

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵

C08K 3/04

C08L 77/00

C08L 75/04

(45) 공고일자 1990년02월26일

(11) 공고번호 90-001084

(21) 출원번호

특 1985-0001473

(65) 공개번호

특 1985-0006691

(22) 출원일자

1985년03월07일

(43) 공개일자

1985년10월16일

(30) 우선권주장

41890 1984년03월07일 일본(JP)

97423 1984년05월17일 일본(JP)

(71) 출원인

미쓰이도오아쓰가가꾸 가부시끼가이사 오꾸 미쓰오

일본국 도오교도 지요다꾸 가스미가세끼 3쵸메 2방 5고

(72) 발명자

야마모토 다까가즈

일본국 가나가와쿄 요꼬하마시 미도리꾸 에다쵸 3376-4
야마모토 사다아끼일본국 가나가와쿄 요꼬하마시 도쓰까꾸 나까노쵸 1071-2
고바야시 사다오일본국 가나가와쿄 요꼬하마시 도쓰까꾸 이이지마쵸 2741-25
스가와 히로시

일본국 가나가와쿄 도쓰까꾸 나가노쵸 1071-2

(74) 대리인

이준구, 백락신

심사관 : 정순성 (책자공보 제1770호)(54) 요오드-함유 전도성 수지 조성물**요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

요오드-함유 전도성 수지 조성물

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 8도는 본 발명의 전도성 수지 조성물의 특성을 나타낸 그라프임.

제9도는 본 발명에 따른 전도성 수지 조성물을 제조하는데 적당한 장치의 단면도임.

* 도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

1 : 입구

2 : 틸기 뱀브

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 요오드, 요오드와 착부가물을 형성할 수 있는 중합체 및 탄소로 구성된 요오드-함유 전도성 수지 조성물에 관한 것이다.

요오드는 쉽게 음이온으로 되는 물질이다. 그러므로 요오드는 양극의 활성 물질로서 적절히 사용되는 물질 중 하나이다. 요오드는 각종 유기 화합물과 전하 전달 착화물(charge transfer complex)을 형성하는 것으로 알려져 있다. 요오드의 전하 전달 착화물은 요오드(수용체) 및 각종 전자 공여 유기 화합물(유기 공여 성분)로 구성되어 있다. 공지된 전자 공여화합물은 헤테로환 화합물(예, 페노티아진 및 카바졸), 다방향족 화합물(예, 피렌 및 페릴렌)과 유기 중합체(예, 폴리-2-비닐피리дин, 폴리에틸렌, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌, 폴리티에닐렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리비닐알콜, 폴

리프로필렌 및 폴리스티렌)이 있다.

본 발명자들은 요소/포름알데히드 수지, 폴리우레탄, 폴리아크릴로니트릴, 폴리아미드, 폴리(메트)아크릴아미드 및 폴리에테르와 같은 유기 중합체는 유기 전자 공여 성분으로서도 유용하다는 것을 발견하였다.

모든 경우에, 이들 전하 전달 착화물의 전도성은 기준의 출발 단원소 물질과 비교할 때 크게 상승되었다.

이들 착화물 중에서, 폴리-2-비닐피리딘/요오드 착화물은 리튬 전지의 양극 물질로서 이미 사용되고 있다. 한편, 최근에는 전도성 화합물로서 폴리아세틸렌, 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리-p-페닐렌 및 폴리티에닐렌 같은 화합물에 대한 폭넓은 연구 개발이 실시되고 있다. 상기 화합물에 요오드를 혼입 함으로써 이들 화합물의 전도성을 증가시키는 것이 공지되어 있다. 그러나 산소에 의해 쉽게 산화되는 이들 화합물들은 안정하지 못하며 그의 가공성이 불량한 등의 결점이 많다.

요오드 전하 전달 착화물(이하 "요오드 착화물" 또는 간단히 "착부가물"이라 칭한다)은 그 자체로는 절연체인 폴리아미드, 폴리비닐알콜과 같은 중합체의 전도성을 크게 개선한다. 그러나, 이들 요오드 착화물이 전도체로서 사용될 때 다음 문제들이 발생한다. 먼저, 요오드 착화물 또는 착부가물의 전도성은 함유된 요오드의 양에 의존하며, 특히 요오드의 함량이 작은 범위에서 커다란 변동을 나타내므로 결과적으로 전도성을 제어하기가 매우 어렵다. 둘째, 높은 전도도를 가지는 요오드 착화물을 수득하기 위해 예를 들면 70 내지 80중량% 정도의 상당히 많은 양의 요오드를 중합체에 혼합시켜야 한다. 이와 같이 고농도로 요오드를 혼합하는 것은 쉬운일이 아니다. 더우기 요오드 함량에 따라 전도성이 크게 변하는 착부가물을 요오드 함량의 변화가 그 사용시에 불가피하게 일어나는 곳에 적용시키는 것은 적당치 못하다. 예를 들면, 착부가물이 양극 물질로서 사용되는 경우를 생각할 때, 요오드는 방전시 착부가물로부터 분리되기 때문에 양극 물질은 점차적으로 그의 전도성을 잃게 된다. 결국, 방전시 양극 물질의 저항이 크게 증가하고 이로 인해 전지의 기전력을 크게 감소된다.

한편, 이 전하 전달 착화물로 구성된 양극 물질이 2차 전지에 사용될 때, 대부분의 요오드는 방전 결과로 양극 물질로부터 분리된다. 그러므로, 양극물질은 절연체가 된다. 전지의 재충전이 불가능하므로 2차 전지의 경우에 이것은 결정적인 결함이 된다. 요오드 착화물에 사용되는 중합체가 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐알콜, 폴리에테르 및 폴리-2-비닐피리딘과 같은 본질적으로 절연체인 중합체중 하나인 경우에 이것은 불가피하게 일어나는 문제이다.

전하 전달 착화물의 상기 단점들을 해결하기 위해 광범위하게 연구한 결과 상기 단점들은 이 착화물에 탄소를 혼합함으로써 해결될 수 있다는 것을 발견하였다. 본 발명은 이와 같이 완성되었다.

본 발명에서는 요오드 및 요오드와 착부가물을 형성할 수 있는 중합체의 착부가물 및/또는 상기 중합체에 요오드를 분산하여 얻어진 혼합물에 탄소를 분산시킴으로써 얻어지는 요오드-함유 전도성 수지 조성물을 제공한다.

본 발명의 전도성 수지 조성물을 제조하는데 사용되는, 요요드와 착부가물을 형성할 수 있는 중합체로서 바람직한 것은 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴아미드, 요소-포름알데히드수지, 폴리비닐알콜, 폴리비닐 아세테이트 및 지방족 폴리아미드(예, 나일론-6, 나일론-6,6, 나일론-12, 나일론-6,9 및 나일론-6,10)뿐만 아니라 케블라(kevlar, E. Idu Pont de Nemours and Co.의 제품)와 같이 전체적으로 방향족인 폴리아미드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 멜라민수지, 폴리에테르, 폴리아크릴로니트릴, 바렉스(Barex : The Standard Oil Co. (Ohio)의 제품)수지, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라메틸렌 에테르, 폴리비닐피롤리돈, 폴리-4-비닐피리딘, 폴리-2-비닐피리딘 및 폴리-N-비닐카바졸이 있다. 또한, 상기 공지의 중합체를 사용할 수 있음을 말할 나위 없다. 이들은 2 또는 그 이상의 혼합물로 사용되거나 이들 중합체의 공중합체를 사용할 수도 있다.

본 발명의 전도성 수지 조성물을 제조하기 위한 일반적인 방법이 하기에서 설명된다.

양호한 방법중 하나는 다음 방법으로 실시된다.

먼저, 요오드를 가하기 전에, 요오드와 착부가물을 형성할 수 있는 중합체에 탄소를 가하고 분사시켜 미리 중합체/탄소혼합물을 형성한다. 이는 소정량의 중합체를 용매에 용해시킨 후, 탄소를 혼합한 다음 슬러리로될 때 까지 그 혼합물을 환전 혼합한 후 용매를 제거하는 방법이거나, 또는 용매를 사용하지 않고 탄소를 중합체에 직접 혼합 및 분산시키는 방법에 의하여 실시된다. 이어서 이렇게 얻어진 중합체/탄소 혼합물에 요오드를 가하여 중합체와 착부가물을 형성하거나 또는 요오드가 중합체에 분산된 혼합물을 형성한다. 본 발명의 수지 조성물에 사용되는 요오드는 그대로 또는 필요에 따라서는 정제후에 사용될 수 있는 고체 또는 플레이크 형태의 일반적인 요오드일 수 있다. 요오드를 혼합물에 가하는데 있어 어떠한 방법도, 이용할 수 있지만, 바람직한 것은 다음과 같은 방법이다 : (i) 요오드 증기를 중합체/탄소 혼합물을 함유하는 밀폐용기에 도입하여 그들 상호 간에 접촉을 유발시킴으로써 그 혼합물에 요오드를 첨가 및 흡착시키는 것으로 구성된 방법 ; (ii) 벤젠 또는 아세톤의 요오드-함유 용액에 중합체/탄소 혼합물을 침지시킴으로써 액상으로 상기 혼합물에 요오드를 첨가 및 흡착시키는 방법 ; (iii) 요오드를 중합체/탄소 혼합물에 직접 기계적으로 혼연 하는 방법 ; 및 (iv) 밀폐 용기에서 중합체/탄소 혼합물을 가열하여 용융상태로 만든 다음 요오드를 혼합 및 분산시키는 방법.

상기 방법들은 먼저 중합체/탄소 혼합물을 형성한 다음 요오드를 가하는 방법에 의해 전도성 조성물을 형성하는 방법들이다. 물론, 또 다른 방법, 즉 탄소 및 요오드를 소정량의 중합체에 가함과 동시에 그 성분들을 밀폐 용기에서 분산된 상태, 바람직하게는 용융 상태로 혼합하므로써 단일 단계로 전도성 조성물을 제조하는 방법을 이용할 수 있다. 혼합 시킬 물질을 가하는 순서에 대해서는 특별한 제한이 없다. 간단히 말해서 탄소가 실질적으로 중합체와 요오드의 착부가물 및/또는 요오드-분산 혼합물에 분산된 조성물을 제조할 수 있는 한 그러한 제한이 가해지지 않는다.

요오드는 중합체와 요오드의 전체 중량을 기준으로 1 내지 95중량%(바람직하게는 10 내지 90중량%)

의 양으로 수지조성물에 함유된다.

상기한 바와 같은 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물을 제조하기 위한 여러 방법 중 어느 하나를 이용할 수 있을지라도, 의도하는 수지 조성물의 조성비에 따라 특정 방법을 선택하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 요오드 함량이 약 50중량% 이하인 조성물을 제조하는데 있어, 의도한 생성물은 요오드 함유 용액에 중합체/탄소 혼합물을 침지시켜 혼합물을 요오드를 첨가 및 흡착시키는 방법이나 또는 요오드를 혼합물에 직접 기계적으로 혼연하는 방법에 의해 쉽게 얻어질 수 있다. 그러나, 수지 조성물이 예를 들면 60중량% 이상으로 특히 높은 요오드 함량을 가질 필요가 있을 때, 이들 방법에 의해 조성물을 제조하기가 어려웠다. 그러므로, 60중량%를 초과하는 높은 요오드 함량의 수지 조성물을 얻을 필요가 있을 때, 바람직한 방법은 중합체/탄소 혼합물을 밀폐 용기에서 가열하여 용융 상태로 만든 다음, 여기에 요오드를 혼합 및 분산 시키는 방법이나, 또는 요오드, 중합체 및 탄소를 밀폐 용기에 동시에 넣은 다음 그 혼합물을 가열 용융시키는 방법이다.

이와 같은 가열 용융 방법에 이용될 때, 반응을 촉진시키기 위해서는 실질적으로 요오드 증기의 대기 중에서 가열용융 조작을 실시하는 것이 바람직하다. 이러한 조작을 실시하는데 각종 방법이 이용될 수 있지만, 가장 간단한 방법은 용기에, 요오드, 중합체 및 탄소를 도입한 다음 용기를 완전 진공으로 만든 후, 감압하에서 함유물을 가열-처리하는 것이다. 진공도는 0.1 내지 30torrs, 바람직하게는 0.5 내지 10torrs이며, 가장 바람직하게는 1 내지 약 5torrs이면 충분하다. 열처리가 감압하에서 실시될 때, 요오드 증기가 발생하여 그의 분압에 상응하는 용기의 공간을 채움으로써 용융처리가 실질적으로 요오드 증기의 대기중에서 실시된다. 물론 용기를 간단히 가열할 수 있을 뿐만 아니라 요오드 증기를 용기에 도입할 수도 있다.

본 발명을 실시하기에 더 양호한 형태로서는 다음 방법이 이용될 수 있다. 성분들을 완전 도입한 후, 반응기 내의 공기(특히 산소)를 질소로 퍼어지 한다. 이어서, 반응기의 내부를 약 -60°C까지 냉각한 후, 감압하에서 반응기의 내부를 진공화시켜 질소를 제거한다. 반응기를 실온으로 한 다음, 상기한 바와 같이 가열 용융조작을 실시한다. 요오드 증기가 유효하게 발생되고 계중에서 적어도 용융액상을 형성할 수 있는 범위의 열온도를 이용할 수 있다. 그러므로 요오드의 융점 이상이면 가능하다. 그러나, 온도는 상기 온도보다 더 낮을 수도 있다. 즉, 중합체를 용해하는 온도일 때 온도일 때 중합체의 연화점이나 융점 이상의 온도도 이용할 수 있다. 사실상 대부분의 경우에 요오드 및 중합체 모두의 융점이하에서 가열할 때 용융 액상이 형성된다. 그 이유는 착화물이 요오드와 중합체가 접촉하는 부분에서 요오드와 중합체 사이에 국부적으로 형성되고, 상기 요오드 착화물의 융점이 요오드 및 중합체의 융점보다 낮기 때문이다. 통상적으로 가열온도가 100 내지 180°C이면 충분하다.

용융 액상이 일단 형성되면 액상에 남아 있는 고체상이 분산되고, 착화물-형성 반응이 가속화될 뿐만 아니라 이와 함께 반응에 참여하지 않았던 요오드, 중합체의 잔여분 및 탄소가 완전히 분산되어, 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물을 형성한다.

가열 용융 처리하는데 있어, 가열 용융과 함께 탄소의 구조를 파괴하지 않을 정도로 기계적으로 교반하는 것이 바람직하다.

그러므로, 상기한 바와 같이 용융 상태로 혼합 및 분산하는 방법을 사용하여 60중량% 이상, 나아가 70중량%, 더 나아가 80중량% 이상, 및 때로는 90중량% 이상의 높은 함량의 요오드를 갖는 전도성 수지 조성물을 양호한 효율로 쉽게 제조할 수 있다.

본 발명의 수지 조성물에 첨가할 탄소에는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 흑연 및 케젠플랙(Ketjen Black; AKZO Chemie의 제품)이 있다. 바람직하게 사용되는 것은 분말, 플레이크 및 단섬유와 같이 쉽게 분산될 수 있는 형태의 것들이다. 사용되는 탄소의 양은 그 형태에 따라 달라질지라도 통상적으로 중합체 및 탄소의 전체중량을 기준으로 0.5 내지 60중량%를 사용하는 것이 바람직하다. 예를 들면, 케젠플랙의 경우 0.5 내지 50중량%이고, 미분화된 흑연의 경우 0.5 내지 40중량%이다. 만일 첨가량이 상기 범위의 한한치보다 적으면 첨가효과는 감소하고, 특히 요오드 함량이 적은 범위에서는 전도도가 갑자기 떨어진다. 한편, 상기 범위를 초월해서 탄소를 사용하면 실질적인 첨가 효과의 개선이 더 이상 일어나지 못할 뿐 아니라 조성물의 성형성도 나빠진다. 예를 들면, 케젠플랙의 경우에 5 내지 40중량%, 특히 10 내지 30중량%를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 수지 조성물은 특히 저렴한 비용으로 대량 생산될 수 있으며, 우수한 가공성을 갖는 다목적 수지에 편리하게 이용되는 것으로 밝혀졌다. 본 발명이 폴리아크릴로니트릴, 폴리에테르, 폴리비닐알콜, 폴리아미드 및 폴리우레탄 같은 중합체의 요오드 전하 전달 착화물에 이용될 때 가장 효과적인 것으로 밝혀졌다.

필름, 시이트, 튜브, 파이프 등과 같이 원하는 형태의 성형 물질이 압출, 사출, 압착, 송풍 및 전이 성형 및 카렌디링 기법과 같은 공자의 수지 성형법을 이용함으로써 본 발명의 수지 조성물로부터 얻어질 수 있다. 또한, 적당한 용매에 본 발명의 수지 조성물을 용해한 후, 생성된 용액을 전도성 표면 피복물질로 사용함으로써 전도성 피복물을 제조할 수 있다. 또한, 전도성 피복물은 펠릿화되어 기타 수지에 전도성을 부여하기 위한 첨가제로서 사용될 수 있다.

본 발명의 전도성 수지 조성물에서 중합체중 요오드의 대부분은 착부가물을 형성한다. 그러나 모든 요오드가 착부가물로서 존재하는 것은 아니다. 요오드의 모두 또는 일부가 유리 형태로 중합체에 단순히 분산될 수 있다. 간단히 말해서 요오드가 실질적으로 중합체에 포함될 필요가 있다.

본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물의 경우에 그 전도도는 요오드가 분리될 때 일지라도 감소되지 않는다. 예를 들면, 이 조성물이 전지의 양극 물질로서 사용될 때 전지의 기전력은 전지의 방전이 진행할 때 일지라도 일정하게 유지된다.

본 발명의 조성물은 다음 방법으로 전지의 양극 물질로서 사용될 수 있다. 양극으로서 적당한 형태로 성형된 조성물을 사용하고 음극으로서 리튬, 알루미늄, 마그네슘, 아연 또는 카드뮴 같은 금속을

사용할 때, 이온 전도체를 전극들 사이에 위치시킴으로써 전극들을 접촉시킨다.

본 발명의 조성물이 수용액을 포함하는 습식 전지에 이용될 때, 본 조성물로된 양극과 음극 사이의 접촉은 액체 형태로의 전해질 매체를 통해 일어날 수 있다. 이 경우에, 방전에 의해 형성된 전해질 외에, 염화 암모늄, 염화나트륨, 염화아연, 브롬화나트륨, 브롬화칼륨, 요오드화 리튬 및 요오드화 아연 등과 같은 전해액은 보조 전해질로서 사용될 수도 있다. 더우기, 자체 방전을 방지하기 위해서 2개의 활성 물질사이에 다공성 분리기를 삽입 하는 것이 편리하다.

한편, 본 발명의 조성물이 습식 비수용액 전지, 예를 들면 음극으로서 리튬 또는 나트륨을 사용하는 전지에 사용될 때, 프로필렌 카르보네이트 또는 감마-부틸 락톤 같은 활성이 작은 용매가 바람직하게 사용된다. 짧은 유리 섬유의 매트 같이 액체 보유 용량이 큰 다공성 물질로된 지지체막(supporting membrane)은 상기 용매로된 용액에 요오드화 금속으로 험침시킨 후 편리하게 사용된다. 이 방법에서 전해질로 험침된 다공성 물질을 본 발명의 조성물로부터 제조된 양극과 음극 사이에 위치시킴으로써 전지를 조립하는데 사용될 수 있다.

더우기, 본 발명의 조성물을 고체 전해전지에 이용함에 있어, 고체 전해질 필름의 중간체를 통해 양극과 음극 금속이 접촉될 수 있다.

[본 발명을 실시하기 위한 가장 좋은 형태]

[실시예 1]

제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 평균 분자량 152,000을 갖는 분말상 폴리아크릴로니트릴 32g, 케첸 블랙 KB-EC(AKZO Chemie의 제품) 8g 및 미세화된 요오드 80g을 충전한다. 충전물을 교반하면서 통상의 대기압 및 155°C의 온도에서 직접 가열하였다. 용융배합 상태로 완전 분산시키기 위해서는 20시간이 필요하다.

생성된 요오드-함유 수지 조성물은 실온에서 $3 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 가지며, 조성물중 요오드 함량은 65중량%이다.

[실시예 2]

제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 평균분자량 152,000을 갖는 분말상 폴리아크릴로니트릴 32g, 케첸블랙 KB-EC 8g 및 미세화된 요오드 80g을 충전한다.

제9도에 나타낸 플라스크 내의 공기를 플라스크의 입구 1로부터 도입된 질소로 퍼어지한다. 반응기를 밀폐된 상태에서 드라이아이스-아세톤 용액에 침지시켜 약 -60°C로 냉각하였다. 탈기 밸브 2를 개방하여 가능한한 빨리 압력을 약 1 내지 5torrs로 떨어뜨린 후 탈기 밸브 2를 밀폐시킨다.

반응기의 온도를 실온으로 한 다음 오일 중탕에서 155°C까지 서서히 가열하였다. 중합체와 요오드가 착부가물을 형성하기 시작할 때 부분적으로 용융된 상태가 나타났다. 이점에서 교반을 시작하여 약 7시간 동안 150°C에서 계속 실시하였다. 반응 종료후 온도를 실온으로 하였다. 이와 같이 하여 반응기에서 흑색 요오드-함유 전도성 수지 조성물을 얻었다.

실온(25°C)에서 본 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 는 $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 이며, 조성물중 요오드 함량은 66중량%이다.

[실시예 3]

제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 분말상 나일론-6(Toray Industries, Inc. 제품) 12g, 케첸 블랙 KB-EC 2.4g 및 미세화된 요오드 120g을 충전한다.

실시예 2에서와 같이 예비처리한 후, 플라스크 반응기를 오일욕에 놓고, 교반하면서 120°C에서 5시간 동안 가열하여 흑색 조성물을 얻었다. 실온(25°C)에서 본 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 는 $2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 이고, 요오드 함량은 88중량%이다.

[실시예 4]

분말상 나일론-6 12g, 케첸 블랙 KB-EC 2.4g 및 미세화된 요오드 120g을 제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 넣고, 실시예 3에서와 같이 예비처리하였다. 플라스크 반응기를 120°C에서 가열하였다. 실시예 3에서는 교반하면서 가열하였으나, 본 실시예에서는 교반을 실시하지 않고, 요오드를 자연적으로 분산시켰다. 완전 용융-배합물을 얻기 위해서는 120°C에서 20시간 필요하였다.

실온(25°C)에서 생성된 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 는 $9 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 이고, 요오드의 함량은 88중량%이다.

[실시예 5]

분말상 폴리비닐 알콜(Kuraray Co., Ltd제품) 24g 케첸 블랙 KB-EC 2.4g 및 미세화된 요오드 100g을 제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 충전하고, 실시예 2에서처럼 예비 처리하였다. 플라스크 반응기를 오일욕에 넣고, 교반하면서 150°C에서 5시간 동안 가열하여 흑색 요오드-함유 전도성 수지 조성물을 얻었다.

본 조성물은 실온(25°C)에서 $9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 갖는 반면, 요오드함량은 약 78중량%이다.

[실시예 6]

제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 1.12의 감소 점도[T. Otsu등의 Makromol Chem., 71,

150(1964)에 따라 0.1%벤젠 용액으로 측정]를 갖는 분말상 폴리테트라 메틸렌 에테르 12g, 케첸 블랙 KB-EC 2.4g 및 미세화된 요오드 120g을 충전한다.

실시예 2에서와 같이 충전 물질을 예비 처리한 후, 플라스크 반응기를 오일욕에 놓고, 충전물을 교반하면서 115°C에서 5시간동안 가열하였다. 이와 같이 하여 실온에서 $4 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 갖는 흑색 조성물을 얻은 반면, 본 조성물중 요오드 함량은 89중량%이다.

[실시예 7]

평균분자량이 163,000인 분말상 비닐피롤리돈 12g, 케첸블랙 KB-EC 2.4g 및 미세화된 요오드 120g을 제9도에 나타낸 150ml의 4경 플라스크에 충전하고, 실시예 2에서와 같이 예비처리하였다. 플라스크 반응기를 오일욕에 놓은 후 충전 물질을 교반하면서 115°C에서 5시간 동안 가열하였다. 그 결과 실온에서 $1.5 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 갖는 흑색 조성물을 얻었다. 이 조성물중 요오드 함량은 88중량%이다.

[실시예 8]

분말상 나일론-6 12g을 포름산 용액에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2.4g을 가하고 잘분산시켰다. 이 용액을 유리판에 놓고 포름산을 자연증발에 의해 제거하여 필름을 얻었다. 이 필름을 요오드의 아세톤 용액에 침지함으로써 요오드를 함침시켰다. 그 결과 얻어진 조성물에 대한 실온에서의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 는 $5 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ 이고, 요오드 함량은 53중량%이다.

요오드 함량이 10중량%, 20중량% 및 30중량%인 나일론-6, 케첸 블랙 KB-EC 및 요오드의 복합 필름을 동일한 기법(함침법)에 의해 얻는다. 얻어진 필름의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 는 각각 $7.8 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$, $6.5 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 및 $6.2 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 이다.

[실시예 9]

평균 분자량이 152,000인 폴리아크릴로니트릴 8중량부를 디메틸포름아미드에 용해시킨 후, 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가한 다음 잘 분산시켰다. 디메틸포름아미드를 증발제거시켜 흑색 조성물을 얻었다. 이와 같이해서 얻어진 조성을 10부를 분쇄한 후 요오드 8 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 넣었다.

플라스크를 감압하에서 마개로 막은 후, 충전 물질을 교반하면서 140°C에서 훈합하였다.

이와 같이 요오드를 훈합 및 분산시켜 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 이들 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 제1도에 나타냈다.

비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B를 동일한 방법으로 측정하였다. 이 경우에 얻어진 결과를 제1도에 나타냈다.

[실시예 10]

폴리비닐알콜 7.2중량부와 CYMEL 303(Mitsui Toatsu Chemicals, Inc에 의해 제조된 폴리멜라민 수지의 상품명) 0.8중량부를 물에 용해시켰다. 생성된 용액에 케첸블랙 KB-EC 2중량부를 가하고 잘 분산시켰다. 물을 증발 제거하여 흑색 조성물을 얻었다. 이 조성물을 분쇄한 후, 요오드 8 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 마개를 막은 후 충전 물질을 교반하면서 140°C에서 용융 상태로 만들었다. 요오드를 이와 같이 훈합 및 분산시켜 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 이들 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 제2도에 나타냈다. 비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우엔 얻어진 결과를 제2도에 함께 나타냈다.

[실시예 11]

8중량부의 나일론-6을 포름산에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가하고 잘 분산 시켰다. 포름산을 증발제거하여 흑색 조성물을 얻었다. 본 조성물을 분쇄한 후, 요오드 8 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐 시킨 후, 충전물질을 교반하면서 115°C에서 용융상태로 만들었다. 요오드를 이와 같이 훈합 및 분산시켜 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 이들 조성물의 전도도 $\sigma(\text{S cm}^{-1})$ 를 제3도에 나타냈다.

비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제3도에 나타냈다.

[실시예 12]

평균 분자량이 152,000인 폴리메틸 메타크릴레이트 8중량부를 에틸아세테이트에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가하고 잘 분산시켰다. 에틸아세테이트를 증발제거시켜 흑색 조성물을 얻었다. 본 조성물을 분쇄한 후 요오드 8 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐시켰다. 충전물질을 교반하면서 115°C에서 용융상태로 만들어 요오드를 분산시킨다. 그 결과 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성

을 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 조성물 A의 전도도 σ ($S \text{ cm}^{-1}$)를 제4도에 나타냈다.

비교를 위해 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제4도에 함께 나타냈다.

[실시예 13]

평균 분자량이 163,000인 폴리비닐 피롤리돈 8중량부를 테트라하이드로푸란에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가하고 잘 분산시켰다. 테트라하이드로푸란을 증발제거시켜 흑색 조성물을 얻었다. 본 조성물을 분쇄한 후, 요오드 2 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐한 후, 충전 물질을 교반하면서 115°C에서 용융상태로 만들어 요오드를 분산시킨다. 이와 같이 해서 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 조성물 A의 전도도 σ ($S \text{ cm}^{-1}$)를 제5도에 나타냈다.

비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제5도에 함께 나타냈다.

[실시예 14]

평균 분자량이 80,000인 폴리-2-비닐피리딘 8중량부를 테트라하이드로푸란에 용해시키고, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가하고 잘 분산시켰다. 테트라하이드로푸란을 증발 제거하여 흑색 조성물을 얻었다. 본 조성물을 분쇄한 후 요오드 1 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐시킨 후, 115°C에서 용융상태로 만들어 요오드를 분산시킨다. 그 결과 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 이들 조성물의 전도도 σ ($S \text{ cm}^{-1}$)를 제6도에 나타냈다.

비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제6도에 함께 나타냈다.

[실시예 15]

1.12의 감소 정도[T. Otsu등의 *Makromol Chem.*, 71, 150(1964)에 따라 0.1%벤젠 용액으로 측정]를 갖는 폴리테트라메틸렌 에테르 8중량부를 에틸 셀로솔브 아세테이트에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가한 다음 잘 분산시켰다. 에틸 셀로솔브 아세테이트를 증발 제거하여 흑색 조성물을 얻었다. 이 조성물을 분쇄한 후 요오드 1 내지 72부와 함께 150ml와 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐시킨 후, 충전물질을 교반하면서 115°C에서 용융 상태로 만들어 요오드를 분산시킨다. 그 결과 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 조성물 A의 전도도 σ ($S \text{ cm}^{-1}$)를 제7도에 나타냈다. 비교를 위해, 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제7도에 함께 나타냈다.

[실시예 16]

톨릴렌 디이소시아네이트(TDI-80/20) 4.2중량부(Mitsui Nisso Urethane Co., Ltd제품)와 트리프로필렌글리콜 3.8중량부를 페놀에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 2중량부를 가하여 잘 분산시켰다. 페놀을 증발 제거하여 흑색 조성물을 얻었다. 이 조성물을 분쇄한 후, 요오드 8 내지 72중량부와 함께 150ml의 4경 플라스크에 각각 충전하였다. 플라스크를 감압하에서 밀폐시키고, 충전물질을 교반하면서 150°C에서 용융 상태로 만들어 요오드를 분산시키고 요오드 함량이 다른 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물 A를 얻었다.

실온(25°C)에서 조성물 A의 전도도 σ ($S \text{ cm}^{-1}$)를 제8도에 나타냈다. 비교를 위해 케첸 블랙을 가하지 않은 것을 제외하고는 동일한 방법으로 제조된 조성물 B의 경우에 얻어진 결과를 제8도에 나타냈다.

상기 나타낸 실시예로부터 분명히 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 요오드-함유 전도성 수지 조성물은 요오드 함유량의 변화에 의한 전도도의 변화가 거의 없는 고 전도도의 조성물을 특징으로 한다.

이러한 효과는 요오드의 함량이 적은 조성물의 경우에 특히 분명하게 나타난다. 그러므로, 본 발명의 조성물이 전지의 양극 물질 또는 전해 축전지에 이용될 때 매우 바람직한 특성을 갖는다.

한편, 탄소와 훈합되지 않은 수지 조성물의 경우, 요오드 함량이 높을 때 일지라도 전도도가 낮을 뿐만 아니라 요오드 함량이 낮아짐에 따라 전도도가 급격히 떨어진다. 그러므로 이러한 조성물을 전지의 양극 물질 및 축전지 또는 전해 축전지에 이용하기가 매우 어렵다는 것을 알 수 있다.

[실시예 17]

평균 분자량이 152,000인 폴리아크릴로니트릴 24g을 디메틸포름아미드에 용해시킨 후, 생성된 용액에 케첸 블랙 KB-EC 6g를 가한 다음 잘 분산시켰다. 디메틸포름아미드를 증발 제거시켜 흑색 조성물을 얻었다. 이 조성을 30g을 분쇄한 후, 요오드 30g과 함께 150ml의 4경 플라스크에 넣었다. 플라스크를 감압하에서 밀폐시킨 후, 충전 물질을 교반하면서 140°C에서 훈합상태로 만들어 요오드를 훈합 및 분산시키고 본 발명의 요오드-함유 수지 조성물을 얻었다.

그 결과 얻어진 조성물(600mg)을 직경이 4.5cm인 탄소 섬유 디스크(E-715, Kureha Chemical Industry Co., Ltd의 제품)상에 피복하였다. 이것을 양극으로서 사용하였다. 0.3mm두께의 사이트 아연(MITSUIMINING & SMELTING CO. LTD의 제품)을 음극으로서 사용하였다.

NH_4Cl 의 1을 11 수용액을 전해액으로서 사용하였다. 2개의 유리 섬유 필터 사이트를 전해액 2ml에 함침시킨 후, 분리기로서 양이온 교환막 CMV 막(Asahi Glass Co., Ltd의 제품)을 2개의 필터 사이트 사이에 삽입시켰다. 두개의 전극 사이에 상기 조립체를 위치시켜 전지를 만들었다.

25°C에서 질소 기류하에서 실험하였다. 방전시 초기 단락 회로 전류(initial short circuit current; I_{sc})를 측정한 결과, $76\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 밝혀졌다. 이때 개방회로 전압은 1.35볼트였다. 이 전지를 1mA의 고정 전류에서 방전시켰을 때 전압이 0.9볼트로 떨어지기전에 50시간 동안 방전을 수행할 수 있었다.

한편, 1싸이클이 2mA의 고정전류에서 1.35볼트 내지 0.9볼트로 15시간의 초기 방전 시간 및 2mA의 고정 전류에서 0.9볼트 내지 1.5볼트로 15시간의 초기 충전 시간으로 이루어진 충전-방전 시험을 실시했을 때, 적어도 300싸이클 동안 충전 및 방전을 수행할 수 있음을 발견하였다.

이 전지는 1차 전지뿐만 아니라 2차 전지로도 사용될 수 있음을 알 수 있다.

비교를 위해, 케瑱 블랙 KB-EC을 가하지 않은 양극 물질을 사용하는 것을 제외하고는 상기 기재한 바와 동일한 방법에 따라 전지를 제조하였다. 이 전지를 동일한 조건하에서 평가하였다. 방전시 이 전지의 초기 단락 회로 전류(I_{sc})를 측정한 결과, 초기 단락회로 전류는 $8\text{mA}/\text{cm}^2$ 이었고, 그때의 개방회로 전압은 1.35볼트였다. 충전-방전 시험도 행하였으나 충전시험은 하지 않았는데 그 이유는 충전이 실시되었을 때 전압이 갑자기 상승하기 때문이다.

[공업상 이용]

본 발명의 요오드-함유 수지 조성물은 전도도가 우수할 뿐만 아니라 요오드의 함유량 변화에 따라 전도도가 거의 변하지 않는다. 또한 본 발명의 조성물은 주로 플라스틱으로 구성되어 있기 때문에 성형성이 우수하다. 그러므로, 이 조성물은 양극물질, 전해촉전지, 전도성 필름, 전도성 플라스틱시이트, 전파 보호물질과 같이 여러분야에서 이용된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

요오드 및 요오드와 착부가물을 형성할 수 있는 중합체의 착부가물, 또는 요오드를 상기 중합체에 분산시켜 수득한 혼합물에 탄소를 분산 시킴으로써 수득한 요오드-함유 전도성 수지 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄소가 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 및 케瑱 블랙으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, 탄소가 분말, 플레이크 또는 단섬유와 같이 쉽게 분산될 수 있는 형태인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 4

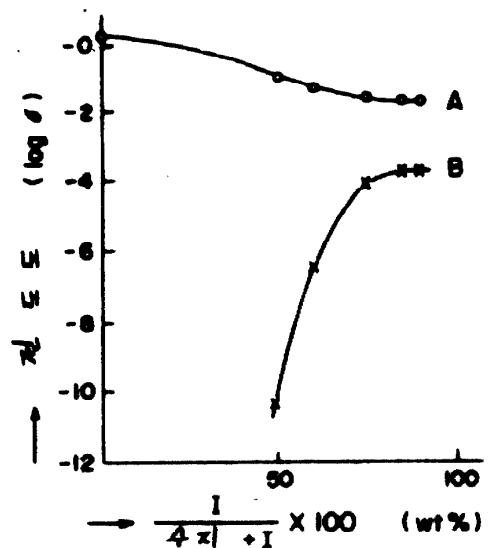
제3항에 있어서, 탄소가 중합체 및 탄소의 총 중량기준으로 0.5 내지 60중량%로 중합체에 혼합되는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 5

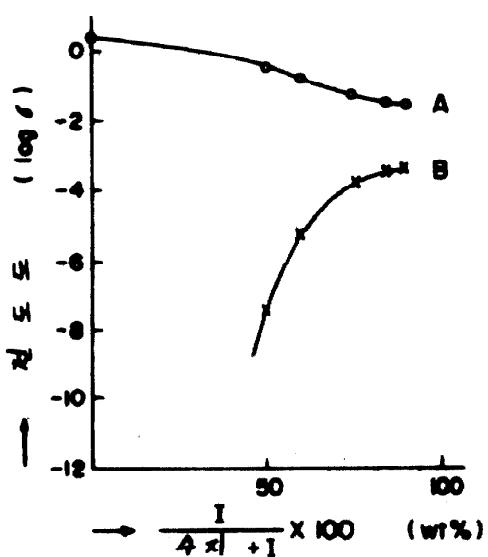
제1항에 있어서, 중합체가 폴리아미드, 폴리(메트)아크릴아미드, 폴리우레탄, 폴리비닐알콜 및 폴리에테르로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 조성물.

도면

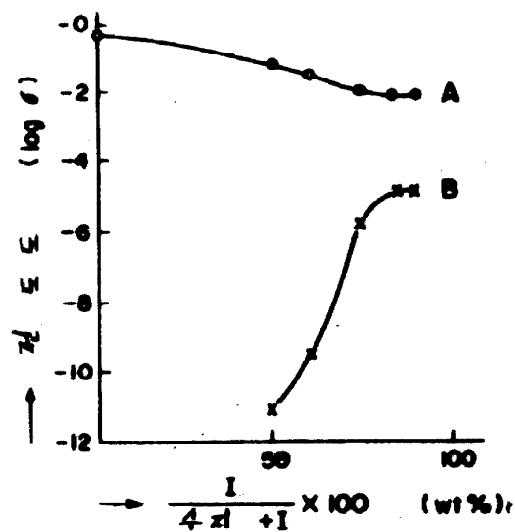
도면1



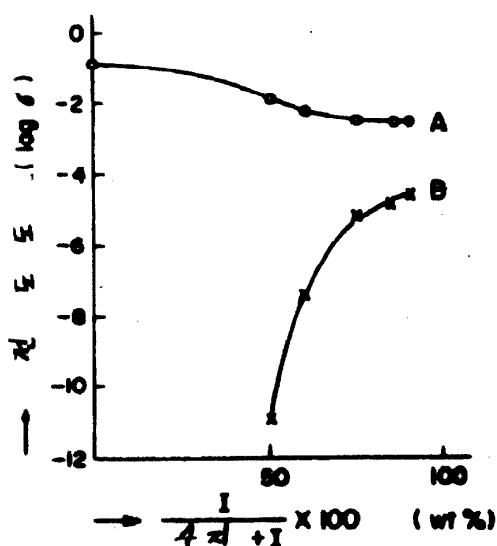
도면2



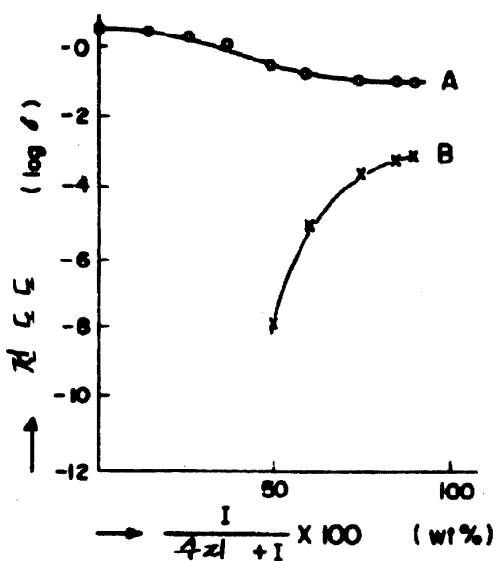
도면3



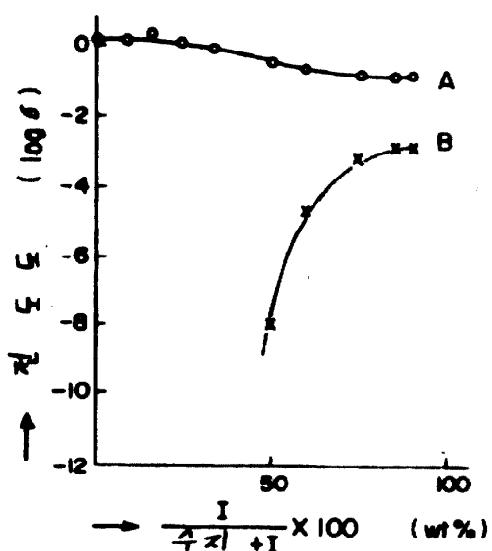
도면4



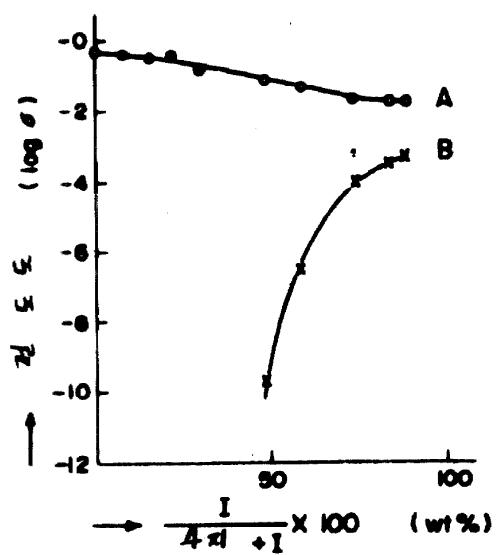
도면5



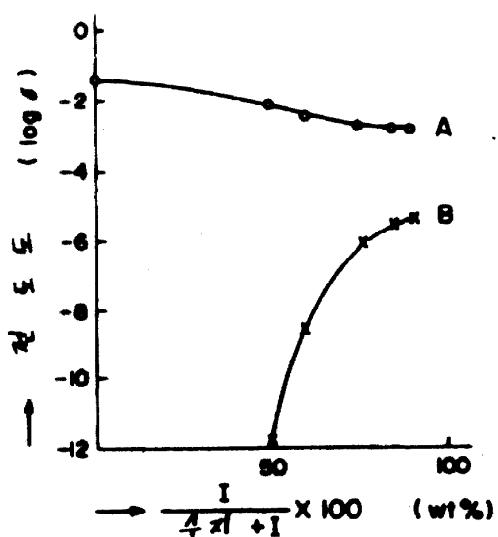
도면6



도면7



도면8



도면9

