

**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)****(11) 공개번호** 10-2024-0155265  
**(43) 공개일자** 2024년10월28일

<p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류 H01M 4/623 (2013.01) H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2024-7031287</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2023년03월20일 심사청구일자 2024년09월19일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2024년09월19일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2023/011004</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2023/182307 국제공개일자 2023년09월28일</p> <p>(30) 우선권주장 JP-P-2022-049941 2022년03월25일 일본(JP)</p>	<p>(71) 출원인 가부시끼가이샤 구레하 일본 도쿄도 주오쿠 니혼바시 하마쵸 3쵸메 3반 2코</p> <p>(72) 발명자 아시다, 카나 일본 1038552 도쿄, 추오쿠, 니혼바시-하마초, 3-3-2, 씨/오 쿠레하 코포레이션 오카다, 카요코 일본 1038552 도쿄, 추오쿠, 니혼바시-하마초, 3-3-2, 씨/오 쿠레하 코포레이션 와타나베, 케이스케 일본 1038552 도쿄, 추오쿠, 니혼바시-하마초, 3-3-2, 씨/오 쿠레하 코포레이션</p> <p>(74) 대리인 특허법인코리아나</p>
--	---

전체 청구항 수 : 총 8 항

**(54) 발명의 명칭** 바인더, 전극 합제, 전극 및 리튬 이온 이차전지**(57) 요약**

니켈을 포함하는 양극 활물질과 혼합하여도 겔화가 발생하기 어렵고, 또한소량으로 충분한 접착성을 갖는 바인더의 제공을 과제로 한다. 상기 과제를 해결하는 바인더는 불화비닐리덴계 중합체를 함유하며, 상기 불화비닐리덴계 중합체가 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와 특정의 구조식으로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함한다.

(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)

*H01M 4/525* (2013.01)

*H01M 2004/028* (2013.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

## 명세서

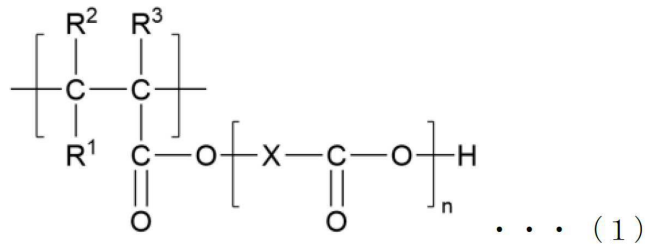
### 청구범위

#### 청구항 1

불화비닐리덴계 중합체를 함유하는 리튬 이온 이차전지의 양극용 바인더로서,

상기 불화비닐리덴계 중합체가 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 하기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함하는, 바인더.

[화 1]



(일반식(1)에서, R<sup>1</sup>~R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, X는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기를 나타내고, n은 0 이상 5 이하의 정수를 나타낸다)

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 불화비닐리덴계 중합체가 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 3종 이상을 포함하는, 바인더.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

모든 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 X가 메틸렌기 또는 에틸렌기인, 바인더.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 적어도 1종의 n이 1인, 바인더.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 바인더와 양극 활물질을 포함하는, 전극 합제.

#### 청구항 6

제5항에 있어서, 상기 양극 활물질이 하기 일반식(2)로 표시되는 화합물인, 전극 합제.

LiM<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ···· (2) (일반식(2) 중, M은 Ni를 포함하는 적어도 1종의 금속 원소를 나타내며, 또한 M으로 표시되는 금속 원소의 합계를 100몰%로 했을 때, Ni의 비율이 55몰% 이상이며, 0.5 ≤ x ≤ 1.5이다)

#### 청구항 7

제5항 또는 제6항에 기재된 전극 합제를 포함하는 전극 합제층이 집전체 위에 마련되어 있는 것을 특징으로 하는, 전극.

**청구항 8**

제7항에 기재된 전극을 포함하는, 리튬 이온 이차전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이온 이차전지의 양극용 바인더, 이를 이용한 전극 합제, 전극 및 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 종래, 리튬 이온 이차전지 등의 비수 전해질 이차전지를 차량 탑재용 전지로서 활용하는 것이 널리 검토되고 있다. 차량 탑재용 이차전지에는 고용량일 것이 요구된다. 이에, 리튬 이온 이차전지의 개개의 전극에서의 바인더의 양을 줄이고, 활물질의 비율을 높이는 것이 고용량화를 위해 중요한 것으로 생각되고 있다. 일반적으로, 리튬 이온 이차전지의 양극용 바인더로서 폴리불화비닐리덴(PVDF)이 사용되고 있는데, 바인더의 접착성을 더욱 높이기 위해 다양한 연구가 수행되고 있다.

[0003] 예를 들어, 특허문헌 1에는 종래의 불화비닐리덴계 중합체보다 금속박과의 접착성이 우수한 불화비닐리덴계 중합체가 개시되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 국제 공개 제2012/090876호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

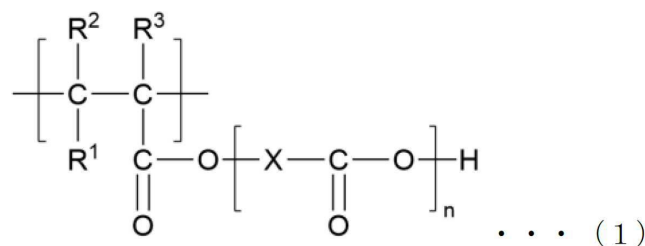
[0005] 그러나, 상술한 특허문헌 1에 기재된 불화비닐리덴계 중합체이더라도 접착성이 불충분한 경우가 있어, 추가적인 개량이 요구되고 있다. 또한, 양극 활물질과 종래의 불화비닐리덴계 중합체를 조합시키면, 전극 합제가 겔화되기 쉽다는 과제가 있었다. 최근에는 전지의 고용량화를 위해, 니켈 비율이 높은 삼원계의 화합물을 양극 활물질과 사용하는 것이 검토되고 있지만, 그러한 양극 활물질을 사용하는 경우, 겔화의 진행은 더욱 촉진된다.

[0006] 이에, 본 발명은 양극 활물질과 혼합하여도 전극 합제의 겔화가 발생하기 어렵고, 또한 소량으로 충분한 접착성을 갖는 바인더, 이를 포함하는 전극 합제, 전극 및 전지의 제공을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명은 불화비닐리덴계 중합체를 함유하는 리튬 이온 이차전지용의 양극용 바인더로서, 상기 불화비닐리덴계 중합체가 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 하기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함하는 바인더를 제공한다.

[0008] [화 1]



[0009]

[0010] (일반식(1)에서, R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타내고, X는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기를 나타내고, n은 0 이상 5 이하의 정수를 나타낸다)

[0011] 본 발명은 상기 바인더와 양극 활물질을 포함하는 전극 합제도 제공한다.

[0012] 본 발명은 상기 전극 합제를 포함하는 전극 합제층이 집전체 위에 마련된 전극을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 제공한다.

**발명의 효과**

[0013] 본 발명의 바인더는 니켈을 포함하는 양극 활물질과 혼합하여도 겔화가 발생하기 어렵고, 소량으로 충분한 접착성을 갖는다. 따라서, 장기간에 걸쳐 안정적으로 사용 가능한 전극 합제를 제공 가능하며, 고용량의 리튬 이온 이차전지나 이에 사용하는 전극도 제공 가능하다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0014] 1. 바인더

[0015] 전술한 바와 같이, 리튬 이온 이차전지용의 양극용 바인더로서 다양한 불화비닐리덴계 중합체가 사용되어 왔지만, 그의 접착성을 더욱 높이는 것이 요구되고 있었다. 또한, 불화비닐리덴계 중합체와 양극 활물질, 특히 니켈 비율이 높은 양극 활물질을 혼합하면, 겔화하기 쉽다는 과제가 있었다.

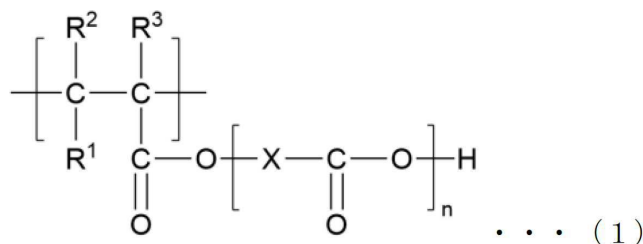
[0016] 그 이유는 이하와 같이 생각된다. 양극 활물질에는 염기가 포함되며, 니켈 비율이 높은 양극 활물질에는 염기가 특히 많이 포함된다. 그 때문에, 불화비닐리덴이 양극 활물질에 접촉하면, 염기에 의해 바인더의 열화가 촉진된다. 그리고, 열화된 바인더가 슬러리상의 전극 합제(이하, 전극 합제 슬러리라고도 한다) 중에서 가교 구조를 형성함으로써, 전극 합제 슬러리는 겔화된다.

[0017] 이에 반해, 본 발명의 바인더는 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 후술하는 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함하는 불화비닐리덴계 중합체를 함유한다. 여기서, 불화비닐리덴과 공중합하는 모노머는 그의 구조마다 불화비닐리덴과의 공중합성이 상이하다. 때문에 2종 이상의 상이한 모노머를 공중합한 불화비닐리덴계 중합체는 1종류만 사용한 중합체 및 1종류만을 사용한 중합체 2종을 블렌드한 중합체와는 상이한 복잡한 구성 단위 배열을 갖는다. 이 복잡한 구성 단위 배열이 바인더의 열화를 억제하기 때문에, 불화비닐리덴계 중합체와 양극 활물질을 혼합하여도, 전극 합제가 겔화되기 어려운 것으로 생각된다. 또한, 불화비닐리덴계 중합체는 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 유래의 카르복시기를 포함한다. 당해 카르복시기는 활물질이나 집전체의 표면에 존재하는 극성기와 결합 가능하다. 따라서, 당해 불화비닐리덴계 중합체를 포함하는 바인더는 소량으로도 활물질이나 집전체에 대해 높은 접착 강도를 갖는다. 즉, 당해 바인더는 리튬 이온 이차전지의 전극 합제층의 재료로서 매우 유용하다. 이하, 바인더가 포함하는 불화비닐리덴계 중합체나, 그 외 성분에 대하여 설명한다.

[0018] · 불화비닐리덴계 중합체

[0019] 불화비닐리덴계 중합체는 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 하기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함한다. 불화비닐리덴계 중합체는 하기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위를 2종만 포함하고 있을 수도 있으나, 3종 이상 포함하는 것이 겔화 억제의 관점에서 바람직하다.

[0020] [화 2]



[0021]

[0022] 상기 일반식(1)에서, R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 불소 원자, 염소 원자, 또는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기를 나타낸다. 알킬기는 직쇄상일 수도 있고, 분지쇄상일 수도 있다.

탄소수 1 이상 4 이하의 알킬기의 구체예에는, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 등이 포함된다. 또한, 알킬기에의 치환기의 예에는 할로젠 원자 등이 포함된다. 다만, 불화비닐리덴과의 중합 시에 입체 장애가 발생하기 어렵다는 관점에서, 알킬기는 치환기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup>은 수소 원자 또는 메틸기가 더욱 바람직하고, 수소 원자가 특히 바람직하다.

[0023] 한편, 상기 일반식(1)에서의 X는 치환기를 가지고 있을 수도 있는 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기를 나타낸다. 탄소수 1 이상 4 이하의 알킬렌기는 직쇄상일 수도 있고, 분지쇄상일 수도 있다. 알킬렌기의 구체예에는, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기가 포함된다. 치환기의 예에는 할로젠 원자 등이 포함된다. 입체 장애에 의한 카르복시기의 접촉 작용의 저해가 발생하기 어렵다는 관점에서, 알킬렌기는 치환기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 또한, 2종 이상의 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 중, 적어도 1종의 구성 단위의 X가 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 전극 합제의 겔화 억제라는 관점에서 보다 바람직하며, 모든 구성 단위의 X가 메틸렌기 또는 에틸렌기인 것이 특히 바람직하다.

[0024] 또한, 상기 일반식(1)에서의 n은 0 이상 5 이하의 정수이며, 0 또는 1이 더욱 바람직하다. 또한 특히, 2종 이상의 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 중, 적어도 1종의 구성 단위의 n이 0 또는 1인 것이 전극 합제의 겔화 억제라는 관점에서 특히 바람직하며, 적어도 하나의 구성 단위의 n이 1인 것이 특히 바람직하다.

[0025] 여기서, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 분자량은 70 이상 600 이하가 바람직하고, 100 이상 400 이하가 보다 바람직하고, 100 이상 250 이하가 더욱 바람직하다. 분자량이 당해 범위이면, 높은 접착력을 유지하며, 또한 겔화의 억제가 가능하게 된다.

[0026] 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위는 예를 들어 메타크릴산, 아크릴산, 카르복시메틸 메타크릴레이트, 카르복시메틸 아크릴레이트, 카르복시에틸 메타크릴레이트, 카르복시에틸 아크릴레이트, 카르복시프로필 메타크릴레이트, 카르복시프로필 아크릴레이트, 카르복시부틸 메타크릴레이트, 카르복시부틸 아크릴레이트, 2-((2-(아크릴로일옥시)에타노일)옥시)에탄산, 2-(((2-(아크릴로일옥시)에타노일)옥시)에타노일)옥시)에탄산, 3-((3-(아크릴로일옥시)프로파노일)옥시)프로판산, 3-(((3-(아크릴로일옥시)프로파노일)옥시)프로파노일)옥시)프로판산 등 유래의 구성 단위로 할 수 있다.

[0027] 상기 일반식(1)로 표시되고, n이 1인 구성 단위는, 예를 들어 카르복시메틸 메타크릴레이트, 카르복시메틸 아크릴레이트, 카르복시에틸 메타크릴레이트, 카르복시에틸 아크릴레이트, 카르복시프로필 메타크릴레이트, 카르복시프로필 아크릴레이트, 카르복시부틸 메타크릴레이트, 카르복시부틸 아크릴레이트 등 유래의 구성 단위이다.

[0028] 불화비닐리덴계 중합체 중의 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 비율은 특별히 제한되지 않는다. 다만, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 총량은 불화비닐리덴계 중합체를 구성하는 구성 단위의 총량에 대하여 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하가 바람직하며, 0.5 질량% 이상 5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상 2 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 불화비닐리덴계 중합체 중의 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 비율이 10 질량% 이하이면, 불화비닐리덴계 중합체의 결정성이 높아지고, 바인더(불화비닐리덴계 중합체)와 활물질이나 집전체의 접촉 강도가 높아지기 쉽다. 한편, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 비율이 0.1 질량% 이상이면, 복잡한 구성 단위 배열이 충분히 형성되어 바인더의 열화가 억제되기 때문에, 바인더와 양극 활물질을 혼합했을 때 겔화가 발생하기 어렵다.

[0029] 또한, 개개의 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 양은 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 총량에 대하여 각각 10 질량% 이상인 것이 바람직하며, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하다. 개개의 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 비율이 10 질량% 이상이면, 상술한 바와 같이, 니켈을 포함하는 양극 활물질과 혼합하였을 때 겔화가 억제되기 쉽다. 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 총량이나 개개의 구성 단위의 양은 <sup>19</sup>F-NMR에 의한 분석이나, <sup>1</sup>H-NMR 등에 의해 특정 가능하다.

[0030] 한편, 불화비닐리덴계 중합체 중의 전체 구성 단위에 대한, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위의 양은 90 질량% 이상 99.9 질량% 이하가 바람직하며, 95 질량% 이상 99.5 질량% 이하가 보다 바람직하고, 98 질량% 이상 99.5 질량% 이하가 더욱 바람직하다. 불화비닐리덴 유래의 구성 단위량이 90 질량% 이상이면, 불화비닐리덴 특유의 물성이 얻어지기 쉬워진다. 한편, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위의 양이 99.9 질량% 이하이면, 상대적으로 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 총량이 충분해져, 바인더(불화비닐리덴계 중합체)와 활물질이나 집전체의 접촉 강도가 높아진다. 불화비닐리덴계 중합체 중의 불화비닐리덴 유래의 구성 단위의 양은 예를 들어 <sup>19</sup>F-NMR에 의한 분석 등에 의해 특정 가능하다.

- [0031] 아울러, 불화비닐리덴계 중합체는 본 발명의 목적 및 효과를 해치지 않는 범위에서, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위, 및 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 이외의 구성 단위(이하, 「그 외 화합물 유래의 구성 단위」라고도 칭한다)를 포함하고 있을 수도 있다. 불화비닐리덴계 중합체는 그 외 화합물 유래의 구성 단위를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다. 다만, 불화비닐리덴계 중합체의 전체 구성 단위에 대한, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위 및 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 총량은 90 질량% 이상이 바람직하며, 95 질량% 이상이 보다 바람직하다.
- [0032] 그 외 화합물의 예에는, 불화비닐리덴과 공중합 가능한 불소계 단량체 혹은 에틸렌, 프로필렌 등의 탄화수소계 단량체, 또한 상기 일반식(1)과 공중합 가능한 단량체를 들 수 있다. 불화비닐리덴과 공중합 가능한 불소계 단량체로서는, 불화비닐, 트리플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌, 클로로트리플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌, 플루오로알킬 비닐 에테르 및 퍼플루오로메틸 비닐 에테르로 대표되는 퍼플루오로알킬 비닐 에테르 등을 들 수 있다. 상기 일반식(1)과 공중합 가능한 단량체로서는, (메타)아크릴산 메틸로 대표되는 (메타)아크릴산 알킬 화합물 등을 들 수 있다.
- [0033] 여기서, 불화비닐리덴계 중합체는 불화비닐리덴과, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위의 전구체 2종 이상을 블록 중합한 것일 수도 있으나, 랜덤 중합한 것인 것이 보다 바람직하다. 불화비닐리덴계 중합체가 랜덤 중합에 의해 조제되어 있으면, 고분자쇄의 균일성이 향상되고, 상기 일반식(1)로 표시되는 구성 단위에 의해 발현하는 접착성이 양호하게 된다.
- [0034] 또한, 불화비닐리덴계 중합체의 용점은 160℃ 이상이 바람직하며, 165℃ 이상이 보다 바람직하다. 불화비닐리덴계 중합체의 용점이 160℃ 이상이면, 전해액에 의해 팽윤하기 어렵고, 얻어지는 리튬 이온 이차전지의 성능이 양호하게 되기 쉽다. 상기 불화비닐리덴계 중합체의 용점은 시차 주사 열량계(DSC)에 의한 열량 측정에 의해 특정할 수 있다. 구체적으로는, 불화비닐리덴계 중합체를 30℃에서 230℃까지, 10℃/분으로 승온(1번째 승온)하고, 230℃에서 30℃까지 10℃/분으로 강온(1번째 냉각)하고, 다시 30℃에서 230℃까지 10℃/분으로 승온(2번째 승온)한다. 그리고, DSC에 의해 용해 피크를 특징한다. 본 명세서에서는, 2번째 승온에서 관찰되는 최대 용해 피크 온도를 불화비닐리덴계 중합체의 용점으로 한다.
- [0035] 상기 불화비닐리덴계 중합체의 인히런트 점도(inherent viscosity)는 0.5 dL/g 이상 5.0 dL/g 이하가 바람직하며, 1.0 dL/g 이상 4.0 dL/g 이하가 보다 바람직하고, 1.0 dL/g 이상 3.5 dL/g 이하가 가장 바람직하다. 인히런트 점도가 0.5 dL/g 이상이면 바인더(불화비닐리덴계 중합체)와 활물질이나 집전체의 접착 강도가 높아진다. 한편, 인히런트 점도가 5.0 이하이면 전극 슬러리를 제작했을 때 슬러리 점도가 너무 높아지지 않아 작업성이 우수하다. 인히런트 점도( $\eta_i$ )는 대수 점도(logarithmic viscosity)로 표시된다. 우선, 불화비닐리덴계 중합체 80 mg을 20 mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 30℃의 항온조 내에서 우베로데 점도계를 이용하여 점도를 측정한다. 그리고, 얻어진 값으로부터 다음 식을 기초로 산출한다.
- [0036] 
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$
- [0037] 상기 식에서,  $\eta$ 는 용액의 점도,  $\eta_0$ 는 용매인 N,N-디메틸포름아미드 단독 점도, C는 용액 중의 불화비닐리덴계 중합체의 농도, 즉 0.4 g/dL이다.
- [0038] 여기서, 상기 불화비닐리덴계 중합체는 불화비닐리덴과, 상기 (1)로 표시되는 구성 단위의 전구체 2종 이상과, 필요에 따라 다른 화합물을 공지의 방법으로 공중합시켜 조제할 수 있다. 이들을 공중합하는 방법의 예에는, 현탁 중합, 유화 중합, 용액 중합 등이 포함되지만, 접착 강도가 높은 바인더를 얻기 쉽고, 불순물도 적다는 관점에서 현탁 중합이 바람직하다.
- [0039] · 비수 용매
- [0040] 바인더는 상술한 불화비닐리덴계 중합체만으로 구성되어 있을 수도 있으나, 필요에 따라 비수 용매를 포함하고 있을 수도 있다.
- [0041] 바인더가 비수 용매를 포함하면, 상기 불화비닐리덴계 중합체를 용해시키거나 분산시키는 것이 가능하며, 바인더를 액체상으로 할 수 있다.
- [0042] 비수 용매의 예에는, 예를 들어 극성을 갖는 용매(극성 용매)가 포함된다. 극성 용매의 예에는, 디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 등의 아미드 화합물; 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 2-에틸-1-헥산올, 1-노난올, 라우릴 알코올, 트리프로필렌 글리콜 등의 알코올; o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이

딘 등의 아민 화합물; 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드;  $\gamma$ -부티로락톤,  $\delta$ -부티로락톤 등의 락톤; 디메틸 설폭사이드, 설포란 등의 설폭사이드·설포 화합물 등이 포함된다. 바인더는 비수 용매를 1종만 포함하고 있을 수도 있고, 2종 이상 포함하고 있을 수도 있다.

[0043] 바인더 중의 비수 용매의 양은 상기 불화비닐리덴계 중합체 100 질량부에 대하여 400 질량부 이상 5000 질량부 이하가 바람직하며, 500 질량부 이상 5000 질량부 이하가 보다 바람직하다. 바인더 중의 비수 용매의 양이 당해 범위이면, 불화비닐리덴계 중합체를 비수 용매에 균일하게 분산시키거나 용해시키는 것이 가능하다.

[0044] · 그 외 성분

[0045] 바인더는 본 발명의 목적 및 효과를 해치지 않는 범위에서, 예를 들어 아크릴 수지 등의 다른 수지나, 무기 필러 등의 충전제, 각종 첨가제 등을 추가로 포함하고 있을 수도 있다.

[0046] 2. 전극 합제

[0047] 상술한 바인더와 양극 활물질을 혼합하여, 리튬 이온 이차전지의 양극 제작용 전극 합제로 할 수 있다. 전극 합제는 도전 조제나, 용매, 그 외 첨가제 등을 추가로 포함하고 있을 수도 있다.

[0048] 양극 활물질의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 일반적인 리튬을 포함하는 리튬계 양극 활물질을 사용할 수 있다. 리튬계 양극 활물질로서는, 예를 들어 하기 일반식(2)

[0049]  $LiM_xO_2 \cdots (2)$ 로 표시되는 리튬 금속 산화물을 들 수 있다.

[0050] 일반식(2)에서, M은 Ni를 포함하는 적어도 1종의 금속 원소를 나타내며, Ni 이외의 금속 원소로서는, Co, Al, Fe, Mn, Cr 및 V로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. Ni에 더하여, 추가로 Co, Mn 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 또는 2종 이상을 함유하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 식(2)로 표시되는 리튬 금속 산화물에서, M을 구성하는 금속 원소의 합계를 100몰%로 했을 때, 55몰% 이상의 Ni를 포함하는 것이 바람직하고, 70% 이상의 Ni를 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0051] 상기 일반식(2)에서,  $0.5 \leq x \leq 1.5$ 이며, 더욱 바람직하게는  $0.7 \leq x \leq 1.3$ 이다.

[0052] 양극 활물질은 상기 화합물의 표면에 코팅을 실시한 것일 수도 있다. 또한, 양극 활물질은 시판품일 수도 있다.

[0053] 상기 일반식(2)로 표시되는 리튬계 양극 활물질이나, 그 외 리튬계 양극 활물질의 조성의 예에는,  $Li_{1.0}Ni_{0.8}Co_{0.2}O_2$ ,  $Li_{1.0}Ni_{0.5}Mn_{0.5}O_2$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.35}Co_{0.34}Mn_{0.34}(NCM111)$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.52}Co_{0.20}Mn_{0.30}O_2(NCM523)$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.50}Co_{0.30}Mn_{0.20}O_2(NCM532)$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2(NCM622)$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.83}Co_{0.12}Mn_{0.05}O_2(NCM811)$ ,  $Li_{1.00}Ni_{0.85}Co_{0.15}Al_{0.05}O_2(NCA811)$ ,  $LiCoO_2(LCO)$  및  $LiFePO_4(LFP)$  등이 포함된다.

[0054] 또한, 양극 활물질은 상이한 복수 종류의 리튬계 양극 활물질을 포함하고 있을 수도 있으며, 예를 들어 상기 리튬계 양극 활물질 중에서 조성이 상이한  $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (x, y 및 z는 상기 구체적인 예와 동일하다)를 복수 포함하고 있을 수도 있고,  $LiNi_xCo_yMn_zO_2$ (x, y 및 z는 상기 구체적인 예에 나타내는 바와 같다)와  $LiNi_xCo_yAl_zO_2$ (x, y 및 z는 상기 구체적인 예에 나타내는 바와 같다)를 포함하고 있을 수도 있다.

[0055] 전극 합제가 포함하는 양극 활물질의 양은 전극 합제의 용도 등에 따라 적절히 선택되지만, 상기 바인더 유래의 고형분, 양극 활물질 및 도전 조제의 합계량에 대하여 40 질량% 이상 99.9 질량% 이하가 바람직하다. 양극 활물질의 양이 당해 범위이면, 예를 들어 충분한 충방전 용량이 얻어지며, 전지 성능이 양호하게 되기 쉽다.

[0056] 한편, 상기 바인더는 상술한 양극 활물질, 특히 Ni를 비교적 많이 포함하는 양극 활물질과 혼합하여도 겔화가 발생하기 어렵다. 또한, 상기 바인더는 상기 양극 활물질 등에 대해 높은 접착성을 발현한다. 이에, 바인더 유래의 고형분(경화 시에 휘발하는 성분을 제외한 총량), 활물질 및 도전 조제의 합계량에 대한, 바인더 유래의 고형분의 비율을 예를 들어 0.2 질량% 이상 20 질량% 이하로 할 수도 있다. 바인더 유래의 고형분의 양은 0.2 질량% 이상 10 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.2 질량% 이상 4 질량% 이하가 더욱 바람직하다.

[0057] 또한, 전극 합제가 포함하는 도전 조제는 상기 양극 활물질끼리, 또는 상기 양극 활물질과 집전체 사이의 도전성을 보다 높일 수 있는 화합물이면 특별히 제한되지 않는다. 도전 조제의 예에는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙, 흑연 분말, 그래핀, 카본 나노파이버, 카본 나노튜브 및 카본 파이버 등이 포함된다.

- [0058] 전극 합제가 포함하는 도전 조제의 양은 그의 종류 등에 따라 적절히 선택된다. 도전성의 향상 및 도전 조제의 분산성을 함께 높이는 관점에서, 상기 바인더 유래의 고형분, 양극 활물질 및 도전 조제의 합계량에 대하여 0.1 질량% 15 질량% 이하가 바람직하며, 0.1 질량% 이상 7 질량% 이하가 보다 바람직하고, 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하가 더욱 바람직하다.
- [0059] 전극 합제는 상기 바인더가 포함하는 비수 용매와는 상이한 용매 등을 포함하고 있을 수도 있다. 당해 용매는 상술한 바인더가 포함할 수 있는 비수 용매 중에서 선택할 수 있다.
- [0060] 전극 합제 중의 용매의 총량(바인더 중의 비수 용매의 양도 포함한다)은 특별히 제한되지 않으나, 통상, 상술한 활물질 100 질량부에 대하여 20 질량부 이상 150 질량부 이하가 바람직하다.
- [0061] 전극 합제는 추가로 분산제, 접착 보조제, 증점제 등을 포함하고 있을 수도 있으며, 이들은 공지의 화합물을 사용할 수 있다. 이들의 양은 본 발명의 목적 및 효과를 해치지 않는 범위이면 특별히 제한되지 않으나, 바인더 유래의 고형분 및 활물질의 합계량에 대하여 15 질량% 이하가 바람직하다.
- [0062] 또한, 전극 합제는 인 화합물, 황 화합물, 유기산, 아민 화합물 및 암모늄 화합물 등의 질소 화합물; 유기 에스테르, 각종 실란계, 티타늄계 및 알루미늄계의 커플링제; 상술한 불화비닐리덴계 중합체 이외의 불화비닐리덴 중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 스티렌·부타디엔 고무(SBR) 및 폴리아크릴로니트릴(PAN) 등의 수지; 등의 첨가제를 추가로 포함하고 있을 수도 있다. 이들은 본 발명의 목적 및 효과를 해치지 않는 범위이면 특별히 제한되지 않으나, 바인더 유래의 고형분 및 양극 활물질의 합계량에 대하여 15 질량% 이하가 바람직하다.
- [0063] 상기 전극 합제는 모든 성분을 한 번에 혼합하여 조제할 수도 있고, 일부 성분을 먼저 혼합하고, 나중에 나머지 성분을 혼합하여 조제할 수도 있다.
- [0064] 전극 합제의 점도는 전극 합제를 도공하여 전극 합제층을 형성할 때의 액 떨어짐(liquid drip)·도공 얼룩·도공 후의 건조 지연을 방지할 수 있으며, 전극 합제층 제작 시의 작업성이나 도포성이 양호한 점도이면 특별히 한정되지 않는다. 통상, B형 점도계로 20℃, 회전수 6 rpm으로 측정되는 점도(슬러리 점도)가 100 mPa·s 이상 100000 mPa·s 이하인 것이 바람직하며, 1000 mPa·s 이상 80000 mPa·s 이하가 보다 바람직하고, 2000 mPa·s 이상 70000 mPa·s 이하인 것이 특히 바람직하다. 본 명세서에서의 전극 합제의 점도(슬러리 점도)는 상기 B형 회전 점도계로 회전 시작 2분 후에 측정되는 값으로 한다.
- [0065] 3. 전극
- [0066] 본 발명의 리튬 이온 이차전지의 전극(양극)은 상술한 전극 합제를 포함하는 전극 합제층을 포함하고 있으면 무방하며, 예를 들어 집전체와, 당해 집전체 위에 배치된 상술한 전극 합제층을 갖는 구조체이다.
- [0067] · 집전체
- [0068] 집전체는 전기를 추출하기 위한 단자이다. 집전체의 재질로서는 특별히 한정되는 것은 아니며, 알루미늄, 구리, 철, 스테인리스강, 강, 니켈, 티타늄 등의 금속박 혹은 금속망 등을 사용할 수 있다. 또한, 다른 매체의 표면에 카본 블랙 등을 포함하는 층을 형성한 것이나, 상기 금속박 혹은 금속망 등을 가한 것일 수도 있다.
- [0069] · 전극 합제층
- [0070] 전극 합제층은 바인더 및 양극 활물질을 포함하는 조성물(예를 들어, 위에서 설명한 전극 합제)을 집전체 위에 도포하고, 건조시켜 형성한 층이다. 전극 합제층은 상기 집전체의 한쪽 면에만 형성되어 있을 수도 있고, 양쪽 면에 배치되어 있을 수도 있다.
- [0071] 전극 합제층은 상술한 바인더 유래의 고형분(불화비닐리덴계 중합체) 및 활물질을 적어도 포함하며, 필요에 따라 도전 조제나, 분산제, 접착 보조제, 증점제 등의 각종 첨가제 등을 추가로 포함한다. 이들은 전극 합제에서 설명한 것과 동일하다.
- [0072] 여기서, 전극 합제층의 두께는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 일 예에서, 1 μm 이상 1000 μm 이하가 바람직하다. 또한, 집전체의 한쪽 면에 형성된 전극 합제층의 단위 면적당 중량은 특별히 한정되는 것은 아니며, 임의의 단위 면적당 중량으로 할 수 있으나, 일 예에서 50 g/m<sup>2</sup> 이상 1000 g/m<sup>2</sup> 이하가 바람직하고, 100 g/m<sup>2</sup> 이상 500 g/m<sup>2</sup> 이하가 보다 바람직하다.
- [0073] 상기 전극 합제층은 상술한 전극 합제를 집전체 위에 도포하는 공정과, 이를 건조시키는 공정을 수행함으로써

형성할 수 있다.

[0074] 전극 합체의 도포 방법은 특별히 한정되지 않으며, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 콤팩트 바법, 그라비아법, 에어 나이프법, 다이 코팅법 및 딥 코팅법 등을 적용할 수 있다.

[0075] 또한, 전극 합체의 도포 후, 임의의 온도에서 가열하여, 비수 용매를 건조시킨다. 건조 온도는 일 예에서 60℃ 이상 500℃ 이하가 바람직하며, 80℃ 이상 200℃ 이하가 보다 바람직하다. 가열은 상이한 온도에서 복수회 수행할 수도 있다. 아울러, 대기압하, 가압하, 감압하에서 합제 중의 용매를 건조시킬 수도 있다. 건조 후에 다시 열처리를 수행할 수도 있다.

[0076] 상기 전극 합체의 도포 및 건조 후, 다시 프레스 처리를 수행할 수도 있다. 프레스 처리를 수행함으로써, 전극 밀도를 향상시킬 수 있다. 프레스 압력은 일 예에서 1 kPa 이상 10 GPa 이하가 바람직하다.

[0077] 4. 리튬 이온 이차전지

[0078] 상술한 바인더나 전극 합제는 상술한 바와 같이, 리튬 이온 이차전지 등의 전극(양극)의 형성에 사용 가능하지만, 리튬 이온 이차전지의 다른 층의 형성에 사용할 수도 있다.

[0079] **실시예**

[0080] 이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 비교예와 함께 설명하지만, 본 발명이 이들로 한정되는 것은 아니다.

[0081] 1. 물성의 측정 방법 및 평가 방법

[0082] 후술하는 실시예 및 비교예에서는 이하의 방법으로 불화비닐리덴계 중합체의 인히런트 점도를 측정했다. 또한, 전극의 박리 강도 시험이나 전극 합제의 보존 시험은 이하의 순서로 수행했다.

[0083] · 인히런트 점도

[0084] 불화비닐리덴계 중합체의 인히런트 점도는 이하와 같이 측정했다. 우선, 불화비닐리덴계 중합체 80 mg을 20 mL의 N,N-디메틸포름아미드에 용해시키고, 30℃의 항온조 내에서 우베로테 점도계를 이용하여 점도를 측정했다. 그리고, 얻어진 값으로부터 다음 식을 기초로 불화비닐리덴계 중합체의 인히런트 점도( $\eta_i$ )를 산출했다.

[0085] 
$$\eta_i = (1/C) \cdot \ln(\eta / \eta_0)$$

[0086] 상기 식에서,  $\eta$ 는 용액의 점도,  $\eta_0$ 은 용매인 N,N-디메틸포름아미드 단독의 점도, C는 용액 중의 불화비닐리덴계 중합체의 농도, 즉 0.4 g/dL이다.

[0087] · 전극의 박리 강도 시험

[0088] 실시예 및 비교예에서 제작한 전극을 길이 100 mm, 폭 20 mm로 잘라냈다. 그리고, JIS F6854-1에 준거하여 인장 시험기(ORIENTE CHSIA-1150 UNIVERSAL TESTING MACHINE사 제품)를 사용하여, 헤드 속도 10 mm/분으로 90° 박리 시험을 수행하여, 박리 강도를 측정했다.

[0089] · 전극 합제의 보존 시험

[0090] 실시예 및 비교예에서 조제한 전극 합제 슬러리 보존 시험 샘플을 25℃, 질소 분위기하에서 2주간 보존했다. 그리고, E형 점도계를 이용하여, 25℃, 전단 속도 2 s<sup>-1</sup>로 측정을 수행했다. 점도는 슬러리(샘플)를 측정 장치에 투입하고 나서 60초 대기하고, 그 후 로터를 회전시킴으로써 측정을 수행했다. 또한, 로터의 회전 시작으로부터 300초 후의 값을 샘플의 점도로 했다. 그리고, 이하의 식으로부터 점도비를 산출했다.

[0091] 
$$\text{점도비}(\%) = (\text{보존 후의 슬러리 점도}) / (\text{제작 직후의 슬러리 점도}) \times 100$$

[0092] 점도비가 50% 미만이면 A(겔화 없음), 50% 이상 100% 미만이면 B(겔화 징조 있음), 100% 이상이면 C(겔화됨)로 하여 결과를 표에 나타낸다.

[0093] 2. 원료

[0094] 불화비닐리덴계 중합체의 조제에는 이하의 재료를 사용했다.

[0095] · VDF: 불화비닐리덴

[0096] · CEA: 카르복시에틸 아크릴레이트

- [0097] · CMA: 카르복시메틸 아크릴레이트
- [0098] · APOPA: 3-((3-(아크틸로일옥시)프로파노일)옥시)프로판산
- [0099] · APOPOPA: 3-((3-(아크틸로일옥시)프로파노일)옥시)프로파노일)옥시)프로판산
- [0100] · AA: 아크릴산
- [0101] · APS: 아크틸로일옥시프로필석신산
- [0102] 3. 바인더 및 전극의 제작
- [0103] (1) 불화비닐리덴계 중합체의 조제
- [0104] [불화비닐리덴계 중합체 A의 조제]
- [0105] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1240 g, 메톨로즈(METULOSE) 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤(Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 모노머 혼합물 A(CEA/APOPA/APOPOPA=0.4/0.5/0.1(질량비)) 0.4 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 모노머 혼합물 A 수용액을 평균 유속 0.75 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴계 중합체 A(VDF/CEA/APOPA/APOPOPA,)를 얻었다. 모노머 혼합물 A는 초기에 첨가한 양을 포함하여 전량 4.0 g을 첨가했다.
- [0106] [불화비닐리덴계 중합체 B의 조제]
- [0107] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1248 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.5 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 0.48 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 모노머 혼합물 B(AA/CEA/APOPA/APOPOPA=0.2/0.3/0.4/0.1(질량비)) 0.4 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 모노머 혼합물 B 수용액을 유속 0.3 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴계 중합체 B(VDF/AA/CEA/APOPA/APOPOPA)를 얻었다. 모노머 혼합물 B는 초기에 첨가한 양을 포함하여 전량 4.0 g을 첨가했다.
- [0108] [불화비닐리덴계 중합체 C의 조제]
- [0109] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1248 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.0 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 AA 0.2 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 AA 수용액을 유속 0.5 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴계 중합체 C(VDF/AA)를 얻었다. AA는 초기에 첨가한 양을 포함하여 전량 4.0 g을 첨가했다.
- [0110] [불화비닐리덴계 중합체 D의 조제]
- [0111] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1248 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 CEA 0.4 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 CEA 수용액을 유속 0.8 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴계 중합체 D(VDF/CEA)를 얻었다. CEA는 초기에 첨가한 양을 포함하여 전량 4.0 g을 첨가했다.
- [0112] [불화비닐리덴계 중합체 E의 조제]
- [0113] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1224 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 APS 0.4 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 모노머 혼합물 F(APS/AA=0.7/0.2(질량비)) 수용액을 유속 0.45 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴 공중합체 E(VDF/APS/AA)를 얻었다.
- [0114] [불화비닐리덴계 중합체 F의 조제]
- [0115] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1212 g, 메톨로즈 90SH-100(신에츠카가쿠코교 가부시키가이샤 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.4 g, 불화비닐리덴 396 g, CEA

0.05 g, 및 CMA 0.1 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 모노머 혼합물 G(CEA/CMA=1/2(질량비)) 수용액을 유속 0.5 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴 공중합체 F(VDF/CEA/CMA)를 얻었다.

- [0116] [불화비닐리덴계 중합체 G의 조제]
- [0117] 내용량 2리터의 오토클레이브에 이온 교환수 1222 g, 메틀로즈 90SH-100(신에즈카가쿠코교 가부시카가이샤 제품) 0.4 g, 50 질량% 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트-프론 225cb 용액 2.2 g, 불화비닐리덴 396 g, 및 CMA 0.4 g의 각 양을 투입하고, 45℃로 가열했다. 다음에, 45℃를 유지하면서, 5 질량%의 CMA 수용액을 유속 0.6 g/분으로 반응 용기에 연속적으로 공급했다. 얻어진 중합체 슬러리를 탈수, 건조하여 불화비닐리덴 공중합체 G(VDF/CMA)를 얻었다.
- [0118] (2) 바인더, 전극 합제 및 전극의 조제
- [0119] (실시에 1)
- [0120] [전극 합제 슬러리 보존 시험 샘플의 조제]
- [0121] 실시예 1에서는, 상술한 불화비닐리덴계 중합체 A를 바인더로서 사용했다. 그리고, 전극 활물질 NCA811(Li<sub>1.00</sub>Ni<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>)에 도전 조제로서 카본 블랙(SP: Timcal Japan사 제품 SuperP(등록 상표), 평균 입자 지름: 40 nm, 비표면적: 60 m<sup>2</sup>/g)을 가하여, 분체 혼합을 수행했다.
- [0122] 상기 불화비닐리덴계 중합체 A(바인더)를 N-메틸-2-피롤리돈(이하, 「NMP」라고도 칭한다)에 용해시켜, 6 질량%의 불화비닐리덴계 중합체 A를 포함하는 불화비닐리덴계 중합체 용액을 조제했다. 그리고, NCA811 및 카본 블랙의 혼합물에 대하여, 불화비닐리덴계 중합체 용액을 첨가하고, 혼련을 수행했다. 구체적으로는, 고형분 농도가 81.5 질량%가 되도록 불화비닐리덴계 중합체 용액을 첨가하고, 2000 rpm으로 2.5분간 1차 혼련을 수행했다. 이어서, 나머지 불화비닐리덴계 중합체 용액 및 NMP를 첨가하여 고형분 농도를 75 질량%로 했다. 그리고, 2000 rpm으로 3분간, 2차 혼련을 수행하여, 전극 합제 슬러리 보존 시험 샘플을 얻었다.
- [0123] 얻어진 샘플에서의 전극 활물질, 카본 블랙 및 불화비닐리덴 중합체의 질량비는 이 순으로 100:2:2이다.
- [0124] [전극 합제 및 전극(전극 박리 강도 측정 샘플)의 제작]
- [0125] 전극 활물질 NCA811에 도전 조제로서 카본 블랙(SP: Timcal Japan사 제품 SuperP(등록 상표), 평균 입자 지름: 40 nm, 비표면적: 60 m<sup>2</sup>/g)을 가해, 분체 혼합을 수행했다.
- [0126] 상기 불화비닐리덴계 중합체 A를 NMP에 용해시켜, 8 질량%의 불화비닐리덴계 중합체를 포함하는 불화비닐리덴계 중합체 용액을 조제했다. 그리고, NCA811 및 카본 블랙의 혼합물에 대하여, NMP를 첨가하고, 혼련을 수행했다. 구체적으로는, 고형분 농도가 83.7 질량%가 되도록 불화비닐리덴계 중합체 용액을 첨가하고, 2000 rpm으로 4분간 1차 혼련을 수행했다. 이어서, 불화비닐리덴계 중합체 용액을 추가로 첨가하여 고형분 농도를 73.5 질량%로 하고, 2000 rpm으로 3분간 2차 혼련을 수행하여, 전극 합제를 얻었다.
- [0127] 얻어진 전극 합제를 집전체인 두께 15 μm의 알루미늄박 위에 바 코터로 도공하고, 이를 항온조 내, 질소 분위기하에서 110℃에서 30분간 1차 건조를 수행했다. 이어서, 질소 분위기하에서 130℃에서 2시간 2차 건조하여, 단위 면적당 중량 약 250 g/m<sup>2</sup>의 전극(전극 박리 측정 샘플)을 얻었다. 얻어진 전극 합제에서의 전극 활물질, 카본 블랙 및 불화비닐리덴계 중합체의 질량비는 이 순으로 100:2:1.5이다.
- [0128] (실시에 2)
- [0129] 바인더를 불화비닐리덴계 중합체 B로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.
- [0130] (실시에 3)
- [0131] 바인더를 불화비닐리덴계 중합체 F로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.
- [0132] (비교예 1)
- [0133] 바인더를 가부시카가이샤 구레하(KUREHA CORPORATION) 제품 KF#7300으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하

게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0134]

(비교예 2)

[0135]

바인더를 불화비닐리덴계 중합체 C와 불화비닐리덴계 중합체 D를 중량비 3:7로 블렌드한 것으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0136]

(비교예 3)

[0137]

바인더를 불화비닐리덴계 중합체 C로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0138]

(비교예 4)

[0139]

바인더를 불화비닐리덴 공중합체 D로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0140]

(비교예 5)

[0141]

바인더를 불화비닐리덴 공중합체 E로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0142]

(비교예 6)

[0143]

바인더를 불화비닐리덴계 중합체 D와 불화비닐리덴계 중합체 G를 중량비 4:6으로 블렌드한 것으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여 전극 합제 및 전극을 얻었다.

[0144]

[표 1]

	불화비닐리덴계 중합체	코모노머 (질량비)	식(1)로 표시되는 구성 단위의 수	인히런트 점도 (dL/g)	박리 강도 (gf/mm)	겔화 내성 (점도비)
실시예 1	A (VDF:99 질량부)	CEA/APOPA/APOPOP OPA (0.4/0.5/0.1)	3	2.6	7.4	A
실시예 2	B (VDF:99 질량부)	AA/CEA/APOPA/A POPOPA (0.2/0.3/0.4/0.1)	4	2.5	7.6	A
실시예 3	F (VDF:99 질량부)	CEA/CMA (0.4/0.6)	2	2.7	8.9	A
비교예 1	VDF:100 질량부	-	0	3.1	5.6	C
비교예 2	C+D (VDF:99 질량부)	AA(0.3)+CEA(0.7) (블렌드)	1, 1	2.6	7.4	C
비교예 3	C (VDF:99 질량부)	AA	1	2.5	5.2	C
비교예 4	D (VDF:99 질량부)	CEA	1	2.5	7.4	C
비교예 5	E (VDF:99 질량부)	APS/AA (0.8/0.2)	1	2.5	6.4	C
비교예 6	D+G (VDF:99 질량부)	CEA(0.4)+CMA(0.6) (블렌드)	1, 1	2.8	6.0	C

[0145]

[0146]

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 2종 이상을 포함하는 불화비닐리덴계 중합체를 바인더에 포함하는 경우, 박리 강도가 높고, 또한 겔화 내성이 양호했다(실시예 1~3).

[0147]

한편, 불화비닐리덴의 단독 중합체를 바인더에 사용한 경우, 박리 강도 및 겔화 내성이 낮았다(비교예 1). 또한, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 1종만을 포함하는 불화비닐리덴계 중합

체를 바인더에 포함하는 경우, 박리 내성은 향상되었지만, 겔화 내성이 낮았다(비교예 3~5). 또한, 불화비닐리덴 유래의 구성 단위와, 일반식(1)로 표시되는 구성 단위 1종만을 포함하는 불화비닐리덴계 중합체를 2종 혼합한 경우에도, 겔화 내성이 낮았다(비교예 2 및 6).

[0148] 본 출원은 2022년 3월 25일 출원의 특원 제2022-049941호를 기초로 하는 우선권을 주장한다. 당해 출원 명세서에 기재된 내용은 모두 본원 명세서에 원용된다.

[0149] **산업상 이용 가능성**

[0150] 본 발명의 바인더는 니켈을 많이 포함하는 양극 활물질과 혼합하여도 열화나 증점이 적다. 또한, 당해 바인더는 소량으로도 접착 강도가 양호하다. 따라서, 당해 바인더나, 이를 포함하는 전극 합제, 전극은 리튬 이온 이차전지의 제조에 매우 유용하다.