 발명은 하기를 취지로 하는 것이다.

[0011] 1) 전극 활물질층의 외표면에, 이미드계 고분자로 형성되고 또한 기공률이 30~90체적%인 이온 투과성 다공질층(이하, 이미드계 고분자로 형성된 다공질층을 「이미드 다공질층」으로 약기하는 경우가 있음)이 적층 일체화되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극.

- [0012] 2) 전극 활물질층과 이온 투과성 다공질층의 접착 강도가 전극 활물질층의 강도보다 높은 것을 특징으로 하는 1)의 리튬 2차 전지용 전극.
- [0013] 3) 상기 1) 또는 2)의 리튬 2차 전지용 전극을 제조하기 위한 방법으로서, 집전체인 금속박의 표면에 바인더와 활물질 미립자와 용매를 함유하는 분산체를 도포하고 건조해서 금속박 상에 전극 활물질층을 형성시키고, 그 후에 이 전극 활물질층의 표면에 이미드계 고분자와 용매를 함유하는 도포액을 도포해서 도막을 형성하고, 그 후에 상기 도막 중의 용매를 제거함으로써 도막 내에서 상분리를 일으키게 하여 이온 투과성 다공질층을 형성시킴과 아울러, 상기 전극 활물질층과 상기 이온 투과성 다공질층을 적층 일체화하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차 전지용 전극의 제조 방법.
- [0014] 4) 도막 내에서 상분리를 일으키게 하는 방법이 빈용매 유기 상분리법인 것을 특징으로 하는 3)의 리튬 2차 전지용 전극의 제조 방법.
- [0015] 5) 빈용매 유기 상분리법이 건식 상분리법인 것을 특징으로 하는 4)의 리튬 2차 전지용 전극의 제조 방법.
- [0016] 6) 건식 상분리법에 사용되는 양용매가 아미드계 용매이고, 빈용매가 에테르계 용매인 것을 특징으로 하는 5)의 리튬 2차 전지용 전극의 제조 방법.
- [0017] (발명의 효과)
- [0018] 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극은 이온 투과성 다공질막의 기공을 형성하기 위해서 알루미늄, 이산화규소 입자 등의 미립자를 대량으로 배합할 필요가 없으므로, 이온 투과성 다공질층의 쿠션성을 양호하게 할 수 있음과 아울러 이 다공질층과 활물질층의 양호한 접착성을 확보할 수 있다. 따라서, 안전성이 뛰어나고, 또한 높은 방전 용량과 양호한 사이클 특성을 갖는 리튬 2차 전지용 전극으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 있어서는 본 발명의 전극을 간단한 프로세스로 용이하게 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0019] 도 1은 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극의 단면도이다.
- 도 2는 도 1의 전극의 확대 단면도이다.
- 도 3은 이미드 다공질층으로부터 정극 활물질층을 박리시킨 것의 외관을 나타내는 도면이다.
- 도 4는 도 3에 있어서의 정극 활물질층이 거의 박리되어 있는 개소의 확대도이다.
- 도 5는 도 3에 있어서의 정극 활물질층이 남아있는 개소의 확대도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0020] 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극은 전극 활물질층의 외표면에 이미드계 고분자로 형성되고 또한 기공률이 30~90 체적%인 이온 투과성 다공질층이 적층 일체화에 의해 형성된 것이다. 리튬 2차 전지용 전극이란 리튬 이온 2차 전지를 구성하는 전극이며, 정극 활물질층이 정극 집전체에 접합된 정극, 또는 부극 활물질층이 부극 집전체에 접합된 부극을 말한다. 전극 활물질층은 정극 활물질층과 부극 활물질층의 총칭이다.
- [0021] 집전체로서는 동박, 스테인리스박, 니켈박, 알루미늄박 등의 금속박을 사용할 수 있다. 정극으로는 알루미늄박이, 부극으로는 동박이 바람직하게 사용된다. 이들 금속박의 두께는 5~50 μ m가 바람직하고, 9~18 μ m가 보다 바람직하다. 이들 금속박의 표면은 활물질층과의 접착성을 향상시키기 위한 조면화 처리나 방청 처리가 되어 있어도 좋다.
- [0022] 정극 활물질층은 정극 활물질 입자를 수지 바인더로 결합해서 얻어지는 층이다. 정극 활물질 입자로서 사용되는 재료로서는 리튬 이온을 흡장 보존할 수 있는 것이 바람직하고, 리튬 2차 전지의 정극 활물질로서 일반적으로 사용되는 것을 들 수 있다. 예를 들면, 산화물계(LiCoO₂, LiNiO₂, LiMn₂O₄ 등), 복합 산화물계[LiCo_{1/3}Ni_{1/3}Mn_{1/3}O₂, Li(Li_xNi_xMn_yCo_z)O₂ 등], 인산철계(LiFePO₄, Li₂FePO₄F 등), 고분자 화합물계(폴리아닐린, 폴리티오펜 등) 등의 활물질 입자를 들 수 있다. 이 중에서도 LiCoO₂, LiNiO₂, LiFePO₄가 바람직하다. 정극 활물질층에는 그 내부 저항을 저하시키기 위해서, 카본(흑연, 카본 블랙 등) 입자나 금속(은, 구리, 니켈 등) 입자 등의 도전성 입자가 1~30질량% 정도 배합되어 있어도 좋다.
- [0023] 부극 활물질층은 부극 활물질 입자를 수지 바인더로 결합해서 얻어지는 층이다. 부극 활물질 입자로서 사용되는

재료로서는 리튬 이온을 흡장 보존할 수 있는 것이 바람직하고, 리튬 2차 전지의 부극 활물질로서 일반적으로 사용되는 것을 들 수 있다. 예를 들면 그래파이트, 아모퍼스 카본, 규소계, 주석계 등의 활물질 입자를 들 수 있다. 이 중에서도 그래파이트 입자, 규소계 입자가 바람직하다. 규소계 입자로서는, 예를 들면 규소 단체, 규소 합금, 규소·이산화규소 복합체 등의 입자를 들 수 있다. 이들 규소계 입자 중에서도 규소 단체의 입자(이하, 「규소 입자」로 약기하는 경우가 있음)가 바람직하다. 규소 단체란, 순도가 95질량% 이상인 결정질 또는 비정질의 규소를 말한다. 부극 활물질층에는 그 내부 저항을 저하시키기 위해서 카본(흑연, 카본 블랙 등) 입자나 금속(은, 구리, 니켈 등) 입자 등의 도전성 입자가 1~30질량% 정도 배합되어 있어도 좋다.

[0024] 활물질 입자나 도전성 입자의 입자 지름은 정극, 부극 모두 $50\mu\text{m}$ 이하가 바람직하고, $10\mu\text{m}$ 이하가 더욱 바람직하다. 입자 지름은 반대로 지나치게 작아도 수지 바인더에 의한 결착이 어렵게 되므로, 통상 $0.1\mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $0.5\mu\text{m}$ 이상이다.

[0025] 전극 활물질층의 기공률은 정극, 부극 모두 5~50체적%가 바람직하고, 10~40체적%가 보다 바람직하다.

[0026] 전극 활물질층의 두께는 통상 20~200 μm 정도이다.

[0027] 상술의 활물질 입자를 결착시키기 위한 수지 바인더로서는, 예를 들면 폴리불화비닐리덴, 비닐리덴폴로라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 비닐리덴폴로라이드-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 스티렌·부타디엔 공중합 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 이미드계 고분자 등을 들 수 있다. 이 중에서도 폴리불화비닐리덴, 스티렌·부타디엔 공중합 고무, 이미드계 고분자가 바람직하다.

[0028] 본 발명의 전극에 있어서는, 전극 활물질층의 외표면에 이온 투과성의 이미드 다공질층이 적층 일체화되어 있다.

[0029] 이미드 다공질층을 형성하는 이미드계 고분자란, 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자 또는 그 전구체이다. 주쇄에 이미드 결합을 갖는 고분자의 대표예로서는 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리에스테르이미드 등을 들 수 있다. 그러나, 이것들에 한정되는 것은 아니다.

[0030] 이미드계 고분자 중에서, 예를 들면 폴리아미드나 폴리아미드이미드를 바람직하게 사용할 수 있다. 폴리아미드로서는, 그 전구체로서 폴리아믹산을 사용한 폴리아믹산형 폴리아미드(폴리아미드로 했을 때에, 용매에 불용되는 폴리아미드에 적용)나, 가용성 폴리아미드(폴리아미드로서 용매에 가용)를 사용할 수 있다. 리튬 2차 전지용 전극의 뛰어난 안전성과 양호한 사이클 특성을 확보하는 관점에서, 이들 이미드계 고분자 중에서도 역학적 특성이나 내열성이 뛰어난 방향족 폴리아미드나 방향족 폴리아미드이미드가 바람직하다. 방향족 폴리아미드나 방향족 폴리아미드 이미드는 열가소성이어도 좋고, 비열가소성이어도 좋다. 그 중에서도 그 유리전이온도가 200°C 이상인 방향족 폴리아미드나 방향족 폴리아미드이미드를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0031] 본 발명에 있어서는 이미드 다공질층의 기공률은 30~90체적%인 것이 필수이다. 40~80체적%인 것이 바람직하고, 45~80체적%인 것이 보다 바람직하다. 기공률을 이렇게 설정함으로써, 양호한 역학적 특성과 활물질의 체적 변화에 따른 응력 완화를 위한 양호한 쿠션성이 동시에 확보된다. 이 때문에, 안전성이 뛰어나고, 또한 양호한 사이클 특성을 갖는 전극을 얻을 수 있다. 이미드 다공질층의 기공률은 이미드 다공질층의 겉보기 밀도와, 이미드 다공질층을 구성하는 이미드계 고분자의 진밀도(비중)로부터 산출되는 값이다. 상세하게는, 기공률(체적%)은 이미드 다공질층의 겉보기 밀도가 $A(\text{g}/\text{cm}^3)$, 이미드계 고분자의 진밀도가 $B(\text{g}/\text{cm}^3)$ 인 경우, 다음 식에 의해 산출된다.

[0032] $\text{기공률(체적\%)} = 100 - A \cdot (100/B)$

[0033] 본 발명에 있어서는 이미드 다공질층은 활물질층과 강고하게 접촉되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 전지의 안전성 향상의 관점에서, 전극 활물질층과 이미드 다공질층의 접촉 강도가 전극 활물질층의 강도보다 높은 것이 바람직하다. 접촉 강도가 전극 활물질층의 강도보다 높은지의 여부는 전극 활물질층을 이미드 다공질층으로부터 박리했을 때, 그 계면에서 응집 파괴가 일어나는지 계면 박리가 일어나는지로 판정할 수 있다. 응집 파괴가 일어났을 때에, 접촉 계면의 강도가 전극 활물질층의 강도보다 높다고 판정된다. 박리 후의 이미드 다공질층의 표면(전극 활물질층과의 접촉면)의 일부에 활물질층의 단편이 부착되어 있을 경우에 응집 파괴로 판정된다. 종래 이러한 응집 파괴되는 전극은 알려져 있지 않고, 본 발명의 전극에서는 이러한 높은 접착력이 전지의 안전성의 향상에 크게 기여한다.

[0034] 본 발명에 있어서는 이미드 다공질층의 평균 기공 지름은 $0.1\sim 10\mu\text{m}$ 가 바람직하고, $0.5\sim 5\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 평균 기공 지름을 이렇게 설정함으로써 양호한 이온 투과성이 확보된다. 이온 투과성의 양부는 전지를 구성하는

전해액용의 용매를 전극 표면에 적하했을 때의 그 용매의 침투 시간으로부터 판정할 수 있다. 그 판정 방법의 상세한 내용은 후술한다. 본 발명의 전극에 있어서는 이 침투 시간이 300초 이하인 것이 바람직하고, 150초 이하인 것이 보다 바람직하다.

- [0035] 본 발명에 있어서의 이미드 다공질층의 두께는 1~100 μm 가 바람직하고, 10~50 μm 가 보다 바람직하다.
- [0036] 본 발명에 있어서의 이미드 다공질층은 절연성이어도 좋고 도전성이어도 좋고 어느 쪽이든 좋다. 이미드 다공질층이 절연성인 경우에는, 이 층이 리튬 2차 전지의 정극과 부극의 전기적인 접촉을 방지하는 세퍼레이터로서의 기능도 가지므로 바람직하다. 이미드 다공질층을 도전성으로 하는 경우에는, 예를 들면 카본(흑연, 카본 블랙 등) 입자나 금속(은, 구리, 니켈 등) 입자 등의 도전성 입자를 5~50질량% 정도 이미드 다공질층에 배합하면 좋다. 이미드 다공질층의 쿠션성과 접착성을 확보하는 관점에서, 이들 도전성 입자의 배합량은 20질량% 이하인 것이 바람직하다.
- [0037] 이어서, 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극의 제조법에 대하여 설명한다.
- [0038] 예를 들면, 이하와 같은 프로세스에 의해 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극을 제조할 수 있다.
- [0039] (1) 집전체인 금속박의 표면에 상술의 바인더와 활물질 입자와 용매를 함유하는 분산체(이하, 「활물질 분산체」로 약기하는 경우가 있음)를 도포, 건조해서 금속박 상에 전극 활물질층을 형성한다.
- [0040] (2) 이어서, 이 전극 활물질층의 표면에 상분리에 의해 이미드 다공질층을 형성시키는 이미드계 고분자와 용매를 함유하는 도포액(이하, 「이미드계 도포액」으로 약기하는 경우가 있음)을 도포한다.
- [0041] (3) 그 후, 도포액 중의 용매를 제거함으로써 이미드 다공질층 내에서 상분리를 일으키게 하여 이미드 다공질층 내에서 기공을 형성시키고 아울러, 전극 활물질층과 이미드 다공질층을 적층 일체화한다.
- [0042] 전극 활물질층을 형성하기 위한 건조시에는 활물질층 중의 잔류 용매 함유량을 0.5~50질량%로 해 두는 것이 바람직하다. 이렇게 함으로써, 전극 활물질층과 이미드 다공질층의 접착 계면의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0043] 이미드계 고분자를 사용하여 상분리에 의해 이미드 다공질층을 형성시키기 위해서는, 예를 들면 빈용매 유기 상분리법을 바람직하게 사용할 수 있다. 빈용매 유기 상분리법이란, 도포액 중의 용질에 대해서는 빈용매가 되는 용매의 작용을 이용하여 상분리를 유기시켜 다공질 구조를 발현시키는 방법을 말한다.
- [0044] 빈용매 유기 상분리법으로서는 제조 프로세스의 간편성이나 환경 적합성의 관점에서 건식 상분리법이 바람직하다. 건식 상분리법이란, 비점이 다른 양용매와 빈용매의 혼합 용매로 이루어진 이미드계 도포액의 도막을 건조해서 고화시킬 때에, 도막 중에 잔존하는 빈용매의 작용을 이용해서 상분리를 일으키게 하는 방법을 말한다.
- [0045] 건식 상분리법에 사용하는 이미드계 도포액은 상기한 폴리아미드, 가용성 폴리이미드, 폴리아미드이미드 등을 용매 중에서 용액 중합해서 제조할 때에, 용질인 이미드계 고분자를 용해하는 양용매와, 이 양용매보다 고비점이고 또한 용질에는 빈용매가 되는 용매를 혼합한 혼합 용매를 이용함으로써 용이하게 얻을 수 있다. 양용매란 25℃에 있어서 이미드계 고분자에 대한 용해도가 1질량% 이상인 용매를 말하고, 빈용매란 25℃에 있어서 이미드계 고분자에 대한 용해도가 1질량% 미만인 용매를 말한다.
- [0046] 양용매와 빈용매의 비점차는 5℃ 이상이 바람직하고, 20℃ 이상이 보다 바람직하며, 50℃ 이상이 더욱 바람직하다.
- [0047] 양용매로서는 이미드계 용매가 바람직하게 사용된다. 이미드계 용매로서는, 예를 들면 N-메틸-2-피롤리돈(NMP 비점: 202℃), N,N-디메틸포름아미드(DMF 비점: 153℃), N,N-디메틸아세트아미드(DMAc 비점: 166℃)를 들 수 있다. 이것들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다.
- [0048] 빈용매로서는 에테르계 용매가 바람직하게 사용된다. 에테르계 용매로서는, 예를 들면 디에틸렌글리콜디메틸에테르(비점: 162℃), 트리에틸렌글리콜디메틸에테르(비점: 216℃), 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르(비점: 275℃), 디에틸렌글리콜(비점: 244℃), 트리에틸렌글리콜(비점: 287℃) 등의 용매를 들 수 있다. 이것들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 빈용매의 배합량은 전체 용매량에 대하여 40~90질량%인 것이 바람직하고, 60~80질량%인 것이 보다 바람직하다. 이러한 용매 조성으로 함으로써, 상기한 바와 같은 이미드 다공질층과 활물질층의 강고한 접착이 얻어진다.
- [0049] 이미드계 도포액의 예로서는, 유니띠까사에서 다공질 형성용으로서 시판되고 있는 상품명 「U 이미드 와니스 BP」(폴리아미드산형 폴리이미드 와니스), 상품명 「U 이미드 와니스 SP」(가용성 폴리이미드 와니스), 상품명 「U

이미드 와니스 IP」(폴리아미드이미드 와니스) 등을 들 수 있다.

- [0050] 건식 상분리법에 사용하는 폴리아믹산 용액이나 가용성 폴리아미드 용액 등으로 이루어진 이미드계 도포액은 상기한 시판품을 사용해도 좋지만, 원료인 테트라카르복실산 2무수물 및 디아민을 대략 등몰로 배합하고, 그것을 상기한 혼합 용매 중에서 중합반응시켜서 얻어지는 폴리아믹산 용액이나 가용성 폴리아미드 용액도 바람직하게 사용된다. 또한, 양용매 중에서만 중합반응해서 용액을 얻은 후, 이것에 빈용매를 첨가하는 방법이나, 빈용매 중에서만 중합반응해서 현탁액을 얻은 후, 이것에 양용매를 첨가하는 방법으로 이미드계 도포액을 얻을 수도 있다.
- [0051] 테트라카르복실산 2무수물로서는, 예를 들면 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐술폰테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐에테르테트라카르복실산, 2,3,3',4'-벤조페논테트라카르복실산, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산, 1,4,5,7-나프탈렌테트라카르복실산, 1,2,5,6-나프탈렌테트라카르복실산, 3,3',4,4'-디페닐메탄테트라카르복실산, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)프로판, 2,2-비스(3,4-디카르복시페닐)헥사플루오로프로판, 3,4,9,10-테트라카르복시페틸렌, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]프로판, 2,2-비스[4-(3,4-디카르복시페녹시)페닐]헥사플루오로프로판 등의 2무수물이 사용된다. 이것들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 이것들 중에서도 피로멜리트산, 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산이 바람직하다.
- [0052] 디아민으로서, 예를 들면 p-페닐렌디아민, m-페닐렌디아민, 3,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 4,4'-디아미노디페닐메탄, 3,3'-디메틸-4,4'-디아미노디페닐메탄, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판, 1,2-비스(아닐리노)에탄, 디아미노디페닐술폰, 디아미노벤즈아닐리드, 디아미노벤조에이트, 디아미노디페닐술폰, 2,2-비스(p-아미노페닐)프로판, 2,2-비스(p-아미노페닐)헥사플루오로프로판, 1,5-디아미노나프탈렌, 디아미노톨루엔, 디아미노벤조트리플루오라이드, 1,4-비스(p-아미노페녹시)벤젠, 4,4'-비스(p-아미노페녹시)비페닐, 디아미노안트라퀴논, 4,4'-비스(3-아미노페녹시페닐)디페닐술폰, 1,3-비스(아닐리노)헥사플루오로프로판, 1,4-비스(아닐리노)옥타플루오로부탄, 1,5-비스(아닐리노)데카플루오로펜탄, 1,7-비스(아닐리노)테트라데카플루오로헥탄이 사용된다. 이것들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 이것들 중에서도 p-페닐렌디아민, 4,4'-디아미노디페닐에테르, 2,2-비스[4-(4-아미노페녹시)페닐]프로판이 바람직하다.
- [0053] 폴리아미드 전구체 용액 중에 있어서의 폴리아믹산의 고형분 농도는 1~50질량%가 바람직하고, 5~25질량%가 보다 바람직하다. 폴리아미드 전구체 용액 중에 포함되는 폴리아믹산은 부분적으로 이미드화되어 있어도 좋다. 폴리아미드 전구체 용액의 30℃에 있어서의 점도는 1~150Pa·s가 바람직하고, 5~100Pa·s가 보다 바람직하다.
- [0054] 건식 상분리법에 사용하는 폴리아미드이미드 용액으로 이루어진 이미드계 도포액은 상기한 바와 같은 시판품을 사용해도 좋지만, 원료인 트리멜리트산 무수물 및 디이소시아네이트를 대략 등몰로 배합하고, 그것을 상기 혼합 용매 중에서 중합반응시켜서 얻어지는 용액도 바람직하게 사용된다. 또한, 양용매 중에서만 중합반응해서 용액을 얻은 후, 이것에 빈용매를 첨가하는 방법이나, 빈용매 중에서만 중합반응해서 현탁액을 얻은 후, 이것에 양용매를 첨가하는 방법으로 폴리아미드이미드 용액으로 이루어진 이미드계 도포액을 얻을 수도 있다.
- [0055] 트리멜리트산 무수물로서는 그 일부가 피로멜리트산 무수물, 벤조페논테트라카르복실산 무수물, 또는 비페닐테트라카르복실산 무수물로 치환된 것을 사용해도 좋다.
- [0056] 디이소시아네이트로서는, 예를 들면 m-페닐렌디이소시아네이트, p-페닐렌디이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르디이소시아네이트, 디페닐술폰-4,4'-디이소시아네이트, 디페닐-4,4'-디이소시아네이트, o-톨리딘디이소시아네이트, 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 2,6-톨릴렌디이소시아네이트, 크실릴렌디이소시아네이트, 나프탈렌디이소시아네이트가 사용된다. 이것들을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합해서 사용해도 좋다. 이것들 중에서도 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트가 바람직하다.
- [0057] 폴리아미드이미드 용액 중에 있어서의 폴리아미드이미드의 고형분 농도는 1~50질량%가 바람직하고, 10~30질량%가 보다 바람직하다.
- [0058] 폴리아미드이미드 용액의 30℃에 있어서의 점도는 1~150Pa·s가 바람직하고, 5~100Pa·s가 보다 바람직하다.
- [0059] 필요에 따라서, 이미드계 도포액에 각종 계면활성제나 유기 실란커플링제와 같은 공지의 첨가물을 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가해도 좋다. 또한, 필요에 따라서 이미드계 도포액에 이미드계 고분자 이외의 다른 폴리머를 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위에서 첨가해도 좋다.

- [0060] 이미드계 도포액을 전극 활물질층의 표면에 도포하고 100~150℃에서 건조 후, 필요에 따라 250~350℃에서 열처리를 행함으로써 기공률이 30~90체적%인 이미드 다공질층을 형성하는 것과, 전극 활물질층과 이 이미드 다공질층을 일체화하는 것을 동시에 행할 수 있다. 이때, 이미드계 도포액 중의 용매(양용매 및 빈용매)의 종류나 배합량을 선택함으로써 기공률을 30~90체적%로 조정할 수 있다. 또한, 건조 조건을 선택함으로써도 기공률을 조정할 수 있다.
- [0061] 필요에 따라서, 얻어진 이미드 다공질층의 표면에 샌드 블래스트 처리나 스크래치 블래스트 처리 등의 물리적인 연마 처리, 또는 화학적인 에칭 처리를 행하는 것이 바람직하다. 이것에 의해, 이미드 다공질층의 표면적이 커지고 또한 개공률도 상승하므로, 이미드 다공질층의 양호한 이온 투과성을 확보할 수 있다.
- [0062] 활물질 분산체나 이미드계 도포액을 도포할 때에는 롤투롤에 의해 연속적으로 도포하는 방법, 매엽으로 도포하는 방법을 채용할 수 있고, 어느 방법이어도 좋다. 도포 장치로서는 다이 코터, 다층 다이 코터, 그라비아 코터, 콤마 코터, 리버스 롤 코터, 닥터 블레이드 코터 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 이상에서 설명한 바와 같이, 본 발명의 전극을 간단한 프로세스로 용이하게 제조할 수 있다.
- [0064] 실시예
- [0065] 이하에, 실시예를 들어서 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0066] 하기 실시예 및 비교예에서 사용한, 집전체 상에 형성된 전극 활물질층(정극용 및 부극용)을 이하와 같이 해서 얻었다.
- [0067] (정극 활물질층)
- [0068] 정극 활물질인 LiFePO_4 입자(평균 입경 $0.5\mu\text{m}$) 86질량부와, 도전 조제의 카본 블랙(아세틸렌 블랙) 8질량부와, 바인더 수지인 폴리불화비닐리덴 6질량부를 용매로서의 N-메틸피롤리돈 중에 균일하게 분산시켜서 정극용 활물질 분산체를 얻었다. 이 분산체를 정극 집전체인 두께 $15\mu\text{m}$ 의 알루미늄박에 도포하고, 얻어진 도막을 130℃에서 10분 건조 후, 열 프레스하여 두께가 $50\mu\text{m}$ 인 정극 활물질층을 얻었다.
- [0069] (부극 활물질층)
- [0070] 부극 활물질인 규소 입자(평균 입경 $0.7\mu\text{m}$)와, 도전 조제의 흑연 입자(평균 입경 $0.7\mu\text{m}$)와, 바인더 수지인 폴리아믹산 용액(유니타카사 제, 상품명 「U 이미드 와니스 CR」, 고형분 농도 18질량%)을 N-메틸피롤리돈(NMP) 중에 균일하게 분산시켜서 고형분 농도 25질량%의 부극 활물질 분산체를 얻었다. 규소 입자, 흑연 입자, 폴리아믹산 용액의 질량 비율은 70:10:20이었다. 이 분산체를 부극 집전체인 두께 $18\mu\text{m}$ 의 동박에 도포하고, 얻어진 도막을 120℃에서 10분 건조하여 두께가 $40\mu\text{m}$ 인 부극 활물질층을 얻었다. 이 활물질층 중에는 NMP가 22질량% 잔존하고 있었다.
- [0071] 하기 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 전극의 특성 등은 이하의 방법으로 평가했다.
- [0072] (1) 이온 투과성
- [0073] 전극 표면에 에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트 및 디메틸카보네이트의 혼합 용매(체적비 1:1:1)로서 30℃로 설정된 것의 $5\mu\text{l}$ 를 적하하고, 이것이 완전히 침투하는 것을 육안으로 관측해서 그 침투 시간을 측정하고, 이 침투 시간에 의해 이온 투과성을 평가했다.
- [0074] (2) 접착성
- [0075] 전극 활물질층과 이미드 다공질층의 적층 일체화품으로부터 전극 활물질층을 180도 반대 방향으로 손으로 강제로 박리했다. 그 때에, 박리 후의 이미드 다공질층의 표면(전극 활물질과의 접착면)의 일부에 전극 활물질층의 단편이 부착되어 있는지의 여부로 접착성의 양부를 판정했다. 즉, 단편이 부착되어 있는 경우에는 전극 활물질층과 이미드 다공질층의 계면에서 박리는 일어나기 어렵고 응집 파괴되어 있으므로, 전극 활물질층과 이미드 다공질층의 접착성은 「양호」로 판정했다. 또한, 단편이 부착되어 있지 않은 경우에는 계면에서의 박리가 일어나고 있으므로, 접착성은 「불량」으로 판정했다.
- [0076] <실시예 1>
- [0077] 대략 등몰의 트리멜리트산 무수물(TMA)과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트(DMI)를, 양용매로서의 N-메틸피롤리

돈(NMP) 30질량부와 빈용매로서의 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 70질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아미드이미드 용액(P-1)을 얻었다. 이 용액을 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 23 μm 인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-1」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

	이미드계 도포액	전극	전극 특성		
			기공률 (체적%)	이온 투과성 (초)	접착성
실시예 1	P-1	C-1	67	78	양호
실시예 2	P-2	C-2	56	135	양호
실시예 3	P-3	C-3	45	215	양호
비교예 1	P-4	C-4	28	300이상	양호
비교예 2	P-5	C-5	1 이하	300이상	양호
비교예 3	P-6	C-6	65	59	불량
실시예 4	P-7	A-1	80	46	양호
실시예 5	P-8	A-2	57	121	양호
실시예 6	P-9	A-3	61	65	양호
비교예 4	P-10	A-4	16	300이상	양호
비교예 5	P-11	A-5	1 이하	300이상	양호
비교예 6	P-12	A-6	65	54	불량
비교예 7	P-13	A-7	1 이하	300이상	양호

[0078]

[0079]

정극 「C-1」의 단면의 SEM상을 도 1~2에 나타낸다. 도 1에는 상하로 3층이 나타나어져 있다. 그 최하층은 정극 집전체, 중간층은 정극 활물질층, 최상층은 이미드 다공질층이다. 도 2에는 정극 활물질층과 이미드 다공질층의 계면 및 그 근방이 나타나어져 있다. 이들 도면으로부터, 이미드 다공질층의 평균 구멍 지름이 3 μm 정도인 것을 알 수 있다.

[0080]

정극 「C-1」의 활물질층을 180도 반대 방향으로 손으로 강제적으로 박리했을 때의, 활물질층에 접하고 있던 측의 이미드 다공질층 표면의 SEM상을 도 3~5에 나타낸다. 도 3으로부터, 박리 후에 활물질층이 거의 박리되어 있는 부분과 활물질층의 단편이 남아있는 부분이 공존하고 있는 것을 알 수 있다. 도 4에는 도 3에 있어서의 숫자 「1」의 부분(활물질층이 거의 박리되어 있는 개소)의 확대 SEM상을 나타낸다. 이 SEM상으로부터, 계면의 이미드 다공질층 표면에는 기공이 다수 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 도 5에는 도 3에 있어서의 숫자 「2」의 부분(활물질층의 단편이 남아있는 개소)의 확대 SEM상을 나타낸다. 이 SEM상으로부터, 계면의 활물질층에는 기공이 다수 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 도 4 및 도 5에서 나타난 계면에 존재하고 있는 기공이, 이 정극 「C-1」의 양호한 이온 투과성에 기여하고 있는 것으로 생각된다.

[0081]

<실시예 2>

[0082]

대략 등몰의 트리멜리트산 무수물과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를, NMP 25질량부와 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 75질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 10질량%인 균일한 폴리아미드이미드 용액(P-2)을 얻었다. 이 용액을 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 20 μm 인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-2」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0083]

<실시예 3>

[0084]

대략 등몰의 트리멜리트산 무수물과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를, NMP 35질량부와 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 65질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 17질량%인 균일한 폴리아미드이미드 용액(P-3)을 얻었다. 이 용액을 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 25 μm 인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-3」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0085]

<비교예 1>

[0086]

대략 등몰의 트리멜리트산 무수물과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를, NMP 65질량부와 테트라에틸렌글리콜디

메틸에테르 35질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 17질량%인 균일한 폴리아미드이미드 용액(P-4)을 얻었다. 이 용액을 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 25 μ m인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-4」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<비교예 2>

대략 등몰의 트리멜리트산 무수물과 4,4'-디페닐메탄디이소시아네이트를, NMP 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 19질량%인 균일한 폴리아미드이미드 용액(P-5)을 얻었다. 이 용액을 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 25 μ m인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-5」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<비교예 3>

비교예 2에서 얻은 폴리아미드이미드 용액(P-5) 중에 평균 입경 0.5 μ m의 알루미늄 입자를 균일하게 혼합 분산시켜, 고형분 농도 25질량%의 알루미늄 필러 분산체(P-6)를 얻었다. 폴리아미드이미드와 알루미늄 입자의 질량 비율은 5:95(폴리아미드이미드:알루미늄 입자)로 했다. 이 분산체를 상술의 정극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조함으로써 두께가 25 μ m인 이미드 다공질층이 정극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(정극) 「C-6」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 4>

대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물(BPDA)과 4,4'-옥시디아닐린(ODA)을, 양용매로서의 N,N-디메틸아세트아미드(DMAc) 20질량부와 빈용매로서의 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르 80질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-7)을 얻었다. 이 용액을 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리아미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 23 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-1」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

이어서, 이 부극 「A-1」의 전지 특성을 평가했다. 상세하게는 이 부극을 직경 14mm의 원형으로 편칭하고, 그 이미드 다공질면측에 폴리프로필렌제 다공막으로 이루어진 세퍼레이터와 리튬박을 순차적으로 적층하고, 이것을 스테인리스제의 코인형 외장 용기 중에 수납했다. 이 외장 용기 중에 전해액(용매: 에틸렌카보네이트와 에틸메틸카보네이트와 디메틸카보네이트를 체적비로 1:1:1의 비율로 혼합시킨 혼합 용매, 전해질: 1M LiPF₆)을 주입하고, 외장 용기에 폴리프로필렌제 패킹을 통해서 두께 0.2mm의 스테인리스제 캡을 씌워서 고정하고, 전지캔을 밀봉하여 직경 20mm, 두께 약 3.2mm의 방전 용량 및 사이클 특성의 평가용 셀을 얻었다. 얻어진 셀을 이용하여 30℃에서 0.05C의 정전류로 2V까지 충전하고, 0.05C의 정전류로 0.02V까지 방전시키는 충방전 사이클을 행하였다. 그 결과, 부극 「A-1」의 초기 방전 용량은 2200[mAh/g-활물질층], 10사이클 후의 방전 용량은 2050[mAh/g-활물질층]이 되고, 높은 초기 방전 용량과 양호한 사이클 특성이 확인되었다.

<실시예 5>

대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을, DMAc 30질량부와 트리에틸렌글리콜디메틸에테르 70질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-8)을 얻었다. 이 용액을 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리아미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 23 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-2」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<실시예 6>

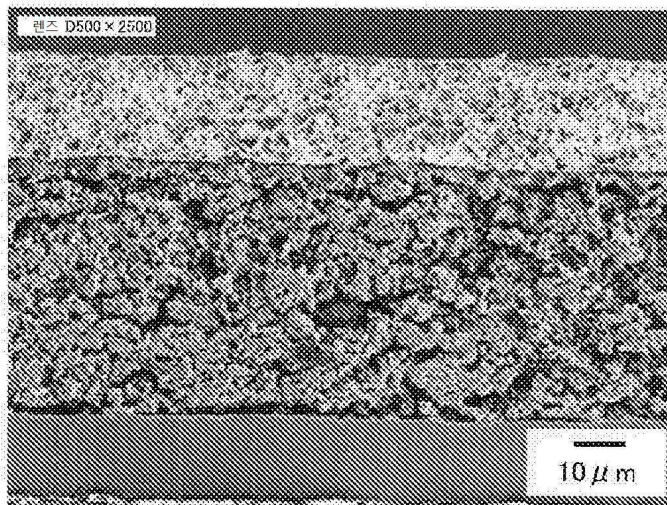
피로멜리트산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을 반응시켜서 얻어지는 폴리아믹산을 함유한 시판의 다공질막 형성용 폴리아미드 전구체 와니스(유니퍼까사 제 「U 이미드 와니스 BP」: P-9)를 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리아미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 25 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-3」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

<비교예 4>

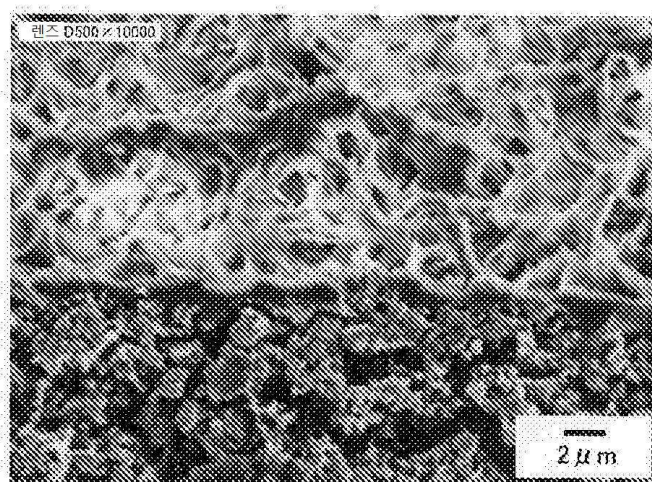
- [0099] 대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을, DMAc 70질량부와 테트라에틸렌 글리콜디메틸에테르 30질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-10)을 얻었다. 이 용액을 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 20 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-4」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0100] <비교예 5>
- [0101] 대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을 DMAc 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-11)을 얻었다. 이 용액을 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 18 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-5」를 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0102] <비교예 6>
- [0103] 비교예 4에서 얻어진 폴리아믹산 용액(P-10) 중에 평균 입경 0.5 μ m의 알루미나 입자를 균일하게 혼합 분산시켜서 고형분 농도 25질량%의 알루미나 필러 분산체 (P-12)를 얻었다. 폴리아미드이미드와 알루미나 입자의 질량 비율은 5:95(폴리아미드이미드:알루미나 입자)로 했다. 이 분산체를 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하여 130℃에서 10분 건조하고, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환하여 두께가 25 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-6」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0104] <비교예 7>
- [0105] 대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을, NMP 30질량부와 γ -부티로락톤 70질량부의 혼합 용매 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-13)을 얻었다. 이 용액을 상술의 부극 활물질층의 외표면에 도포하고 130℃에서 10분 건조 후, 300℃에서 120분 열처리해서 폴리아믹산을 폴리이미드로 전환 후, 표면을 연마 처리함으로써 두께가 20 μ m인 이미드 다공질층이 부극 활물질층의 외표면에 적층 일체화된 전극(부극) 「A-7」을 얻었다. 얻어진 전극의 평가 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0106] <비교예 8>
- [0107] 대략 등몰의 3,3',4,4'-비페닐테트라카르복실산 2무수물과 4,4'-옥시디아닐린을 디에틸렌글리콜디메틸에테르 중에서 반응시켜서 고형분 농도가 15질량%인 균일한 폴리아믹산 용액(P-14)을 얻으려고 했다. 그러나, 균일한 용액을 얻을 수는 없었다.
- [0108] 이상, 실시예, 비교예에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극은 이미드계 고분자에 대한 양용매로서 아미드계 용매, 빈용매로서 아미드계 용매보다 비점이 높은 에테르계 용매를 사용한 건식 상분리법을 이용하므로, 양호한 이온 투과성을 확보할 수 있다. 또한, 본 발명의 리튬 2차 전지용 전극은 이온 투과성 다공질막의 기공을 형성하기 위해서 알루미나, 이산화규소 입자 등의 미립자를 대량으로 배합할 필요가 없으므로, 이온 투과성 다공질층과 활물질층의 양호한 접착성을 확보할 수 있다. 따라서, 안전성이 뛰어나고, 또한 높은 방전 용량과 양호한 사이클 특성을 갖는 리튬 2차 전지용 전극으로서 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면 환경 적합성이 높고, 간단한 프로세스로 용이하게 전극을 제조할 수 있다.

도면

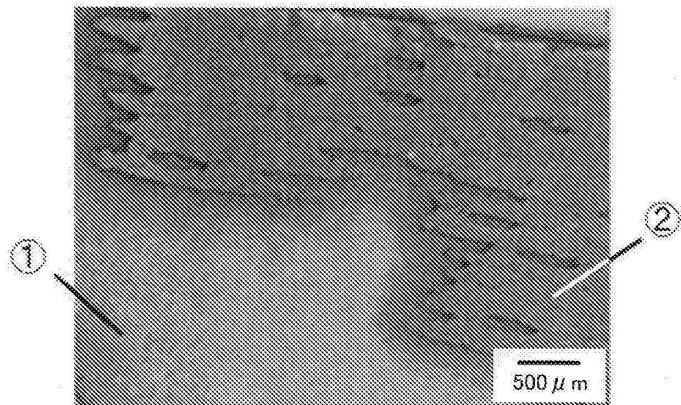
도면1



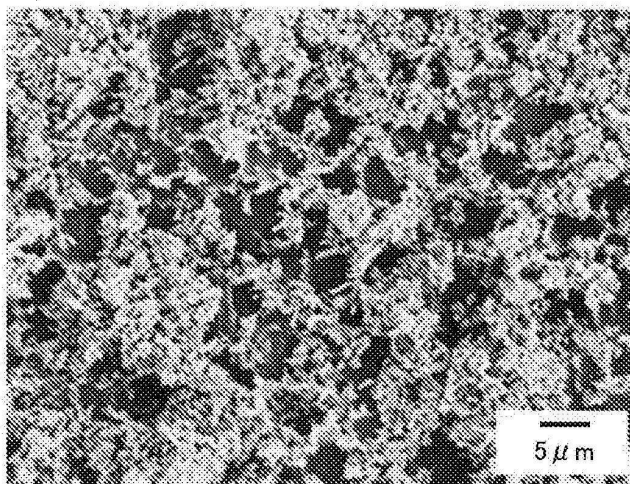
도면2



도면3



도면4



도면5

