



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0103940
(43) 공개일자 2022년07월25일

- | | |
|---|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>C08F 216/06</i> (2006.01)
 <i>C08F 220/06</i> (2006.01) <i>H01M 10/0525</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/133</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/134</i> (2010.01) <i>H01M 4/36</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/38</i> (2006.01) <i>H01M 4/587</i> (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/622</i> (2013.01)
 <i>C08F 216/06</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7016015
 (22) 출원일자(국제) 2022년11월09일
 심사청구일자 없음</p> <p>(85) 번역문제출일자 2022년05월12일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/041740
 (87) 국제공개번호 WO 2021/100520
 국제공개일자 2021년05월27일</p> <p>(30) 우선권주장
 JP-P-2019-208848 2019년11월19일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
 스미토모 세이카 가부시카가이샤
 일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1</p> <p>(72) 발명자
 코노 유키
 일본국 6750145 효고켄 카코군 하리마초 미야니시 346-1 스미토모 세이카 가부시카가이샤 내
 이누이 모에
 일본국 6750145 효고켄 카코군 하리마초 미야니시 346-1 스미토모 세이카 가부시카가이샤 내
 하시모토 슌
 일본국 6750145 효고켄 카코군 하리마초 미야니시 346-1 스미토모 세이카 가부시카가이샤 내</p> <p>(74) 대리인
 김종선, 이형석</p> |
|---|---|

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 결합제**

(57) 요약

본 발명은, 결합력이 우수한 이차전지용 결합제를 제공한다. 고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결합제로서, 상기 고분자 화합물은 하기 식 (1), 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하며, 상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이 2mol% 이상 20 mol%이하인, 이차전지용 결합제. [식 (1)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 식 (3)에 있어서, R²는 수소 원자 또는 메틸기이다.]

(52) CPC특허분류

C08F 220/06 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

명세서

청구범위

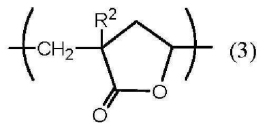
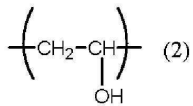
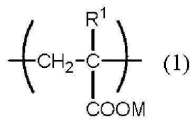
청구항 1

고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결합제로서,

상기 고분자 화합물은, 하기 식 (1), 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하며,

상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 20mol% 이하인, 이차전지용 결합제:

[화학식 1]



[식 (1)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 식 (3)에 있어서, R²은 수소 원자 또는 메틸기이다.]

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 15mol% 이하인, 이차전지용 결합제.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 5mol% 이상 50mol% 이하인, 이차전지용 결합제.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지용 결합제와, 활물질을 포함하는, 이차전지 전극용 합제.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 활물질이, 탄소 재료를 포함하는, 이차전지 전극용 합제.

청구항 6

제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 활물질이, 규소 및 규소 산화물 중 적어도 한쪽을 포함하는, 이차전지 전극용 합제.

청구항 7

제 4 항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 합제를 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 8

제 7 항에 기재된 이차전지용 전극을 포함하는, 이차전지.

청구항 9

제 7 항에 기재된 이차전지용 전극을 포함하는, 리튬 이온 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지용 결합제, 이차전지 전극용 합제, 이차전지용 전극, 및 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 환경문제의 해결, 지속 가능한 순환형 사회의 실현에 대한 관심이 높아짐에 따라, 리튬 이온 이차전지로 대표되는 비수 전해액 이차전지의 연구가 왕성하게 진행되고 있다. 리튬 이온 이차전지는 높은 사용 전압과 에너지 밀도를 가지고 있어, 노트북 PC, 휴대전화, 전기 자동차 등의 전원으로로서 이용되고 있다. 이러한 용도에서는, 리튬 이온 이차전지를 반복적으로 충방전하여, 재이용하는 필요가 있기 때문에, 전지의 고수명화가 요구되고 있다.

[0003] 리튬 이온 이차전지의 전극은, 통상적으로, 전지 전극용 결합제를 용매에 용해 또는 분산매에 분산시킨 용액 혹은 슬러리에 활물질(전극 활물질), 도전조제 등을 혼합한 전지 전극용 합제 슬러리(이하, 단순히 슬러리라고 하는 경우가 있다)를 집전체에 도포하여, 용매나 분산매를 건조 등의 방법으로 제거하여, 활물질과 집전체 사이 및 활물질과 활물질 사이를 결합시켜 제조된다.

[0004] 예를 들어, 양극은 활물질(코발트산리튬(LiCoO₂) 등), 결합제(폴리불화비닐리덴(PVDF) 등), 도전조제(카본 블랙 등) 등을 분산매에 분산시킨 양극 합제의 슬러리를, 알루미늄박 집전체 상에 도공·건조하는 것으로 얻을 수 있다.

[0005] 한편, 음극은 활물질(흑연(그래파이트) 등), 결합제(카복시메틸셀룰로스(CMC), 스티렌부타디엔고무(SBR), PVDF, 폴리이미드 등), 도전조제(카본 블랙) 등을 물 또는 유기용매 중에 분산시킨 음극 합제 슬러리를, 동박 집전체 상에 도공·건조하는 것으로 얻을 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 특개평 8-264180 호 공보
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 특개평 4-188559 호 공보
- (특허문헌 0003) 특허문헌 3 : 일본 특개평 10-284082 호 공보
- (특허문헌 0004) 특허문헌 4 : 일본 특개평 7-240201 호 공보
- (특허문헌 0005) 특허문헌 5 : 일본 특개평 10-294112 호 공보
- (특허문헌 0006) 특허문헌 6 : 국제 공개 제 2004/049475 호
- (특허문헌 0007) 특허문헌 7 : 일본 특개평 10-302799 호 공보

비특허문헌

[0007] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : 리튬 이차전지, p. 132 (가부시키가이샤오무, 평성 20년 3월 20일 발행)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 리튬 이온 이차전지의 이용 확대와 동반하여, 주로 전지의 대용량화를 목적으로, 전극 반응에 직접 기여하는 음극 활물질로서, 여러 가지의 흑연의 이용이 검토되고 있다. 특히, 인조 흑연에서는 원재료, 탄소화 온도의 차이 등으로 결정 상태가 변화하는 것으로, 음극 활물질로서의 에너지 용량이 변화하는 것으로 알려져 있어, 이(易) 흑연화성 탄소(소프트 카본), 난(難)흑연화성 탄소(하드 카본), 카본 파이버 등이 다양하게 검토되고 있다(특허 문헌 1 ~ 3 참조).

[0009] 또한, 리튬 이온 이차전지의 가일층의 대용량화를 목적으로, 전극 반응에 직접 기여하는 전극 활물질로서 여러 가지의 화합물이 제안되고 있고, 음극 활물질로서 리튬과 합금화하는 규소(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge)이나 이들의 산화물 및 합금 등이 검토되고 있다. 이러한 음극 활물질 재료의 이론 용량 밀도는 탄소 재료에 비해 크다. 특히 규소 입자나 산화 규소 입자 등의 규소 함유 입자는 저렴하기 때문에 폭넓게 검토되고 있다(특허 문헌 4, 5 및 비특허문헌 1 참조).

[0010] 그럼에도 불구하고, 규소 입자나 산화 규소 입자 등의 규소 함유 입자를 음극 활물질로서 사용한 경우, 충방전 시에 있어서의 리튬 이온의 흡장 및 방출 반응에 기인하는 음극 활물질의 체적 변화가 현저하게 크기 때문에, 음극 집전체로부터 음극 합제가 박리하여, 음극 활물질이 이탈하기 쉬운 것으로 알려져 있다.

[0011] 종래, 결착체로서 이용되고 있는 폴리불화비닐리덴(PVDF)은 결착력과 유연성이 낮기 때문에 다량으로 사용할 필요가 있고, 더욱이 유기용제에만 용해되기 때문에, 환경 부하를 저감시킬 수 있는 결착체가 요구되어 왔다(특허 문헌 6 및 7 참조).

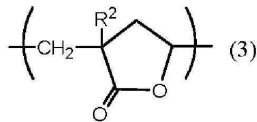
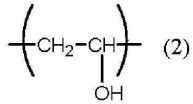
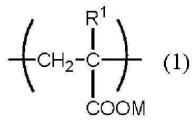
[0012] 결착력을 저하시키지 않고 환경 부하를 저감시키는 효과가 기대되는 수계 결착체로서, 고무질 중합체인 스티렌 부타디엔고무(SBR)를 사용하는 것이 검토되고 있다. 그러나, 규소 함유 입자를 사용한 음극과 같은 팽창 수축이 큰 활물질을 사용한 경우의 결착력이 과제가 된다.

[0013] 이와 같은 상황 하에, 본 발명은 결착력이 우수한, 이차전지용 결착체를 제공하는 것을 주 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 당해 이차전지용 결착체를 이용한, 이차전지 전극용 합제, 이차전지용 전극, 및 이차전지를 제공하는 것 또한 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명자들은 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토했다. 그 결과, 고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결착체에 있어서, 고분자 화합물로서, 하기 식 (1), 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하여, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 하기 식 (3)으로 표기되는, 락톤 구조를 포함하는 반복 단위의 합계 비율을 소정의 비율로 설정하는 것에 의해, 우수한 결착력이 발휘되는 것을 발견했다. 본 발명은 이러한 지견을 기초로, 더욱 예의 검토를 거듭하여 완성된 발명이다.

화학식 1



[0015]

[0016] [식 (1)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 식 (3)에 있어서, R²는 수소 원자 또는 메틸기이다.]

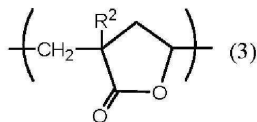
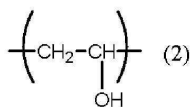
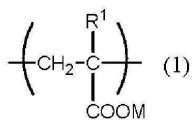
[0017] 즉, 본 발명은 하기의 구성을 구비하는 발명을 제공한다.

[0018] 항 1. 고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결합체로서,

[0019] 상기 고분자 화합물은 하기 식 (1), 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하며,

[0020] 상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 20mol% 이하인, 이차전지용 결합체.

화학식 2



[0021]

[0022] [식 (1)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 식 (3)에 있어서, R²는 수소 원자 또는 메틸기이다.]

[0023] 항 2. 상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 15mol% 이하인, 항 1에 기재된 이차전지용 결합체.

[0024] 항 3. 상기 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (1)로 표기되

는 반복 단위의 합계 비율이, 5mol% 이상 50mol% 이하인, 항 1 또는 항 2에 기재된 이차전지용 결합제.

- [0025] 항 4. 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 이차전지용 결합제와, 활물질을 포함하는, 이차전지 전극용 합제.
- [0026] 항 5. 상기 활물질이 탄소 재료를 포함하는, 항 4에 기재된 이차전지 전극용 합제.
- [0027] 항 6. 상기 활물질이 규소 및 규소 산화물 중 적어도 한쪽을 포함하는, 항 4 또는 항 5에 기재된 이차전지 전극용 합제.
- [0028] 항 7. 항 4 내지 항 6 중 어느 한 항에 기재된 이차전지 전극용 합제를 포함하는, 이차전지용 전극.
- [0029] 항 8. 항 7에 기재된 이차전지용 전극을 포함하는, 이차전지.
- [0030] 항 9. 항 7에 기재된 이차전지용 전극을 포함하는, 리튬 이온 이차전지.

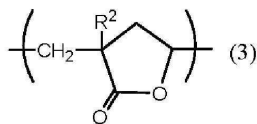
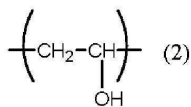
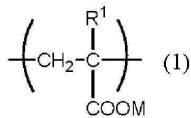
발명의 효과

- [0031] 본 발명에 따르면, 결합력이 우수한 이차전지용 결합제를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 따르면, 당해 이차전지용 결합제를 이용한, 이차전지 전극용 합제, 이차전지용 전극, 및 이차전지(리튬 이온 이차전지 등)를 제공하는 것 또한 목적으로 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0032] 본 발명의 이차전지용 결합제는 고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결합제로서, 고분자 화합물은 하기 식 (1), 하기 식 (2) 및 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하며, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 하기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 20mol% 이하인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 이차전지용 결합제(이하, "결합제"로 표기하는 경우가 있다)는 이러한 특징을 갖추는 것으로, 우수한 결합성을 발휘한다. 이하에서는, 본 발명의 이차전지용 결합제, 및 이것을 이용한 이차전지 전극용 합제, 이차전지용 전극, 및 이차전지(리튬 이온 이차전지 등)에 대해 상술한다.

화학식 3



- [0033]
- [0034] [식 (1)에 있어서, R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 식 (3)에 있어서, R²는 수소 원자 또는 메틸기이다.]
- [0035] 또한, 본 명세서에 있어서, "포함하다"는, "본질적으로 ~(으)로 이루어지다"와, "~(으)로 이루어지다"도 포함한다(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of".). 또한 본 명세서에 있어서, "(메타)아크릴"은 "아크릴 또는 메타크릴"을 의미하고, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트 또는 메타크릴레이트"를 의미한다.
- [0036] 또한, 본 명세서에 있어서, " ~ "로 묶인 수치는 " ~ "의 전후 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 수치

범위를 의미한다. 복수의 하한값과 복수의 상한값이 별개로 기재되어 있는 경우, 임의의 하한값과 상한값을 선택하여 " ~ "로 묶을 수 있는 것으로 한다.

- [0037] 1. 이차전지용 결착제
- [0038] 본 발명의 이차전지용 결착제는 고분자 화합물을 포함하는 이차전지용 결착제이다. 고분자 화합물은 상기 식 (1), 상기 식 (2) 및 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함한다. 또한, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2 ~ 20mol%이다.
- [0039] 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위는 아크릴산계 반복 단위이다.
- [0040] 상기 식 (1)에 있어서, R^1 은 수소 원자 또는 메틸기이며, 고분자 화합물에는 R^1 이 수소 원자인 반복 단위, 및 R^1 이 메틸기인 반복 단위 중, 적어도 한쪽이 포함되어 있으면 된다. 즉, 고분자 화합물에 포함되는 상기 식 (1)의 반복 단위는 상기 식 (1)에 있어서 R^1 이 수소 원자인 반복 단위만이어도 무방하고, 상기 식 (1)에 있어서 R^1 이 메틸기인 반복 단위만이어도 무방하며, 이들 양쪽 모두를 포함해도 무방하다.
- [0041] 또한, 상기 식 (1)에 있어서, M은 수소 원자 또는 알칼리 금속 원자이며, 고분자 화합물에는, M이 수소 원자인 반복 단위, 및 M이 알칼리 금속 원자인 반복 단위 중, 적어도 한쪽이 포함되어 있으면 된다. 즉, 고분자 화합물에 포함되는 상기 식 (1)의 반복 단위는, 상기 식 (1)에 있어서 M이 수소 원자인 반복 단위만이어도 무방하고, 상기 식 (1)에 있어서 M이 알칼리 금속 원자인 반복 단위만이어도 무방하고, 이들 양쪽 모두를 포함해도 무방하다. 알칼리 금속 원자로서는 바람직하게는 Li, Na, K 등을 들 수 있다. M이 알칼리 금속 원자인 경우에, 고분자 화합물의 상기 식 (1)의 M으로서, 1종류의 알칼리 금속 원자만이 포함되어도 무방하고, 복수 종류의 알칼리 금속 원자가 포함되어도 무방하다.
- [0042] 고분자 화합물에 있어서, 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율에 대해서는, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이 2 ~ 20mol%가 되는 것을 한도로 하고, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 이차전지용 결착제의 결착력을 보다 한층 향상시키는 관점에서는, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율은, 바람직한 하한은 5mol%이고, 보다 바람직한 하한은 10mol%이며, 바람직한 상한은 95mol%, 보다 바람직한 상한은 80mol%, 더욱 바람직한 상한은 50mol%이며, 바람직한 범위로서는 5 ~ 95mol%, 5 ~ 80mol%, 5 ~ 50mol%, 10 ~ 95mol%, 10 ~ 80mol%, 10 ~ 50mol%이다.
- [0043] 상기 식 (2)로 표기되는 반복 단위는 비닐알코올 반복 단위이다.
- [0044] 고분자 화합물에 있어서, 상기 식 (2)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율에 대해서는, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이 2 ~ 20mol%가 되는 것을 한도로 하고, 특별히 제한되지 않는다. 본 발명의 이차전지용 결착제의 결착력을 한층 더 향상시키는 관점에서는, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (2)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율은, 바람직한 하한은 5mol%이고, 보다 바람직한 하한은 20mol%이고, 더욱 바람직한 하한은 50mol%이며, 바람직한 상한은 95mol%, 보다 바람직한 상한은 90mol%이며, 바람직한 범위로서는 5 ~ 95mol%, 5 ~ 90mol%, 20 ~ 95mol%, 20 ~ 90mol%, 50 ~ 95mol%, 50 ~ 90mol%이다.
- [0045] 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위는 락톤 구조를 갖는 반복 단위이다.
- [0046] 상기 식 (3)에 있어서, R^2 는 수소 원자 또는 메틸기이며, 고분자 화합물에는, R^2 가 수소 원자인 반복 단위, 및 R^2 가 메틸기인 반복 단위 중 적어도 한쪽이 포함되어 있으면 된다. 즉, 고분자 화합물에 포함되는 상기 식 (3)의 반복 단위는 상기 식 (3)에 있어서 R^2 가 수소 원자인 반복 단위만이어도 무방하고, 상기 식 (3)에 있어서 R^2 가 메틸기인 반복 단위만이어도 무방하고, 이들 양쪽 모두를 포함해도 무방하다.
- [0047] 고분자 화합물에 있어서, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율은, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 2 ~ 20mol%이다. 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율의 하한에 대해서는 2mol% 이상이면 되지만, 바람직하게는 3mol% 이상, 보다 바람직하게는 4mol% 이상이며, 하한에 대해서는 20mol% 이하이면 되지만, 바람직하게는 15mol% 이하, 보다 바람직하게는 10mol% 이하, 특히 바람직하게는 8mol% 이하이다.

- [0048] 고분자 화합물에 있어서, 상기 식 (1), 상기 식 (2) 및 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 배열은 랜덤(Random)이어도 무방하고, 블록(Block)이어도 무방하며, 결합력을 보다 한층 높이는 관점에서는 랜덤인 것이 바람직하다.
- [0049] 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 고분자 화합물에 있어서, 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율과, 상기 식 (2)로 표기되는 반복 단위의 합계 비율과, 상기 식(3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율을 합계한 비율은, 결합력을 호적하게 높이는 관점에서, 바람직하게는 80mol% 이상, 보다 바람직하게는 90mol% 이상, 더욱 바람직하게는 95mol% 이상, 특히 바람직하게는 95mol% 이상으로, 100mol%(즉, 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위는 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 반복 단위만)여도 무방하다.
- [0050] 고분자 화합물을 구성하는 반복 단위로서, 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 반복 단위와는 다른, 별도의 반복 단위가 포함되어도 무방하다. 이러한 별도의 반복 단위로서는, 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 반복 단위를 형성하는 단량체와, 공중합할 수 있는 단량체에 의해 형성되는 반복 단위이면 된다. 이러한 공중합할 수 있는 단량체로서는, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체를 들 수 있다. 상기 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체로서는, 구체적으로는 아크릴에스테르, 초산비닐, 스티렌, 염화비닐, 에틸렌, 부타디엔, 아크릴아미드, 비닐술폰산, 말레인산 등을 들 수 있다.
- [0051] 고분자 화합물의 수 평균 분자량으로서는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 10,000 ~ 8,000,000 정도, 바람직하게는 30,000 ~ 1,000,000 정도이다. 고분자 화합물의 수 평균 분자량은, GPC(겔 투과 크로마토그래피)에 의해 표준 폴리에틸렌글리콜/폴리에틸렌옥사이드를 기준으로 하여 산출한 값이다.
- [0052] 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물의 제조 방법에 대해서는, 특별히 제한되지 않고, 공지된 공중합체의 제조 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 공지된 공중합체의 제조 방법으로서 는, 예를 들어, W02017/168947에 기재된 비닐알코올과 에틸렌성 불포화 카복실산 알칼리 금속 중화물과의 공중합체의 제조 방법을 들 수 있으며, 당해 공중합체를 제조한 후, 상기 식 (1)로 표기되는 반복 단위와 상기 (2)로 표기되는 반복 단위가 서로 인접한 위치에서의 폐환 반응을 촉진하여, 락톤 구조를 형성시켜, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이 2 ~ 20mol%의 범위가 되도록 조정한다. 또한, 상기 식 (1), (2)로 표기되는 반복 단위를 포함하는 고분자 화합물은, 각각의 반복 단위를 형성하는 단량체를, 산성 조건 하에서 가열하면서 공중합시키는 방법도 들 수 있다. 그 외에, 고분자 화합물 중에, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 락톤 구조를 형성시키는 방법으로서, 공중합체의 건조 온도 및 건조 시간을 조정하는 방법이나, 공중합체를 비교적 강한 산성 환경에 놓는 방법 등을 들 수 있다.
- [0053] 본 발명의 결합체에 있어서, 상기 고분자 화합물의 비율로서는, 우수한 결합력을 발휘하는 것을 한도로 하여, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더욱 바람직하게는 95질량% 이상이며, 100질량%(즉, 본 발명의 결합체는, 상기의 고분자 화합물만으로 이루어진다)여도 무방하다.
- [0054] 본 발명의 결합체에는 상기의 고분자 화합물과는 다른, 별도의 결합체 재료가 포함되어도 무방하다. 별도의 결합체 재료는 물에 가용 또는 가분산인, 수계 결합체를 들 수 있다. 별도의 결합체 재료의 구체적인 예로서는, 예를 들어, 카복시메틸셀룰로스(CMC), 아크릴수지, 폴리아크릴산나트륨, 알긴산나트륨, 폴리이미드(PI), 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아크릴, 스티렌부타디엔고무(SBR), 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌공중합체(SEBS), 폴리비닐알코올(PVA), 에틸렌초산비닐공중합체(EVA) 등을 들 수 있다. 본 발명의 결합체에 포함되는 별도의 결합체 재료는, 1종류여도 무방하고, 2종류 이상이어도 무방하다. 본 발명의 결합체에 별도의 결합체 재료가 포함되는 경우, 그 함유량으로서는, 상기의 고분자 화합물 100질량부에 대해 0 ~ 100질량부의 범위에서 적절히 조정할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 결합체는, 이차전지의 결합체(전극용 또는 세퍼레이터용)로서 호적하게 사용할 수 있고, 특히, 이차전지 전극용 합체에 포함되는 결합체로서, 호적하게 사용된다. 또한, 이차전지 전극은 양극 및 음극 중 어느 것에도 적용 가능하다.
- [0056] 2. 이차전지 전극용 합체
- [0057] 본 발명의 이차전지 전극용 합체(이하, "전극용 합체"로 표기하는 경우가 있다)는 상기의 본 발명의 이차전지용 결합체와, 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다. 전술한 바와 같이, 본 발명의 결합체는, 결합력이 우수하기 때문에, 활물질과 함께 이차전지 전극용 합체로서 호적하게 사용될 수 있다.

- [0058] 본 발명의 전극용 합제에 있어서, 본 발명의 결합제의 함유율은, 바람직하게는 0.5 ~ 40질량%, 보다 바람직하게는 1 ~ 25질량%, 더욱 바람직하게는 1.5 ~ 10질량%이다. 본 발명의 결합제의 함유율이 0.5질량% 이상인 것에 의해, 결합력 부족으로 인한 사이클 수명 특성의 악화, 슬러리의 점성 부족으로 인한 응집 등을 억제할 수 있다. 한편, 당해 함유율을 40질량% 이하로 하는 것으로, 전지의 충방전 시에 고용량을 얻을 수 있는 경향이 있다.
- [0059] 본 발명의 전극용 합제는, 본 발명의 결합제를 이용하여, 공지된 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 예를 들어, 활물질, 본 발명의 결합제, 물, 나아가 필요에 따라, 도전조제, 분산조제 등을 혼합하여, 페이스트상의 슬러리로 하는 것으로, 제조할 수 있다. 물을 가하는 타이밍은 특별히 한정하지 않고, 본 발명의 결합제를 먼저 물에 용해시킨 후에, 활물질 등을 혼합하여 슬러리로 하여도 무방하고, 활물질, 본 발명의 결합제, 나아가 필요에 따라, 도전조제, 분산조제 등을 고체 상태에서 혼합한 후, 물을 가하여 페이스트상의 슬러리로 하여도 무방하다.
- [0060] 본 발명의 전극용 합제에 있어서, 물의 비율은, 전극용 합제의 고형분 100질량부에 대해, 바람직하게는 40 ~ 2000질량부, 보다 바람직하게는 50 ~ 1000질량부를 들 수 있다. 물의 비율을 상기 범위로 하는 것으로, 본 발명의 전극용 합제(슬러리)의 취급성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0061] [활물질]
- [0062] 활물질은, 전극 활물질이고, 음극 활물질 또는 양극 활물질을 들 수 있다. 활물질은 예를 들어, 음극 활물질인 경우에는, 예를 들어, 탄소 재료 등을 포함할 수 있고, 또한 예를 들어, 규소 및 규소 산화물 중 적어도 한쪽을 포함할 수 있다. 음극 활물질 및 양극 활물질의 구체적인 재료에 대해서, 이하에 예시한다.
- [0063] (음극 활물질)
- [0064] 음극 활물질로서는, 특별히 제한되지 않고, 본 기술 분야에서 사용되는 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 결정질 탄소나 비정질 탄소 등의 탄소 재료를 사용할 수 있다. 결정질 탄소의 예로서는, 무정형, 판상, 인편상(flake), 구상 혹은 섬유상의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있다. 비정질 탄소의 예로서는, 소프트 카본(이(易)흑연화성 탄소) 또는 하드 카본(난(難)흑연화성 탄소), 메소페이즈피치탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다. 또한 음극 활물질로서, 규소(Si), 주석(Sn), 티탄(Ti) 등과 같이 리튬 이온을 대량으로 흡장 방출 가능한 재료를 이용할 수 있다. 이러한 재료이면, 단일체, 합금, 화합물, 고용체 및 규소 함유 재료, 주석 함유 재료, 티탄 함유 재료를 포함하는 복합 활물질 중 어느 것이어도, 본 발명의 효과를 발휘하는 것은 가능하다. 규소 함유 재료로서는, Si, SiO_x(0.05 < x < 1.95), 또는 이들 중 어느 하나에 B, Mg, Ni, Ti, Mo, Co, Ca, Cr, Cu, Fe, Mn, Nb, Ta, V, W, Zn, C, N, Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1개 이상의 원소로 Si의 일부를 치환한 합금이나 화합물, 또는 고용체 등을 이용할 수 있다. 이들은 규소 또는 규소 산화물이라고 할 수 있다. 주석 함유 재료로서는 Ni₂Sn₄, Mg₂Sn, SnO_x(0 < x < 2), SnO₂, SnSiO₃, LiSnO 등을 적용할 수 있다. 티탄 함유 재료로서는 Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂ 등의 티탄산 리튬, 티탄니오브 복합 화합물 등을 적용할 수 있다. 이러한 재료는 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 이들 중에서도, Si 단일체나 산화 규소 등의 규소 또는 규소 산화물이 바람직하다.
- [0065] 음극 활물질로서는, 규소 또는 규소 산화물을 제 1 음극 활물질로 하고, 탄소 재료를 제 2 음극 활물질로 하여, 제 1 및 제 2 음극 활물질을 혼합하여 얻어지는 복합체를 음극 활물질로서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이때, 제 1 및 제 2 음극 활물질의 혼합 비율은, 질량비로 5/95 ~ 95/5가 바람직하다. 탄소 재료로서는, 비수 전해질 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소 재료이면 어떠한 것이어도 사용할 수 있고, 그 대표적인 예로서는, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용해도 된다. 결정질 탄소의 예로서는, 무정형, 판상, 인편상, 구상 혹은 섬유상의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있다. 비정질 탄소의 예로서는, 소프트 카본 또는 하드 카본, 메소페이즈피치탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0066] 음극 활물질의 제조 방법에 관해서는, 특별히 제한되지 않는다. 제 1 음극 활물질과 제 2 음극 활물질을 혼합한 활물질 복합체를 제조할 때는, 양자(兩者)가 균일하게 분산되는 방법이면, 특별히 한정되지 않는다. 음극 활물질의 제조 방법으로서, 예를 들어, 제 1 음극 활물질과 제 2 음극 활물질을 보울 밀(ball mill)로 혼합하는 방법을 들 수 있다. 그 외, 예를 들어, 제 1 음극 활물질의 입자 표면에, 제 2 음극 활물질 전구체를 담지시켜, 이것을 가열 처리법에 의해 탄화시키는 방법을 들 수 있다. 제 2 음극 활물질 전구체로서는, 가열 처리에 의해 탄소 재료가 될 수 있는 탄소 전구체이면 되고, 예를 들어, 글루코오스, 구연산, 피치, 타르, 결합제 재료(예를 들어, 폴리불화비닐리덴, 카복시메틸셀룰로스, 아크릴수지, 폴리아크릴산나트륨, 알긴산나트륨, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리아미드, 폴리아미드이미드, 폴리아크릴, 스티렌부타디엔고무, 폴리비닐알코올, 에

틸렌초산비닐공중합체 등) 등을 들 수 있다.

[0067] 가열 처리법은, 비산화성 분위기(환원 분위기, 불활성 분위기, 감압 분위기 등의 산화하기 어려운 분위기)에서, 600 ~ 4000℃로 가열 처리를 실시하여 탄소 전구체를 탄화시켜, 도전성을 얻는 방법이다.

[0068] (양극 활물질)

[0069] 양극 활물질로서는 특별히 제한되지 않고, 본 기술 분야에서 사용되는 양극 활물질을 사용할 수 있고, 양극 활물질은, 리튬 함유 복합 산화물이어도 무방하다. 리튬 함유 복합 산화물은 예를 들어, LiMnO_2 , LiFeO_2 , LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ (단, $0.01 < x < 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq z \leq 1$, $x + y + z = 1$ 이고, M은 Mn, V, Mg, Mo, Nb, Fe, Cu 및 Al으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소이다), LiFePO_4 등을 들 수 있다.

[0070] [도전조제]

[0071] 도전조제로서는, 특별히 제한되지 않고, 본 기술 분야에서 사용되는 도전조제를 사용할 수 있다. 도전조제로서는, 도전성을 갖는 것이면 특별히 한정되지 않으나, 탄소 분말이 바람직하다. 탄소 분말로서는, 통상적으로 이용되고 있는 것, 예를 들어, 아세틸렌 블랙(AB), 케첸 블랙(KB), 흑연, 카본 파이버, 카본 튜브, 그래핀, 비정질 탄소, 하드 카본, 소프트 카본, 글래시 카본, 카본 나노 파이버, 카본 나노 튜브 등의 탄소 재료를 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 무방하고, 또는 2종 이상을 병용해도 무방하다.

[0072] 도전조제의 비율에 대해서는, 특별히 한정적이지 않으나, 예를 들어, 활물질, 결합제, 및 도전조제의 합계 질량 100질량% 중, 0.1 ~ 30질량%가 바람직하고, 0.5 ~ 10질량%가 보다 바람직하고, 2 ~ 5질량%가 더욱 바람직하다. 도전조제의 비율이 0.1질량% 미만이면, 전극의 도전성을 충분히 향상시키지 못할 우려가 있다. 도전조제의 비율이 30질량%를 넘으면, 활물질의 비율이 상대적으로 감소하기 때문에 전지의 충방전 시 고용량을 얻기 힘들고, 카본이 물을 받아들이지 않기 때문에 균일 분산하는 것이 어려워 활물질의 응집을 초래하고, 활물질에 비해 작기 때문에 표면적이 커져, 사용하는 결합제의 양이 늘어나는 등의 점에서 바람직하지 않다.

[0073] [분산조제]

[0074] 본 발명의 전극용 합제는, 분산조제를 더 포함해도 된다. 분산조제로서는, 특별히 제한되지 않으며, 히드록시기, 아미노기 및 이미노기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 치환기와, 카복시기를 포함하는 유기산, 또는 후민산이 바람직하다. 히드록시기와 카복시기를 갖는 유기산으로서, 예를 들어, 유산, 주석산, 구연산, 말산, 글리콜산, 타르트론산, 글루쿠론산, 후민산 등을 들 수 있다. 아미노기와 카복시기를 갖는 유기산으로서, 예를 들어, 글리신, 알라닌, 페닐알라닌, 4-아미노낙산, 로이신, 이소로이신, 리신, 글루타민산, 아스파라긴산, 글루타민, 아스파라긴, 히스티딘, 트립토판, 시스테인 및 이들의 폴리머 등을 들 수 있다. 이미노기와 카복시기를 갖는 유기산으로서, 예를 들어, 프롤린, 3-히드록시프롤린, 4-히드록시프롤린, 피페콜린산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 입수가 쉬운 관점으로 보았을 때, 글루쿠론산, 후민산, 글리신, 폴리글리신, 아스파라긴산, 글루타민산이 바람직하다.

[0075] 분산조제의 비율에 대해서는, 활물질, 결합제 및 도전조제의 합계 질량을 100질량부로 하여, 0.01질량부 이상이면, 활물질 분산액 조제 시의 활물질 등을 효율적이고, 또한, 효과적으로 미분산할 수 있다. 또한 미분산성 및 분산 안정성을 유지하기 위해서는, 그 첨가량은 5.0질량부 이하로 충분하다.

[0076] 본 발명의 전극용 합제는, 그 외 관용의 첨가제 등을 포함해도 무방하다.

[0077] 본 발명의 전극용 합제에 있어서, 본 발명의 결합제는 활물질과 활물질, 활물질과 도전조제, 및 이들과 집전체와의 접착을 목적으로 사용된다. 즉, 양극의 집전체 상에 슬러리를 도포하여 건조시켰을 때 양호한 활물질층을 형성하기 위해 사용된다.

[0078] 3. 이차전지용 전극

[0079] 본 발명의 이차전지용 전극(이하, "전극"으로 표기하는 경우가 있다)은 전술의 본 발명의 이차전지 전극용 합제를 포함한다. 본 발명의 전극은, 본 발명의 이차전지 전극용 합제를 이용하여(즉, 본 발명의 결합제를 이용하여), 본 기술 분야에서 사용되는 수법에 의해 제작된다. 즉, 본 발명의 전극은, 예를 들어, 본 발명의 전극용 합제를 집전체에 도포하여 건조시켜 제작할 수 있다.

- [0080] 본 발명의 전극이 음극인 경우, 집전체를 구성하는 소재로서는, 예를 들어, C, Cu, Ni, Fe, V, Nb, Ti, Cr, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Al 등의 도전성 물질, 이들 도전성 물질의 2종 이상을 함유하는 합금(예를 들어, 스테인레스강)을 사용할 수 있다. 또한, 집전체는, Fe에 Cu를 도금한 것이라도 무방하다. 전기 전도성이 높고, 전해액 중의 안정성과 내산화성이 우수한 관점에서, 음극의 집전체의 소재로서는 Cu, Ni, 스테인레스강 등이 바람직하며, 또한 재료 비용적인 관점에서 Cu, Ni이 바람직하다.
- [0081] 본 발명의 전극이 양극인 경우, 집전체를 구성하는 소재로서는, 예를 들어, C, Ti, Cr, Mo, Ru, Rh, Ta, W, Os, Ir, Pt, Au, Al 등의 도전성 물질, 이들 도전성 물질의 2종 이상을 함유하는 합금(예를 들어, 스테인레스강)을 사용할 수 있다. 전기 전도성이 높고, 전해액 중의 안정성과 내산화성이 우수한 관점에서, 양극의 집전체의 소재로서는 C, Al, 스테인레스강 등이 바람직하며, 또한 재료 비용적인 관점에서 Al이 바람직하다.
- [0082] 집전체의 형상에는 특별히 제약은 없으나, 예를 들어, 박상 기재, 삼차원 기재 등을 이용할 수 있다. 단, 삼차원 기재(발포메탈, 메쉬, 직포, 부직포, 익스펜드 등)를 이용하면, 집전체와의 밀착성이 부족한 결착체여도 높은 용량 밀도의 전극을 얻을 수 있다. 덧붙여 고율 충방전 특성도 양호해진다.
- [0083] 4. 이차전지
- [0084] 본 발명의 이차전지는, 전술한 본 발명의 이차전지용 전극을 포함한다. 본 발명의 이차전지는, 양극 및 음극 중 어느 한쪽 또는 양쪽으로, 본 발명의 이차전지용 전극을 구비하는 것이면 된다. 본 발명의 이차전지의 제조 방법으로서, 본 발명의 이차전지용 전극을 이용하여(즉, 본 발명의 결착체를 이용하여), 본 기술 분야에서 사용되는 수법에 의해 제조된다.
- [0085] 본 발명의 이차전지는, 바람직하게는 비수 전해질 이차전지이고, 특히 리튬 이온 이차전지인 것이 바람직하다. 리튬 이온 이차전지는, 리튬 이온을 함유할 필요가 있으므로, 전해질로서는 리튬 염이 바람직하다. 이 리튬 염으로서, 예를 들어, 헥사플루오로인산리튬, 과염소산리튬, 테트라플루오로붕산리튬, 트리플루오로메탄술폰산리튬, 트리플루오로메탄술폰산이미드리튬 등을 들 수 있다. 전해질은 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0086] 전해액으로서, 예를 들어, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, γ -부티로락톤 등을 이용할 수 있다. 전해액은, 1종을 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다. 특히, 프로필렌카보네이트 단일체, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합물, 또는 γ -부티로락톤 단일체가 바람직하다. 또한, 전술한 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합물의 혼합비는, 한쪽의 성분이 10 ~ 90체적%가 되는 범위에서 임의로 조정이 가능하다.
- [0087] 그 외 이차전지의 구성에 대해서도, 공지된 이차전지의 구성을 채용할 수 있다.
- [0088] 실시예
- [0089] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명의 상세를 설명한다. 단, 본 발명은 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0090] [이차전지용 결착체의 합성]
- [0091] (제조예 1)
- [0092] 교반기, 온도계, N₂가스 도입관, 환류 냉각기 및 적하 깔때기를 구비한 반응조에, 물 768질량부 및 무수황산나트륨 12질량부를 넣어 N₂가스를 불어넣어 계 내를 탈산소했다. 계속해서, 부분 비누화폴리비닐알코올(비누화도 88%) 1질량부 및 라우릴과옥사이드 1질량부를 넣어 내부 온도를 60℃까지 승온시킨 후, 아크릴산메틸 51.8질량부 및 초산비닐 208질량부를 미리 혼합해 둔 액을, 적하 깔때기로 4시간 동안 적하시켰다. 그 후, 내부 온도를 65℃로 하여 2시간 유지했다. 그 후, 고행분을 여별(濾別)했다. 상기와 동일한 반응조에 상기 고행분, 메탄올 450질량부, 물 420질량부, 수산화나트륨 132질량부, 히드라진 0.52질량부를 넣어 30℃에서 3시간 동안 교반했다. 교반 종료 후, 반응액을 중화하여, 고체를 여별한 다음, 메탄올로 세정하여, 감압 하에 70℃에서 8시간 건조시켜, 비닐알코올/에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르 공중합체(이차전지용 결착체)를 취득했다. 얻어진 공중합체에 대해, 이하의 조건에서 ¹H-NMR(브루커(BRUKER)) 측정된 결과, 공중합체를 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 하여, 상기 식 (3)으로 표기되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위의 합계 비율은, 2mol%였다. 공중합체를 구성하는 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 각 반복 단위의 합계 비율을 각각 표1에 나타

낸다.

- [0093] (¹H-NMR에 의한 반복 단위의 동정(同定))
- [0094] 얻어진 공중합체 2g을 칭량하여, 중수 33g을 첨가하고, 90℃에서 3시간, 가열 용해했다. 얻어진 중수 용액을 하기 조건에서 NMR 측정을 실시했다.
- [0095] 장치: 브루커(Bruker)사제 AVANCE IIIHD400 (AVANCE III400)
- [0096] 측정법: ¹H NMR
- [0097] 측정 핵 주파수: bf1 (400.1300000)
- [0098] 스펙트럼 폭: Sw (20.5524)
- [0099] 관측 포인트: td (65536)
- [0100] 데이터 포인트: Si (65536)
- [0101] 측정 온도: 27℃
- [0102] (제조예 2)
- [0103] 교반기, 온도계, N₂가스 도입관, 환류 냉각기를 구비한 용량 2L의 반응조에 제조예 1에서 얻어진 공중합체 21질량부 및 물 189질량부를 넣어, 90℃에서 3시간 동안 교반했다. 계속해서 90%질량 초산을 2질량부 적하하여, 산성 조건에서 교반했다. 계속해서 아세톤을 1500질량부 적하, 5℃에서 1시간 교반한 후, 고형분을 여별했다. 여별한 고형분을 감압 하에 60℃에서 8시간 건조시켰다. 얻어진 공중합체에 대해, 제조예 1과 동일하게 하여 ¹H-NMR(브루커(BRUKER)) 측정한 결과, 공중합체를 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 하여, 상기 식 (3)으로 표기되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위의 합계 비율은, 5mol%였다. 공중합체를 구성하는 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 각 반복 단위의 합계 비율을 각각 표 1에 나타낸다.
- [0104] (제조예 3)
- [0105] 제조예 1에 있어서의 최종 건조 공정을 감압 하에 90℃에서 실시한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 비닐알코올/에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르 공중합체(이차전지용 결합제)를 취득했다. 얻어진 공중합체에 대해, 제조예 1과 동일하게 하여 ¹H-NMR(브루커(BRUKER)) 측정한 결과, 공중합체를 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 하여, 상기 식 (3)으로 표기되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위의 합계 비율은, 11mol%였다. 공중합체를 구성하는 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 각 반복 단위의 합계 비율을 각각 표 1에 나타낸다.
- [0106] (제조예 4)
- [0107] 제조예 1에 있어서의 최종 건조 공정을 감압 하에 60℃에서 실시한 것 이외에는, 제조예 1과 동일하게 하여 비닐알코올/에틸렌성 불포화 카복실산 에스테르 공중합체(이차전지용 결합제)를 취득했다. 얻어진 공중합체에 대해, 상기와 동일하게 하여 ¹H-NMR(브루커(BRUKER)) 측정한 결과, 공중합체를 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 하여, 상기 식 (3)으로 표기되는 락톤 구조를 포함하는 반복 단위의 합계 비율은, 1mol%였다. 공중합체를 구성하는 상기 식 (1), (2) 및 (3)으로 표기되는 각 반복 단위의 합계 비율을 각각 표 1에 나타낸다.
- [0108] [이차전지 전극용 합제 및 전극의 제작]
- [0109] (실시예 1)
- [0110] 제조예 1에서 얻어진 공중합체 4질량부를 물 96질량부에 용해시켜, 결합제(결착제 조성물)의 수용액을 얻었다. 다음으로, 전극 활물질로서 인조 흑연(히타치카세이가부시킴이샤제, MAG-D) 90.2질량부, 일산화 규소(오사카 티타늄테크놀로지스) 6.8질량부 및 결합제 수용액 75질량부에 가하여 혼련했다. 또한, 점도 조제용 물 96질량부를 첨가하여 혼련하는 것으로, 슬러리상의 음극 합제를 조제했다. 얻어진 음극 합제를 두께 18μm의 압연 동박 상에 도포하여, 건조시킨 후, 롤 프레스기(오노롤가부시킴이샤제)로, 압연 동박과 도막을 밀착 접합시킨 다음, 가열 처리(감압, 120℃, 12시간 이상)하여 음극을 제작했다. 얻어진 음극에 있어서, 활물질층의 두께는

42 μm이고, 당해 음극의 용량 밀도는 3.24mAh/cm²였다.

- [0111] (실시예 2)
- [0112] 결착제로서 제조예 2에서 얻어진 공중합체를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 음극을 제작하였다.
- [0113] (실시예 3)
- [0114] 결착제로서 제조예 3에서 얻어진 공중합체를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 음극을 제작하였다.
- [0115] (비교예 1)
- [0116] 결착제로서 제조예 4에서 얻어진 공중합체를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 음극을 제작하였다.
- [0117] (비교예 2)
- [0118] 기존의 이차전지용 결착제로서, 스티렌부타디엔고무(SBR) / 카복시메틸셀룰로스(CMC) = (질량비 50 / 50)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여 음극을 제작했다.
- [0119] [결착력]
- [0120] 실시예 1 ~ 3 및 비교예 1 ~ 2에서 얻어진 음극에 대해, 각각 집전극인 동박으로부터 활물질층을 박리했을 때의 박리 강도(N/15mm)를 측정하여, 결착력으로 했다. 구체적인 방법으로서, 음극을 폭 80mm × 15mm로 잘라내어 점착 테이프를 표면(음극 활물질층측)에 접촉시킨 후, 양면 테이프로 스테인레스제 판에 부착하고 음극(집전체측)을 고정하여, 이것을 평가용 샘플로 했다. 이 평가용 샘플을 이용하여 인장 시험기(가부시키가이샤시마쯔세 사쿠쇼제, 소형 탁상 시험기 EZ-SX)로 스테인레스제 판에 대한 음극의 90도 박리 시험(스테인레스제 판에 고정시킨 음극에 대한 점착 테이프의 90도 박리 시험)을 실시하여, 음극에서의 활물질층과 집전체 간의 박리 강도를 측정했다. 표 2에 박리 시험(박리 강도)의 평가 결과를 나타낸다.

표 1

	공중합체를 구성하는 각 반복 단위의 합계 비율			결착력
	식 (1) 아크릴산계 반복 단위	식 (2) 비닐알코올 반복 단위	식 (3) 락톤 구조를 포함 하는 반복 단위	N/15 mm
실시예 1	18 mol%	80 mol%	2 mol%	0.27
실시예 2	17 mol%	78 mol%	5 mol%	0.48
실시예 3	15 mol%	74 mol%	11 mol%	0.23
비교예 1	17 mol%	82 mol%	1 mol%	0.21
비교예 2	-	-	-	0.21

- [0121]
- [0122] 실시예 1 ~ 3의 전극(음극)은, 제조예 1 ~ 3에서 제조된 결착제(상기 식 (1), 상기 식 (2) 및 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위를 포함하며, 공중합체를 구성하는 반복 단위의 합계 비율을 100mol%로 했을 경우에, 상기 식 (3)으로 표기되는 반복 단위의 합계 비율이, 2mol% 이상 20mol% 이하인 공중합체(고분자 화합물)를 포함하는 이차전지용 결착제)와, 활물질을 포함하는 전극용 합체를 이용한 이차전지용 전극이다. 실시예 1 ~ 3의 전극은, 결착제의 결착력이 높은 것을 알 수 있다.