

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0061925
(43) 공개일자 2012년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)

H01G 9/058 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7007752

(22) 출원일자(국제) 2010년08월24일

심사청구일자 2012년03월26일

(85) 번역문제출일자 2012년03월26일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2010/064262

(87) 국제공개번호 WO 2011/024797

국제공개일자 2011년03월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2009-197036 2009년08월27일 일본(JP)

(71) 출원인

다이니치 세이카 고교 가부시키키가이샤

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메
7반 6고

(72) 발명자

교바야시 노부유키

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메
7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시키키가이샤
내

산난 다카노리

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메
7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시키키가이샤
내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

조휘건, 전재윤, 강일우, 이상혁, 이경희

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 수계 슬러리 조성물, 축전 장치용 전극판 및 축전 장치

(57) 요약

본 발명은, (1) 적어도 극성 용매인 물을 포함하는 수계 매체와, (2) 셀룰로오스의 유도체, 알긴산의 유도체, 전분의 유도체, 키틴의 유도체 및 키토산의 유도체, 폴리알릴아민 및 폴리비닐아민으로부터 선택되는 적어도 1 종의 폴리머와, (3) 소수성 필러와, (4) 다염기산 또는 그 유도체를 포함해서 이루어지며, 또한, 조성물중에 있어서의 물의 함유량이 30 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 수계 슬러리 조성물, 축전 장치용 전극판 및 축전 장치이다.

(72) 발명자

쓰치다 신야

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메
7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시킴가이샤 내

이이지마 요시히코

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시 바쿠로초 1초메
7반 6고 다이니치 세이카 고교 가부시킴가이샤 내

특허청구의 범위

청구항 1

- (1) 적어도 극성 용매인 물을 포함하는 수계 매체와,
 (2) 셀룰로오스의 유도체, 알긴산의 유도체, 전분의 유도체, 키틴의 유도체 및 키토산의 유도체, 폴리알릴아민 및 폴리비닐아민으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머와,
 (3) 소수성 필러와,
 (4) 다염기산 또는 그 유도체를 포함해서 이루어지며, 또한, 조성물중에 있어서의 물의 함유량이 30 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 수계 슬러리 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리머가, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 양이온화 셀룰로오스, 히드록시에틸 전분, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 카르복시메틸키틴, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 글리세릴화 키토산, 히드록시에틸키토산, 히드록시프로필키토산, 히드록시부틸키토산, 및 히드록시부틸히드록시프로필키토산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 수계 슬러리 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 다염기산 또는 그 유도체가, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 피로멜리트산, 무수피로멜리트산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 아디핀산, 구연산, 주석산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 및 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 수계 슬러리 조성물.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

B형 회전 점도계, 회전수 30rpm으로 측정했을 때의 25℃에 있어서의 점도가, 100~20,000mPa·s이며, 또한, 슬러리 조성물을 동질량의 증류수로 희석한 후, 25℃에서 측정한 pH가 6 이하인 수계 슬러리 조성물.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수계 매체가 유기용매를 포함하며, 상기 유기용매가, 물로의 용해도를 가지며, 또한, 이소프로필알코올, 메틸알코올, 에틸알코올, t-부틸알코올 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 수계 슬러리 조성물.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 필러가, 도전성 탄소 필러 및/또는 실리카인 수계 슬러리 조성물.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 소수성 필러가 도전성 탄소 필러이며, 또한, 축전 장치 전극판의 도공막 형성용인 수계 슬러리 조성물.

청구항 8

제 7항에 기재된 수계 슬러리 조성물을 집전체와 전극층과의 사이에 도포하여 도공막을 배치해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 축전 장치용 전극판.

청구항 9

제 8 항에 있어서,
상기 도공막의 막두께가, 0.1?2 μ m인 축전 장치용 전극판.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서,
상기 도공막의 표면 저항율이, 3,000 Ω /□ 이하인 축전 장치용 전극판.

청구항 11

제 8 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 도공막이, 100?250℃의 열처리에 의해 형성되어 있는 축전 장치용 전극판.

청구항 12

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 집전체가, 알루미늄박이며, 또한, 전극층이, 양극 활물질로 이루어지는 축전 장치용 양극 전극판.

청구항 13

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 집전체가, 구리박이며, 전극층이, 음극 활물질로 이루어지는 축전 장치용 음극 전극판.

청구항 14

제 8 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 집전체가, 알루미늄박이며, 또한, 전극층이, 분극성 전극인 축전 장치용 전극판.

청구항 15

제 8 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 기재된 전극판을 가져서 이루어지는 것을 특징으로 하는 축전 장치.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
이차전지 또는 커패시터인 축전 장치.

명 세 서

기술 분야

[0001] 본 발명은, 환경 부하가 적은 다당계 폴리머 및 물을 포함하는 수계(水系) 매체를 포함하는, 소수성 필러가 균일하게 분산되어 이루어지는 수계 슬러리 조성물에 관한 것이다. 게다가, 상기 수계 슬러리 조성물의 이용 기술에 관한 것이며, 이차전지나 커패시터 등의 축전 장치에 있어서, 집전체와 전극 활물질층(이하, 전극층이라고 부른다)과의 사이에 내(耐)용제성이 우수한 도공막을 배치하는 것에 의해, 집전체와 전극층의 밀착성을 높이는 동시에, 내부 저항을 저감하고, 사이클 특성을 향상하는 것에도 유효한, 축전 장치용 전극판 및 상기 전극판을 포함하는 축전 장치의 제공을 가능하게 할 수 있는 기술에 관한 것이다. 본 발명의 수계 슬러리 조성물은, 상기에 한정되지 않고, 여러 가지의 산업분야에 있어서 사용되는 각종 도공액에 적용 가능하고, 광범위한 이용이 가능하다.

배 경 기술

[0002] 최근, 기능성 재료를 함유시킨 슬러리 또는 페이스트 등(이하 「슬러리」라고 기재)을 도공액으로 이루고, 이

도공액을 도포하는 것에 의해 형성시킨 도공막의 기능성을 이용하는 시도가 여러가지 분야에서 검토되고 있다.

[0003] 예를 들면, 도전성 필러, 바인더 수지, 경화제, 용매 등으로 이루어지는 페이스트형상의 도전성 도공액은, 용도에 따라 도전성 접착제, 도전성 도료, 도전성 잉크 등으로서 이용되고 있다(비특허문헌 1). 또, 오디오 테이프, 비디오 테이프, 플로피 디스크 등의 도포형의 자기 기록 매체는, 서브 마이크론 사이즈의 자성 입자를 고분자 용액중에 균일하게 분산시킨 자성 도료를, 폴리에스테르 등의 베이스 필름에 도포하는 것에 의해 만들어져 있다. 또, 리튬 이온 이차전지의 전극 구조는, 활물질과 도전조제에 바인더(결착제)를 혼합하여 슬러리를 조정하고, 집전체박에 도포하고, 건조하여 현실화된다(비특허문헌 2).

[0004] 상기의 각종 도공액이 그 기능성을 충분히 발휘할 수 있는 공통의 속성은, 분산질이 분산매에 균일하게 분산하고 있으며, 게다가 형성되는 도공막이 높은 밀착성을 실현한다는 것이다. 환언하면, 기능성 필러를 함유시킨 슬러리를 사용하고, 상기 필러의 기능성을 충분히 발현시키기 위해서는, 슬러리의 상태가 기능성 발현에 적정한 것, 즉, 필러가 균일하고 안정적으로 분산되어 있으며, 게다가 밀착성이 높은 도공막을 형성할 수 있는 것이 필수 조건이 된다. 이러한 목적으로부터, 필러의 분산성을 중심으로 해서 적절한 용매를 생각하면, 슬러리의 용매(분산매)로서는, 필러의 균일 분산성이 우수하며, 높은 밀착력을 나타내고, 건조가 용이한 비수계(유기용매계)의 용매(분산매)가 압도적으로 유리하고, 실제 널리 이용되어 왔다.

[0005] 그러나, 유기용제는, 휘발성이고 환경으로의 부하가 클 뿐만이 아니라, 유전 독성도 고려하지 않으면 안되고, 안전성, 작업성에 있어서도 과제를 남기고 있다. 최근, 많은 산업분야에서 환경보호나 건강 피해 방지에 대한 의식이 높아지고 있으며, 상기와 같은 과제를 가지는 유기용제의 사용에 대해서, VOC 저감, 무(無)용제화 등으로의 요구가 높아지고 있으며, 환경이나 사람에게 좋은 제품으로의 전환이 요구되고 있다.

[0006] 따라서, 환경이나 사람에게 좋은 제품으로서 가장 주목받는 것이, 수계 제품 혹은 생물 유래의 원료로 이루어지는 제품이며, 무용제화 혹은 탈석유 제품의 일익을 담당하는 것으로서 기대되고 있다. 그러나, 소수성 필러를 함유해서 이루어지는 슬러리에 있어서, 유기용매 대신에 물을 용매로서 사용하는 경우, 여러가지 문제점이 생긴다. 예를 들면, 수계 슬러리에 있어서는, 필러 입자가 하전(荷電) 상태에 있으면 슬러리중에서 입자가 응집하기 쉽고, 게다가, 용매와 용질의 비중차이가 크기 때문에 침강하기 쉽고, 균일한 분산이 매우 어렵다고 하는 문제가 있다. 게다가, 종래의 석유 유래의 원료를 대신할 수 있는 기능성이 우수한 생물 유래의 원료를 발견하는 것은 쉬운 일은 아니다.

[0007] 여기서, 일반적인 분산 불량 대책으로서, 분산제의 첨가, 필러의 표면 처리, 마이크로 캡슐화, 초음파 처리, 폴리머로의 극성기의 도입 등을 생각할 수 있다. 실제로, 분산제 첨가에서는, 도료, 잉크, 고무?플라스틱, 전자재료 등에 사용되는 미립자화된 흑색 무기산화물을 포함하는 슬러리 조성물에 대해서, 수용성의 양성계 분산제를 사용하는 시도(특허문헌 1)나, 도전조제를 포함하는 전지용 조성물에 있어서, 염기성 관능기를 가지는 화합물을 사용하는 시도(특허문헌 2)가 있다. 또, 필러 표면 처리에서는, 금속 산화물 미립자 필러 표면의 금속 산화물과 친수성 실란커플링제를 반응시켜서 표면 처리층을 형성시키는 시도(특허문헌 3) 등 여러가지 제안되어 있다. 그 외, 무기산화물 필러를 포함하는 페이스트에 초음파 진동을 더해서 상기 필러를 분산시키는 것이나, 도전성 필러의 표면에 절연성 수지를 형성시켜서 마이크로 캡셀형 도전성 필러로 하는 것 등에 대한 제안도 있다.

[0008] 그러나, 이들 제안에서 사용되는 분산매는 유기용제를 중심으로 하여 사용되고 있으며, 수계를 사용하는 예는 매우 적다. 이것에 대해, 최근의 환경보호나 건강 피해 방지에 대한 의식의 고양으로부터, 환경에 좋고, 염가이고, 안전성도 높은 수계 슬러리를 사용하고, 또한 필러가 균일하게 분산되는 수법의 등장이 강하게 요구되고 있다.

[0009] 수계 슬러리의 필러 분산 안정화를 시도하는 경우도, 상기의 각 수법을 생각할 수 있지만, 제조 프로세스나 도공계의 간소화, 게다가 비용의 점을 고려하면, 분산제의 사용이 유리하다. 수계 슬러리에서 사용되는 분산제는, 도료 분야에서 사용되는 폴리카복실산염이나 인산계 아민염(비특허문헌 3), 고분자 분산제로서의 폴리아크릴산아미드(비특허문헌 4) 등을 생각할 수 있지만, 환경 부하 저감화를 고려하면, 환경에 좋은 천연물계의 물질인 것이 바람직하다. 이것에 대해, 비수 전해질 이차전지 전극 제조시에, 카르복시메틸셀룰로오스를 수계 분산제로서 사용하는 것에 대한 제안(특허문헌 4)이 이루어지고 있다. 그러나, 본 발명자들의 검토에 의하면, 그 분산효과에 있어서 개량의 여지를 남기고 있다. 또, 강고한 도공막을 형성하기 위해서는, 석유계의 바인더 수지를 이용할 필요가 있고, 생물 유래의 물질인 천연계 폴리머이면서, 석유계의 바인더 수지를 사용하는 경우와 손색이 없는 밀착성을 발현할 수 있는 천연계 폴리머의 이용 기술이 요구된다.

- [0010] 또, 소수성 필러의 수계 매체로의 분산 불량 대책으로서, 수고가 드는 슬러리 조성물중의 필러에 대한 가공 처리나, 조성물로의 고가의 분산제의 첨가 등을 하지 않고, 비교적, 간편하고 염가의 대응이 가능하다고 생각할 수 있는 분산 매체에 대한 공리도 필요하다고 생각할 수 있다. 그러나, 소수성 필러를 함유하는 수계 슬러리 조성물에 관해서 분산 매체의 개선을 시도한 예는 적다. 또, 수계 슬러리 조성물을 도공액으로서 사용하는 경우, 상기 슬러리 조성물중의 바인더에, 소수계 필러의 결합효과와 동시에 필러 분산 효과가 구비되어 있으면, 특별히 분산제를 첨가하는 일 없이, 보다 간단한 조성으로, 게다가 염가로 도공액이 제조 가능하게 되지만, 그러한 예도 적다.
- [0011] 상기한 바와 같은 상황으로부터, 결합효과와 분산 효과를 겸비하는 천연계 폴리머를 포함하고, 게다가 분산매의 개선 수법이 실시되고 있으며, 환경에 좋고, 염가이며, 안전성이 높은 범용성이 있는 수계 슬러리 조성물의 개발이 기대되고 있다.
- [0012] 상기의 수계 슬러리 조성물의 기대되는 용도로서는, 특히 최근 그 성장이 현저한, 이차전지나 커패시터 등의 축전 장치 전극판용 도공액을 생각할 수 있다. 전극판은, 축전 장치의 성능에 크게 영향을 미치고, 전극층이나 집전체 등의 단위 부재를 일체화한 전극 부재이지만, 전극판에 관해서는, 충방전 사이클 수명을 연장시키고, 또한, 고에너지 밀도화를 위해서 박막 대면적화를 도모하는 것이 제안되어 있다. 예를 들면, 리튬 이온 전지에 대해서, 특허문헌 5나 특허문헌 6 등에 기재되어 있듯이, 금속 산화물, 황화물, 할로겐화물 등의 양극 활물질 분말에, 도전성 재료 및 바인더를 적당한 용매로 분산 용해시키고, 페이스트형상의 도공액을 조제하고, 알루미늄 등의 금속박으로 이루어지는 집전체를 기체로 하고, 상기 기체 표면에 상기 도공액을 도포하여 도공막층을 형성해서 얻어지는 양극 전극판이 개시되어 있다.
- [0013] 또, 분극성 전극판과 전해질과의 계면에서 형성되는 전기 이중층을 이용한 커패시터는, 메모리백업 전원으로 사용되고, 또, 전기 자동차용 전원 등의 대출력을 필요로 하는 용도로의 적용도 주목받고, 대출력을 위해서 높은 정전 용량과 낮은 내부 저항의 양립이 요구되고 있다. 상기 커패시터용의 전극판은, 상기 전지의 음극판과 같이, 일반적으로 바인더와 도전성 재료 등을 혼합한 수계 슬러리 조성물로 이루어지는 도공액을 집전체에 도포 및 건조하여 제조되고 있다.
- [0014] 상기 리튬 이온 전지 및 커패시터 등의 축전 장치의 전극판용 도공액에 사용하는 수지 바인더로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴 등의 불소계 수지, 또는 실리콘?아크릴 공중합체가 사용되고 있다. 또, 음극 전극판(전지) 및 분극성 전극판(커패시터)은, 탄소질 재료 등의 활물질에, 바인더를 적당한 용매로 용해시킨 것을 더하고, 페이스트형상의 도공액을 조제하여, 이것을 집전체에 도포해서 얻어진다. 상기 도포형의 전극판에 있어서, 도공액의 조제에 사용되는 바인더는, 비수 전해액에 대해서 전기 화학적으로 안정되고, 전지 또는 커패시터의 전해액으로 용출하지 않는 것, 전해액에 의해서 크게 팽윤하지 않는 것, 게다가 도포하기 때문에 어떤 용매에 가용(可溶)인 것이 필요하다.
- [0015] 한편, 집전체의 소재 금속인 알루미늄 등의 금속재료 표면의 보호 피막을, 각종 수지의 용액을 도포하여 형성하는 것이 행해지고 있지만, 형성되는 피막의 금속 표면에 대한 밀착성은 우수하지만, 상기 피막은 유기용제에 대한 내구성이 불충분하다는 문제가 있다.
- [0016] 게다가, 집전체인 알루미늄박이나 구리박 등의 표면에 도포하는 상기의 도공액을 집전체에 도포해서 얻어지는 전지 및 커패시터의 전극판에 있어서, 도포 및 건조되어 형성되는 도공막층은, 집전체에 대한 밀착성 및 가요성이 불충분하고, 집전체에 대한 접촉 저항이 크며, 또, 전지나 커패시터의 조립공정 및 충방전시에, 도공막층의 박리, 탈락, 균열 등이 생긴다는 문제가 있었다.
- [0017] 종래의 전지 및 커패시터에 있어서는, 상기와 같이 전극층과 집전체(기판)와의 밀착성 불량, 전극층과 기판과의 계면의 고저항이라는 문제가 있었다. 이들 과제를 해결하기 위해서 여러 가지의 도공액이 제안되고 있지만, 이들 도공액에 의해 형성된 도공막층에 의해, 상기 밀착성의 문제는 개선되지만, 전극층과 집전체와의 사이의 저항이 보다 한층 높아지고, 과제의 해결에는 이르지 않았다. 또, 최근, 상기의 리튬 이온 전지나 전기 이중층 커패시터라는 축전 장치 및 그들의 관련 제품에 대해서도, 환경에 배려한 제품 만들기가 요구되도록 되고 있다. 이 때문에, 상기한 바와 같이, 환경에 대해서 부하가 적은 성분, 재료, 제조방법을 이용한 도공액이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0018] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2009-148681호
 (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2009-26744호
 (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2008-184485호
 (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2009-238720호
 (특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 쇼와 63-10456호
 (특허문헌 0006) 일본 공개특허공보 평성 3-285262호

비특허문헌

- [0019] (비특허문헌 0001) 후지야마 미쓰요시(FUJIYAMA, Mitsuyoshi): 「제 1 장, 도전성 필러의 혼련?분산 불량 요인과 그 대책」, 「도전성 필러의 새로운 혼련?분산 기술과 그 불량 대책」 기술정보협회, 제 20페이지, 2004년
- (비특허문헌 0002) 다치바나 히로카즈(TACHIBANA, Hirokazu): 「리튬 이온 이차전지용 양극 슬러리의 조정과 도포?건조와 전극 동작의 이해」, Material stage, 기술정보협회, 제 8권, 제 12호, 제 72페이지?제 75페이지, 2009년
- (비특허문헌 0003) 조에 기요카즈(JOE, Kiyokazu): 「수계 도료용 분산제의 기술개발」, JETI, 제 44권, 제 10호, 제 110페이지?제 112페이지, 1996년
- (비특허문헌 0004) 가미야 히로히데(KAMIYA, Hirohide): 「수계에 있어서의 미립자 응집?분산 거동의 평가와 제어」, Material stage, 제 2권, 제 1호, 제 54페이지?제 60페이지, 2002년

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 따라서, 본 발명의 목적은, 상기의 문제를 해결하고, 환경에 대한 부하가 적은 소재를 주성분으로 하는 것이면서, 소수성 필러에 대한 결착 기능과 분산 기능을 동시에 발휘할 수 있는, 유용한 수계의 슬러리 조성물을 제공하는 것에 있다. 본 발명의 목적은, 게다가, 분산 매체가 물을 포함하는 것이면서, 장기간 보존해도 적당한 점도가 유지되고, 소수성 필러의 침강 분리가 일어나기 어렵고, 분산성이 높은 염가의 수계 슬러리 조성물을 제공하는 것에 있다. 이러한 수계 슬러리 조성물이 제공되면, 소수성 필러가 균일하게 분산되어서 이루어지는 밀착성이 우수한 도공막의 형성이 가능하게 되기 때문에, 전지에 한정되지 않고, 전자재료 도료, 잉크, 토너, 고무?플라스틱, 세라믹, 자성체, 접착제, 액정 컬러 필터 등, 다방면에서의 이용을 기대할 수 있다. 즉, 본 발명의 다른 목적은, 사회 문제로 되고 있는 환경보호나 건강 피해 방지에 기여할 수 있는 많은 산업 분야에서의 이용이 가능한 기술을 제공하는 것에 있다. 본 발명의 목적은, 특히, 알루미늄박이나 구리박 등으로 이루어지는 집전체와 전극층의 계면에 대해서, 밀착성과 내전해액성이 우수하고, 또한, 집전체와의 접촉 저항도 개량되어 있는 도공막의 형성을 가능하게 할 수 있는 도공액에 이용 가능한 소수성 필러의 수계 슬러리 조성물을 제공하는 것에 있다. 즉, 이러한 도공막층을 형성할 수 있는 수계 슬러리 조성물이 제공되면, 향후, 광범위한 이용이 기대되는 축전 장치용 전극판 및 상기 전극판을 포함하는 축전 장치에 있어서 매우 유용하다.

과제의 해결 수단

- [0021] 상기의 목적은, 하기의 본 발명에 의해서 달성된다. 즉, 본 발명은, (1) 적어도 극성 용매인 물을 포함하는 수계 매체와, (2) 셀룰로오스의 유도체, 알긴산의 유도체, 전분의 유도체, 키틴의 유도체 및 키토산의 유도체, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머와, (3) 소수성 필러와, (4) 다염기산 또는 그 유도체를 포함해서 이루어지며, 또한, 조성물중에 있어서의 물의 함유량이 30 질량% 이상인 것을 특징으로 하는 수계 슬러리 조성물을 제공한다.

- [0022] 본 발명의 수계 슬러리 조성물의 바람직한 형태로서는, 하기의 것을 들 수 있다. 상기 폴리머가, 히드록시에

티셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 양이온화셀룰로오스, 히드록시에틸전분, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 카르복시메틸키틴, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 글리세틸화키토산, 히드록시에틸키토산, 히드록시프로필키토산, 히드록시부틸키토산, 및 히드록시부틸히드록시프로필키토산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함하는 것. 상기 다염기산 또는 그 유도체가, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 피로멜리트산, 무수피로멜리트산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 아디핀산, 구연산, 주석산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 및 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것.

[0023] B형 회전 점도계, 회전수 30rpm으로 측정할 때의 25℃에 있어서의 점도가, 100?20,000mPa?s이며, 또한, 슬러리 조성물을 동질량의 증류수로 희석한 후, 25℃에서 측정할 pH가 6 이하인 것. 상기 수계 매체가 유기용매를 포함하고, 상기 유기용매가, 물로의 용해도를 가지고, 또한, 이소프로필알코올, 메틸알코올, 에틸알코올, t-부틸알코올 및 N-메틸-2-피롤리돈으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나인 것. 상기 소수성 필러가, 도전성 탄소 필러 및/또는 실리카인 것. 상기 소수성 필러가 도전성 탄소 필러이며, 또한, 축전 장치 전극판의 도공막 형성용인 것.

[0024] 본 발명의 다른 실시형태에서는, 상기 수계 슬러리 조성물을 집전체와 전극층과의 사이에 도포해서 도공막을 배치해서 이루어지는 것을 특징으로 하는 축전 장치용 전극판을 제공한다.

[0025] 본 발명의 축전 장치용 전극판의 바람직한 형태로서는, 하기의 것을 들 수 있다. 상기 도공막의 막두께가, 0.1?2μm인 것. 상기 도공막의 표면 저항율이, 3,000Ω/□ 이하인 것. 상기 도공막이, 100?250℃의 열처리에서 의해 형성되어 있는 것. 상기 집전체가, 알루미늄박이고, 또한, 전극층이, 양극 활물질로 이루어지는 것. 상기 집전체가, 구리박이며, 전극층이, 음극 활물질로 이루어지는 것. 상기 집전체가, 알루미늄박이며, 또한, 전극층이, 분극성 전극인 것.

[0026] 본 발명의 다른 실시형태에서는, 상기 어느 하나에 기재된 전극판을 가져서 이루어지는 것을 특징으로 하는 축전 장치를 제공한다. 상기 축전 장치에는, 리튬 이온 전지 등의 이차전지나, 전기 이중층 커패시터, 리튬 이온 커패시터 등의 커패시터가 포함된다.

발명의 효과

[0027] 본 발명에 의하면, 환경에 대한 부하가 적은 다당계 폴리머 등을 주성분으로 하는 것이면서, 소수성 필러에 대한 결착 기능과 분산 기능을 동시에 발휘할 수 있는, 유용한 수계의 슬러리 조성물이 제공된다. 또, 본 발명에 의하면, 분산 매체가 물을 포함하는 것이면서, 장기간 보존해도 적당한 점도가 유지되고, 소수성 필러의 침강 분리가 일어나기 어렵고, 분산성이 높은 염가의 수계 슬러리 조성물이 제공된다. 이 때문에, 본 발명이 제공하는 수계 슬러리에 의하면, 소수성 필러가 균일하게 분산되어서 이루어지는 밀착성이 우수한 도공막의 형성이 가능하게 되므로, 전지에 한정되지 않고, 전자재료 도료, 잉크, 토너, 고무?플라스틱, 세라믹, 자성체, 접착제, 액정 컬러 필터 등, 다방면에서의 이용을 기대할 수 있으며, 많은 산업분야에서, 환경보호나 건강 피해 방지에 기여할 수 있는 유용한 기술이 제공된다. 본 발명에 의하면, 특히, 알루미늄박이나 구리박 등으로 이루어지는 집전체와 전극층의 계면에 대해서, 밀착성과 내용제성이나 내전해액성이 우수하고, 또한, 집전체와의 접촉 저항도 개량되어 있는 도공막의 형성이 가능한 도공액으로 가능한 소수성 필러의 수계 슬러리 조성물이 제공되므로, 광범위한 이용이 기대되는, 전지용 전극판이나 커패시터용 분극성 전극판 등의 축전 장치용 전극판, 및 그것들을 포함하는 축전 장치에 적용 가능하고, 매우 유용하다. 본 발명에 의하면, 사회 문제로 되고 있는 환경보호나 건강 피해 방지에 기여할 수 있는 많은 산업분야에서의 이용이 가능한 기술이 제공된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 다음에, 발명을 실시하기 위한 최선의 형태를 들어서 본 발명을 더 자세하게 설명한다. 본 발명은, 상기의 목적을 달성할 수 있도록 예의 연구의 결과, 물을 포함하는 수계 매체에, 특정 다당계 폴리머 등과 다염기산 또는 그 유도체를 함유시키는 것으로, 소수성 필러의 침강 분리를 억제하는 것이 가능하게 되고, 상기과 같은 종래 기술의 문제가 해결되는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다. 즉, 본 발명이 제공하는 수계 슬러리는, 소수성 필러에 대한 결착 기능과 분산 기능을 동시에 구비하는 다당계 폴리머 등을 함유시키는 것으로, 필러에 대한 결착성이나 분산성 등의 기능성을 유지하면서 환경 성능을 향상시킬 수 있다. 게다가 특정 범위의 함유량의 물, 더 바람직하게는, 물과, 물로의 용해도를 가지는 알코올류 등의 유기용매와의 혼합 매체

를 분산매로서 사용하는 것에 의해, 상기 다당계 폴리머 등의 석출을 유효하게 억제하면서 슬러리에 적당한 점성을 줄 수 있기 때문에, 수계 매체중에 있어서의 소수성 필러의 침강 분리가 억제되고, 보다 높은 분산성과 분산 안정성의 실현이 가능하게 된다.

[0029] 본 발명에서 말하는 수계 슬러리 조성물이란, 수계 매체중에 소수성 필러 분체 등의 원료 분체를 고농도로 분산시킨 상태, 또는, 미소한 소수성 필러 입자 등의 고체 입자가 상기 수계 매체중에 섞여서 진흙상태로 되어 있는 것을 의미한다.

[0030] 본 발명의 수계 슬러리 조성물은, 셀룰로오스의 유도체, 알긴산의 유도체, 전분의 유도체, 키틴의 유도체 및 키토산의 유도체 등의 다당계 폴리머, 폴리알릴아민 및 폴리비닐아민으로부터 선택되는 적어도 1종의 폴리머 (이하, 이것들을 다당류계 폴리머류라고 부르기도 한다)를 함유해서 이루어진다. 다당계 폴리머류인 키토산, 키틴, 셀룰로오스, 전분, 알긴산 등의 다당류는, 시장으로부터 입수하여 그대로 사용할 수 있다. 물과 필요에 따라서 첨가되는 유기용매에 대한 용해성의 점으로부터, 다당류의 유도체인 것이 바람직하다.

[0031] 바람직하게 사용되는 다당계 폴리머로서는, 키토산 및 글리세틸화 키토산, 히드록시에틸키토산, 히드록시프로필키토산, 히드록시부틸키토산, 히드록시부틸히드록시프로필키토산, 카르복시메틸키토산, 숙시닐키토산 등의 키토산 유도체, 키틴 및 카르복시메틸키틴 등의 키틴 유도체, 셀룰로오스 및 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 부틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 아세트산셀룰로오스, 알칼리셀룰로오스, 비스코스, 황산셀룰로오스, 지방산셀룰로오스, 양이온화 셀룰로오스 등의 셀룰로오스 유도체, 전분 및 히드록시에틸 전분, 히드록시프로필 전분, 카르복시메틸 전분, 양이온화 전분 등의 전분 유도체, 알긴산 및 알긴산프로필렌글리콜 에스테르 등의 알긴산 유도체, 대두 다당 등의 식물 유래 다당 등을 들 수 있다.

[0032] 이들 중에서도 특히, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 양이온화 셀룰로오스, 히드록시에틸 전분, 알긴산프로필렌글리콜에스테르, 카르복시메틸키틴, 폴리알릴아민, 폴리비닐아민, 글리세틸화 키토산, 히드록시에틸키토산, 히드록시프로필키토산, 히드록시부틸키토산, 및 히드록시부틸히드록시프로필키토산으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 이용하는 것이 바람직하다.

[0033] 본 발명의 수계 슬러리 조성물중에는, 물이 30 질량% 이상 함유되어 있지만, 더, 물로의 용해도를 가지는 유기용매를 함유해서 이루어지는 물과의 혼합 매체인 것이 바람직하다. 혼합 매체중에 있어서의 유기용매의 함유량은, 유기용매의 종류에도 따르지만, 70 질량% 미만의 범위에서 임의이며, 5?60 질량%의 범위에서 사용하는 것이 보다 적합하다. 예를 들면, 물/IPA의 혼합 매체를 사용하는 경우, 혼합 매체중에 있어서의 IPA 함유량은 1?40 질량%가 바람직하지만, 특히, 5?40 질량%의 범위로 함유시키는 것이 바람직하다. 유기용매의 함유량이 1 질량% 이하에서는 슬러리의 증점효과가 부족하고, 필러의 침강을 억제하는 것이 어렵기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 유기용매의 함유량이 70 질량% 이상이면 다당계 폴리머가 석출해 버리기 때문에, 바람직하지 않다.

[0034] 본 발명의 수계 슬러리 조성물에 이용되는 유기용매에는, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올(IPA), n-부틸알코올, s-부틸알코올, 이소부틸알코올, t-부틸알코올(TBA) 등의 알코올류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산메톡시부틸, 아세트산셀로솔브, 아세트산아밀, 유산(乳酸)메틸, 유산에틸, 유산부틸 등의 에스테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 디이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류 등을 들 수 있지만, 알코올류가 특히 적합하게 사용된다. 보다 구체적으로는, 이소프로필알코올, 메틸알코올, 에틸알코올, t-부틸알코올 등의 알코올류나 N-메틸-2-피롤리돈, 특히 이소프로필알코올이나 t-부틸알코올이 바람직하다. 이들 알코올류는 단독으로 사용하여도 혼합해 사용하여도 좋다.

[0035] 본 발명의 수계 슬러리 조성물에 사용되는 소수성 필러에는, 예를 들면, 카본블랙, 천연 흑연, 키시 흑연, 인공 흑연, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 퍼니스블랙, 카본나노튜브, 카본나노파이버, 실리카, 탈크, 탄산칼슘, 니켈가루, 구리가루, 은가루, 구리합금가루, 산화아연가루, 산화주석가루, 산화인듐가루, 은코트글라스비드, 니켈코트글라스비드, 니켈코트페놀수지가루, 알루미늄플레이크, 구리플레이크, 니켈플레이크, 알루미늄파이버, 스테인리스파이버, 글라스파이버, 알루미늄코트글라스파이버, 니켈코트마이카, 세라믹스, 안료, 자성 입자, 도전성 입자, 활물질 등이 사용된다. 이 중, 특히 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 퍼니스블랙, 천연 흑연, 카본나노파이버, 카본나노튜브 등의 도전성 탄소 필러, 실리카 등이 적합하게 사용된다.

[0036] 본 발명의 수계 슬러리 조성물은, 25℃에 있어서의 점도를, B형 회전 점도계, 회전수 30rpm, 로터 넘버 1?4로

측정했을 때의 점도가 100?20,000mPa?s인, 적당한 점성을 가지는 것이 바람직하다. 게다가, 이것에 더해서, 슬러리 조성물을 동질량의 증류수로 희석한 후, 25℃에서 측정한 pH가 6 이하인 것이 바람직하다. 슬러리 점도가 100mPa?s 이하에서는 필터의 침강을 억제하는 효과가 부족하고, 슬러리 점도가 20,000mPa?s 이상에서는 슬러리 점도가 너무 높아서 취급이 곤란해지기 때문에 바람직하지 않다.

[0037] (물?유기 용매계의 점도의 설명)

[0038] 본 발명의 수계 슬러리 조성물에 분산성 유지에 적합한 용매로서 사용되는 물/유기용매의 점성 향상에 대해서 고찰한다. 예를 들면, 물/IPA 용매의 점도 증가는, IPA가, 이소프로필기라는 소수성기와 수산기라는 친수성기를 동시에 가지고 있기 때문에 수용액중에서 수화(水和) 구조를 형성하고 있는 것에 관계하고 있다고 생각된다. 즉, 물에 알코올을 더해가면, 알코올 분자는 그 주변에 수소결합에 의한 수회합체(水會合體)를 형성해가고, 수분자끼리가 수소결합에 의해 회합한 구조를 가지는 것보다 큰 수클러스터(water cluster)와 복잡한 복합체를 형성하도록 된다. 수소결합의 정도는 소수기의 크기나 입체 구조에 따라 다르지만, 이러한 상태에서는, 물의 단분자 및 알코올 분자가 자유롭게 움직일 수 있는 자유 용적은, 상기의 알코올-수분자간 상호작용에 의해서 감소하는 것이라고 생각할 수 있다. 그리고, 결과적으로, 분자 운동의 자유가 구속되게 되고, 이것이, 물-알코올계의 용액의 점도 상승의 주된 원인의 하나라고 생각할 수 있다.

[0039] 소수성 필터로서, 예를 들면, 카본블랙 등의 도전성 필터를 분산하는 경우, 특히, 구조(structure)가 발달한 아세틸렌블랙이나, 어스펙트비가 큰 카본파이버 등을 분산하는 경우, 분산을 너무 격렬하게 거치면 도전 네트워크를 파괴하고 도전성이 저하할 우려가 있다. 이 때문에, 마일드한 조건에서의 분산이 바람직하지만, 그때, 적당한 슬러리 점도(100mPa?s?20,000mPa?s)를 가지는 것이, 분산시에 응집 필터로의 적당한 전단력(剪斷力)을 주고, 마일드한 조건에서의 분산성 향상을 가져오는 것으로 생각된다.

[0040] 본 발명의 소수성 필터를 함유해서 이루어지는 수계 슬러리 조성물은, 사용 분야에 따라서 적절한 기능을 가지는 필터를 선택하는 것에 의해서, 환경 부하가 적고, 또한, 우수한 필터 분산성을 구비한 도공액으로서, 도료, 잉크, 자성체, 세라믹스, 축전 장치, 접착제, 전자재료, 액정 컬러 필터, 의약품, 화장품, 향료 등 여러 가지 분야에서의 이용을 기대할 수 있다. 특히, 카본블랙 등의 도전성 필터를 사용한 경우에는, 리튬 이온 이차전지나 커패시터 등의 축전 장치에 있어서의 집전체 코트층 형성, 전극층 형성, 세퍼레이터층 형성시 등의 도공액으로서 유효하게 사용된다.

[0041] 본 발명의 수계 슬러리 조성물은, 상기한 성분에 더해서 다염기산 또는 그 유도체를 포함해서 이루어지며, 게다가, 수산기 및/또는 아미노기를 가지는 수지 등을 포함해도 좋다. 본 발명에서 사용하는, 셀룰로오스, 알긴산, 전분, 키토산, 키틴 등의, 그 분자중에 수산기를 가지는 다당계 폴리머류는, 알루미늄 등의 금속재료에 우수한 밀착성을 가지는 피막을 주는 것이 알려져 있다. 그러나, 상기 피막은, 예를 들면, 물 등의 극성 용매에 의해 팽윤하고, 금속재료 표면으로부터 용이하게 박리한다. 또, 상기의 다당계 폴리머류를, 전극판을 제조하기 위한 도공액의 바인더로서 사용하면, 형성되는 도공막층의 집전체에 대한 밀착성은 우수하지만, 에틸렌 카보네이트나 프로필렌카보네이트 등의 전지의 전해액에 대한 내구성(내전해액성)이 낮다는 과제가 있다.

[0042] 이것에 대해, 다당계 폴리머류를 바인더로서 사용한, 전극판을 제조하기 위한 도공액에, 다염기산 또는 그 유도체(이하, 다염기산류라고 부른다)를 첨가하는 것이 유효하다는 것을 발견하였다. 즉, 다당계 폴리머류와 다염기산류를 함유해서 이루어지는 본 발명의 수계 슬러리 조성물을 도공액으로서 사용하고 도공막층을 형성하면, 가열 건조시에, 다염기산류가 다당계 폴리머류의 가교체로서 작용하고, 다당계 폴리머류로 이루어지는 피막이, 유기용제나 전해액에 대한 용해성?팽윤성이 없어지고, 금속재료 표면이나 집전체에 대해서 우수한 밀착성 및 내용제성을 가지는 도공막층을 형성하는 것이 가능한 것으로 된다. 따라서, 특히, 축전 장치 전극판용 도공액으로 이룬 본 발명의 수계 슬러리 조성물에 대해서는, 수지에 대한 가교성의 면으로부터, 3가(價) 이상의 다염기산류를 사용하는 것이 바람직하다. 또, 다염기산류는, 다당계 폴리머류를 수계 매체에 용해할 때의 용해성을 높이는 기능도 있으며, 그 목적으로는 2가의 다염기산류를 사용할 수 있다.

[0043] 본 발명에서 사용하는 다염기산류로서는, 종래 공지의 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 다염기산 자체, 그들의 산무수물, 그들의 다염기산의 일부 또는 전부의 카르복실기의 염, 특히 암모늄염이나 아민염, 다염기산의 일부 또는 전부의 카르복실기의 알킬에스테르, 아미드, 이미드, 아미드이미드, 이들 화합물의 카르복실기를 N-히드록시숙신이미드, N-히드록시술포숙신이미드, 또는 이들의 유도체에 의해서 1개 이상 수식한 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들의 다염기산의 유도체로서는, 후에 형성되는 도공막층의 가열시에 다염기산을 재생하는 화합물인 것이 바람직하다.

[0044] 구체적으로는, 하기의 것으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 다염기산 또는 그 유도체, 특히

그 산무수물을 사용하는 것이 바람직하다.

- [0045] <2염기산> 옥살산(oxalic acid), 말론산(malonic acid), 호박산(succinic acid), 메틸호박산, 글루타르산(glutaric acid), 메틸글루타르산, 아디핀산(adipic acid), 피멜산(pimelic acid), 수베르산(suberic acid), 아젤라익산(azelaic acid), 세바스산(sebacic acid), 말레산(maleic acid), 메틸말레산, 푸마르산(fumaric acid), 메틸푸마르산, 이타콘산(itaconic acid), 뮤콘산(muconic acid), 시트라콘산(citraconic acid), 글루타콘산(glutaconic acid), 아세틸렌디카복실산, 주석산, 사과산, 스피크리스폴산(spiclisporic acid), 글루타민산, 글루타티온, 아스파라긴산, 시스틴(cystin), 아세틸시스틴, 디글리콜산, 이미노디아세트산, 히드록시에틸이미노디아세트산, 티오디글리콜산, 티오닐디글리콜산, 술포닐디글리콜산, 폴리에틸렌옥시디디글리콜산(PEG산), 피리딘디카복실산, 피라진디카복실산, 에폭시호박산, 프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 테트라클로로프탈산, 나프탈렌디카복실산, 테트라히드로프탈산, 메틸테트라히드로프탈산, 시클로헥산디카복실산, 디페닐술포디카복실산, 디페닐메탄디카복실산
- [0046] <3염기산> 구연산, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-부탄트리카복실산, 2-포스포노-1,2,4-부탄트리카복실산, 트리멜리트산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산,
- [0047] <4염기산> 에틸렌디아민테트라아세트산, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 피로멜리트산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산
- [0048] <6염기산> 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산
- [0049] 한편, 본 발명에 있어서는, 상기 이외에도, 하기에 예를 드는 그 외의 다염기산을 병용해도 좋다. 예를 들면, 이소구연산, 아코니트산(aconitic acid), 니트릴로3아세트산, 히드록시에틸에틸렌디아민3아세트산, 카르복시에틸티오호박산, 트리메신산 등의 3염기산, 에틸렌디아민N,N'-호박산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산, 펜텐테트라카복실산, 헥센테트라카복실산, 글루타민산2아세트산, 마레인화 메틸시클로헥센테트라카복실산, 푸란테트라카복실산, 벤조페논테트라카복실산, 프탈로시아닌테트라카복실산, 1,2,3,4-시클로부탄테트라카복실산, 시클로펜탄테트라카복실산 등의 단환식 테트라카복실산류, 비시클로 [2,2,1] 헵탄-2,3,5,6-테트라카복실산, 비시클로 [2,2,2] 옥탄-2,3,5,6-테트라카복실산 등으로 대표되는 비시클로환, 혹은 노보네인환, 테트라시클로환 구조를 가지는 다환식 테트라카복실산류 등의 4염기산, 디에틸렌트리아민5아세트산 등의 5염기산, 프탈로시아닌폴리카복실산, 피트산(phytic acid), 헥사메타인산, 폴리인산, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리이타콘산, 폴리말레산 및 그들의 공중합체, 스티렌?말레산 공중합체, 이소부틸렌?말레산 공중합체, 비닐에테르?말레산 공중합체, 펙틴산, 폴리글루타민산, 폴리사과산, 폴리아스파라긴산, 아크릴산?말레산?비닐알코올 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0050] 이들 중에서도, 가교성 등의 점에서, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 피로멜리트산, 무수피로멜리트산, 트리멜리트산, 무수트리멜리트산, 아디핀산, 구연산, 주석산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 및 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산이 바람직하다.
- [0051] 본 발명의 수계 슬러리 조성물중에 있어서의 다염기산류의 사용량은, 다당계 폴리머류 100 질량부당 10?300 질량부이며, 20?200 질량부가 바람직하다. 또, 도공액 100 질량부당의 다염기산류의 사용량은 0.01?20 질량부이며, 0.02?10 질량부가 바람직하다. 도공액 100 질량부당의 다염기산류의 사용량이 0.01 질량부 미만이면, 다당류 폴리머류의 가교 밀도가 낮고, 형성되는 도공막층의 집전체에 대한 밀착성 및 폴리머류의 전해액에 대한 불용해성, 비팽윤성, 전기 화학적 안정성의 점에서 불충분하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 도공액 100 질량부당의 사용량이 20 질량부를 넘으면, 형성되는 피막 혹은 도공막층의 가요성이 저하하는 동시에 경제적이지 않기 때문에 바람직하지 않다.
- [0052] [슬러리 조성물의 이용]
- [0053] <축전 장치용 전극판>
- [0054] 본 발명의 소수성 필러를 포함하는 수계 슬러리 조성물은, 소수성 필러에 도전성 필러를 사용하면, 이차전지나 커패시터 등의 축전 장치 전극판에 설치하는 도공막층의 형성 재료로서 유용하다. 이 경우에는, 본 발명의 도전성 필러를 함유한 수계 슬러리 조성물을, 도공막을 형성하는 도공액으로 하고, 이 도공액을 축전 장치의 집전체 표면에, 고형분 환산으로, 0.1?10 μ m, 바람직하게는 0.1?5 μ m, 더 바람직하게는 0.1?2 μ m의 두께로 도포하고 도공막층을 형성하는 것이 바람직하다. 그리고, 이와 같이 해서 형성한 도공막층 위에, 전지용 양극 전극층, 전지용 음극 전극층, 혹은 커패시터용 양극 전극층, 커패시터용 음극 전극층, 분극성 전극층을 형성하

는 것에 의해서, 전극층-집전체간의 저항이 작고, 또한, 환경 부하가 적은 축전 장치용 전극판을 구축할 수 있다. 이 기능 발현은, 도공액용의 슬러리에, 바인더 효과와 분산성 향상 효과를 동시에 발휘하는 다당계 폴리머류를 사용하는 것으로, 더 바람직하게는, 점도 상승에 따른 필러 분산성 향상 효과를 발휘시키는, 물과 유기용매와의 혼합 매체, 특히 물과 알코올과의 혼합 매체를 사용하는 것으로 달성된다.

[0055] 본 발명에서는, 상기에서 설명한 구성을 가지는, 도전성 필러를 함유해서 이루어지는 수계 슬러리 조성물을 이용한 도공액에 의해서, 도공막층을, 집전체와 전극층의 사이에 형성·배치하여 이루어지는 전지용 전극판 또는 커패시터용 전극판, 및, 상기 전극판이 장비되어서 이루어지는 전지 또는 커패시터 등, 여러 가지의 것을 제공한다.

[0056] 상기한 전극판에 있어서, 전극층을 형성하기 위한 바인더는, 본 발명의 수계 슬러리 조성물을 도공액으로서 사용한 경우에, 도공막층용 바인더로서 기능하는 다당계 폴리머류 용액이어도 좋지만, 게다가 종래 공지의 바인더를 사용할 수도 있다. 이때에 사용할 수 있는 공지의 바인더로서는, 예를 들면, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 아크릴 수지, 폴리이미드 수지, 폴리아미드이미드 수지, 실리콘아크릴 수지, 스티렌-부타디엔 공중합체 고무 등을 들 수 있다. 이들의 공지의 바인더를 사용하는 경우에는, 종래는, 전극층과 집전체와의 밀착성을 향상시키기 위해서, 예를 들면, 알루미늄박의 표면을 화성(化成) 처리하는 것이 필수였다. 이것에 대해, 본 발명의 수계 슬러리 조성물을 도공액으로서 사용하면, 이러한 번잡하고 고비용의 화성 처리는 불필요하게 되고, 한층의 도공막으로, 우수한 밀착성과 저저항화를 실현할 수 있다. 이러한 도공막층을 형성할 수 있는 본 발명에 의하면, 고효율 또한 긴 수명의 전지 및 커패시터의 제공이 가능하게 된다.

[0057] 상기 도공막층은, 그 표면 저항율이 $3,000\Omega/\square$ 이하인 것이 바람직하다. 즉, 표면 저항율이 $3,000\Omega/\square$ 를 넘는 도공막을 전극판에 적용한 경우에는, 내부 저항이 높아지기 때문에, 고효율 또한 긴 수명의 전지 및 커패시터를 얻는 것이 곤란하게 된다. 이 때문에, 본 발명에서는, 상기 도공막층의 표면 저항율을 $3,000\Omega/\square$ 이하, 보다 바람직하지는 $2,000\Omega/\square$ 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0058] (표면 저항율의 측정)

[0059] 본 발명에 있어서, 도공막을 특정하는 표면 저항율은, 다음과 같은 방법에 따라서 측정한 것이다. 도공막을 형성시키는 도공액을, 유리판상에 도포한 후, 200°C 에서 1분간 건조하고, 도공막(건조 막두께 $4\mu\text{m}$)을 형성한다. 그리고, 도공막의 표면 저항율을 JIS K 7194에 따라, 4탐침법(four-point probe method)에 따라 구한다. 본 발명에서는, 그 측정을, 미즈비시카가쿠아날리테크사 제품 LORESTA-GP, MCP-T610을 사용하여, 25°C , 상대습도 60%의 조건하에서 측정하였다.

[0060] 본 발명의 축전 장치 전극판용 도공액이 이룬 수계 슬러리 조성물에서 수지 바인더로서 사용하는 다당계 폴리머인 키토산 유도체, 키틴 유도체, 셀룰로오스 유도체, 전분 유도체, 알긴산 유도체 등의 다당류는, 시장에서 입수하고 그대로 사용할 수 있지만, 물이나 유기용매에 대한 용해성의 점으로부터, 상기에 예를 든 바와 같은 다당계 폴리머의 유도체를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0061] 상기의 축전 장치 전극판용 도공액에 있어서의 수지 바인더인 다당계 폴리머류의 양은, 도포 적정이나 운반 비용 등의 관점으로부터, 도공액 100 질량부당 고형 분량으로 0.1~40 질량부가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1~20 질량부이다. 폴리머류의 양이 너무 적으면, 도공막의 강도나 밀착성이 부족하고, 도공막층으로부터 도공막 성분이 탈락하기 쉬워지게 되므로 바람직하지 않다. 반대로 폴리머류의 양이 너무 많으면, 균일한 용액을 얻기 어려워지는 동시에, 도전성 필러(소수성 필러)가 폴리머류에 덮여 가려져서 전극판의 내부 저항이 증대할 우려가 있다.

[0062] 본 발명의 축전 장치 전극판용 도공액으로 이룬 수계 슬러리 조성물에서 사용하는, 도전성의 소수성 필러(이하, 도전성 필러로도 부른다)로서는, 입자 형상, 플레이크 형상, 단섬유 형상, 및 기재에 도전체를 코팅한 것 등, 모두 사용할 수 있다. 구체적으로는, 입자 형상의 것으로서는, 카본블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 니켈가루, 구리가루, 은가루, 구리합금가루, 산화 아연가루, 산화 주석가루, 산화 인듐가루 등을 들 수 있다. 또, 플레이크 형상의 것으로서는, 천연 흑연, 키시 흑연, 인공(인조) 흑연, 알루미늄 플레이크, 구리 플레이크, 니켈 플레이크 등을 들 수 있다. 또, 단섬유 형상으로서, PAN계 탄소섬유, 피치계 탄소섬유, 카본 나노 튜브, 스테인리스 파이버, 알루미늄 파이버 등을 들 수 있다. 또, 기재에 도전체를 코팅한 것으로서는, 은코트글라스비드, 니켈코트글라스비드, 니켈코트페놀 수지, 니켈코트마이카, 알루미늄코트글라스파이버 등을 들 수 있다.

[0063] 상기에 예를 든 도전성 필러는, 도공액에 혼합, 분산된 상태로 사용된다. 도전성 필러를 함유하는 것에 의해,

도공막의 전기적 접촉이 한층 향상하고, 내부 저항이 낮아지고, 또한, 용량 밀도를 높게 할 수 있다. 도전성 필러의 사용량은, 도공액 100 질량부에 대해서 통상 0.1?30 질량부, 바람직하게는 1?20 질량부이다. 도전성 필러의 사용량이 0.1 질량부 미만이면, 형성되는 도공막층의 도전성이 부족할 경우가 있다. 한편, 도전성 필러의 사용량이 30 질량부를 넘으면, 다른 성분이 부족하고 형성되는 도공막층의 성능이 저하하는 경우가 있다.

[0064] 본 발명에 있어서, 축전 장치 전극판용 도공액에 사용하는 다염기산류나 유기 용매류는, 일반 시판품을 그대로 사용할 수 있지만, 필요에 따라서 정제하고 나서 사용하여도 좋다. 또, 수지 바인더로서 사용하는 다당계 폴리머류를 포함하는 폴리머 용액의 제조에 있어서, 폴리머류 및 다염기산류를, 물/유기용매에 용해할 때에, 용매에 첨가하는 차례는, 폴리머류 또는 다염기산류 중 어느 쪽을 먼저 해도, 동시에 해도 좋다. 용해 방법은 실온 교반으로 충분하지만, 필요에 따라서 가열해도 좋다.

[0065] 본 발명의 수계 슬러리 조성물을 이용해서 이루어지는 축전 장치 전극판용의 도공액은, 물/유기용매에, 다당계 폴리머류와 도전성 필러 및 다염기산류를 첨가하여 혼련하는 것에 의해서 얻어진다. 도공액으로 한 경우에 있어서의 각 성분의 비율은, 도공액을 100 질량부로 한 경우, 폴리머류가 0.5?10 질량부, 다염기산류가 0.02?10 질량부, 및 도전성 필러가 1?20 질량부인 것이 특히 바람직하다. 또, 도공액의 고형분은 0.1?40 질량%, 보다 바람직하게는, 1?35 질량%인 것이 바람직하다.

[0066] 게다가, 본 발명으로 사용하는 축전 장치 전극판용 도공액은, 상기 성분 이외의 임의의 성분, 예를 들면, 다른 가교제 등을 포함할 수 있다. 그 외의 가교제로서는, 예를 들면, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르와 같은 에폭시 화합물; 톨루일렌디이소시아네이트, 크실리렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트, 페닐디이소시아네이트와 같은 이소시아네이트 화합물이나 그것들을 페놀류, 알코올류, 활성 메틸렌류, 메르캅탄류, 산아미드류, 이미드류, 아민류, 이미다졸류, 요소류, 카르바미드류(carbamic acids), 이민류, 옥심류, 아황산류 등의 블록제로 블록한 블록이소시아네이트 화합물; 글리옥살, 글루탈알데히드, 디알데히드 전분과 같은 알데히드 화합물을 들 수 있다.

[0067] 또, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 헥산디올디아크릴레이트와 같은 (메타)아크릴레이트 화합물; 메틸올멜라민, 디메틸올요소와 같은 메틸올 화합물; 아세트산지르코닐, 탄산지르코닐, 유산티타늄과 같은 유기산 금속염; 알루미늄트리메톡시드, 알루미늄트리부톡시드, 티타늄테트라에톡시드, 티타늄테트라부톡시드, 지르코늄테트라부톡시드, 알루미늄디프로폭시드아세틸아세토네이트, 티타늄디메톡시드비스(아세틸아세토네이트), 티타늄디부톡시드비스(에틸아세토아세테이트)와 같은 금속 알콕시드 화합물을 들 수 있다.

[0068] 또, 비닐메톡시실란, 비닐에톡시실란, 3-글리시독시프로필트리메톡시실란, 3-글리시독시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리메톡시실란, 3-아미노프로필트리에톡시실란, 3-이소시아네이트프로필트리에톡시실란, 이미다졸실란과 같은 실란 커플링제; 메틸트리메톡시실란, 테트라에톡시실란, 메틸트리에톡시실란과 같은 실란 화합물; 카르보다이미드 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 가교제의 사용은 필수는 아니지만, 사용하는 경우에는, 가교제의 양은, 수지 바인더로서 이용되는 다당계 폴리머류의 1?100 질량%가 적합하다.

[0069] 본 발명에서 사용하는 축전 장치 전극판용 도공액의 구체적인 조제 방법에 대해서 설명한다. 먼저, 상기에 예를 든 바와 같은 재료로부터 적절하게 선택된 수지 바인더인 다당계 폴리머류, 도전성 필러, 다염기산류, 물의 함유량이 30 질량% 이상이 되도록 물/유기용매에 첨가하고, 종래 공지의 혼합기를 사용하여 혼합 분산하는 것에 의해서 도공액이 조제된다. 혼합기로서는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 너레기(mix-muller), 초음파 분산기, 호모지나이저(homogenizer), 플래네티리 믹서(planetary mixer), 호바트 믹서(Hobart mixer) 등을 사용할 수 있다. 또, 도전성 필러를, 너레기, 플래네티리 믹서, 헨셸 믹서(Hanschel mixer), 옴니 믹서(omni-mixer) 등의 혼합기를 사용하여 먼저 혼합하고, 이어서, 이것에, 수지 바인더인 다당계 폴리머류, 및 다염기산류를 첨가하여 균일하게 혼합하는 방법도 바람직하다. 이들 방법을 채택하는 것에 의해, 용이하게 균일한 도공액을 얻을 수 있다.

[0070] 상기와 같이 해서 조제되는 도공액의 점도는, 도공기의 종류나 도공 라인의 형상에 따라서도 다르지만, 통상, 10?100,000mPa?s, 바람직하게는, 50?50,000mPa?s, 보다 바람직하게는 100?20,000mPa?s이다. 도포하는 도공액의 양은 특별히 제한되지 않지만, 건조한 후에 형성되는 도공막층의 두께가, 통상, 0.05?100 μ m, 바람직하게는 0.1?10 μ m 가 되는 양이 일반적이다. 한편, 상기의 값은, B형 회전 점도계, 회전수 30rpm으로 측정했을 때의 25℃에 있어서의 점도이다.

- [0071] 본 발명에 있어서의 전극판의 제조방법은, 상기한 구성의 도공액을 사용하여, 집전체와 전극의 사이에 도공막을 형성, 배치하는 것을 특징으로 한다. 전극판의 제조에 사용하는 집전체는, 도전성을 가지고, 또한 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료가 사용된다. 그 중에서도, 알루미늄, 탄탈, 니오브, 티타늄, 니켈, 하프늄, 지르코늄, 아연, 텅스텐, 비스무트, 안티몬, 스테인리스강, 구리, 금, 백금 등의 금속재료가 바람직하고, 전해액이 우수한 내식성을 가지며, 경량으로 기계 가공이 용이한 알루미늄이 특히 바람직하다. 집전체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 통상, 두께 5?30 μ m 정도의 시트형상의 것(금속박)을 사용한다. 이들 집전체의 표면은 미리, 실란계, 티타네이트계, 알루미늄계 등의 커플링제에 의해 처리해 둘 수 있다.
- [0072] 상기 도공액을 상기 집전체의 표면에, 그라비어 코트(gravure coating), 그라비어 리버스 코트, 롤 코트, 마이어바 코트(Mayer bar coating), 브레이드 코트, 나이프 코트, 에어 나이프 코트, 콤파 코트, 슬롯 다이 코트, 슬라이드 다이 코트, 딥 코트, 익스트루전 코트, 스프레이 코트, 브러시 코트(brush coating) 등의 각종 도공 방법을 이용하여, 건조 두께로 0.1?10 μ m, 바람직하게는 0.1?5 μ m, 보다 바람직하게는 0.1?2 μ m의 범위로 도포한 후, 가열 건조하여 도공막층을 얻을 수 있다. 도공막의 막두께가 0.1 μ m 미만에서는 균일하게 도공하는 것이 어렵고, 10 μ m를 넘으면 도막의 가요성이 저하하는 경우가 있다.
- [0073] 가열 건조시에는, 수지 바인더인 다당계 폴리머류를 충분히 가교시키고, 형성되는 도공막층의 집전체에 대한 밀착성 및 전해액에 대한 수지 바인더의 전기화학적 안정성을 향상시키기 위해서, 100 $^{\circ}$ C 이상에서 1초간 이상, 보다 바람직하게는, 100?250 $^{\circ}$ C에서 1초에서 60분간 가열하면 좋다. 가열 처리 조건이 100 $^{\circ}$ C 미만 또는 1초 미만에서는, 도공막층의 집전체에 대한 도공막층의 밀착성 및 전해액에 대한 수지 바인더의 전기 화학적 안정성을 만족할 수 없는 경우가 있으므로 바람직하지 않다.
- [0074] 게다가, 상기와 같이 해서 도공 및 건조 처리하여 형성된 도공막층의 위에 전극층을 도공하고, 전극판을 형성한다. 균질성을 보다 향상시키기 위해서, 상기 전극층에 금속 롤, 가열 롤, 시트 프레스기 등을 사용하여 프레스 처리를 실시하고, 본 발명의 전극판을 형성하는 것도 바람직하다. 이때의 프레스 조건으로서는, 500kgf/cm² 미만에서는 전극층의 균일성을 얻기 어렵고, 또, 7,500 kgf/cm²를 넘으면, 집전체를 포함한 전극판 자체가 파손해버리기 때문에, 프레스 조건은 500?7,500kgf/cm²의 범위가 바람직하다.
- [0075] 이상과 같이 해서 얻어지는 전극판은, 집전체와 전극층의 사이에, 도전성 필러와, 다염기산류로 가교된 수지 바인더인 다당계 폴리머류로 이루어지는 도공막층이 형성, 배치되어 있으며, 상기 도공막층은 상기와 같은 특성을 가지고 있다.
- [0076] 이상과 같이 해서 제작한 본 발명의 양극 및 음극의 전극판을 사용하여, 비수 전해액 이차전지, 예를 들면, 리튬계 이차전지를 제작하는 경우에는, 전해액으로서, 용질의 리튬염을 유기용제나 이온 액체에 녹인 비수 전해액이 사용된다. 비수 전해액을 형성하는 용질의 리튬염으로서는, 예를 들면, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆, LiCl, LiBr 등의 무기 리튬염, 및 LiB(C₆H₅)₄, LiN(SO₂CF₃)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, LiOSO₂CF₃, LiOSO₂C₂F₅, LiOSO₂C₃F₇, LiOSO₂C₄F₉, LiOSO₂C₅F₁₁, LiOSO₂C₆F₁₃, LiOSO₂C₇F₁₅ 등의 유기 리튬염 등이 사용된다.
- [0077] 상기 유기용제로서는, 환상 에스테르류, 쇠상 에스테르류, 환상 에테르류, 쇠상 에테르류 등을 들 수 있다. 환상 에스테르류로서는, 예를 들면, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, γ -부티롤락톤, 비닐렌카보네이트, 2-메틸- γ -부티롤락톤, 아세틸- γ -부티롤락톤, γ -발레롤락톤 등을 들 수 있다.
- [0078] 쇠상 에스테르류로서는, 예를 들면, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디부틸카보네이트, 디프로필카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸부틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸부틸카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 부틸프로필카보네이트, 프로피온산알킬에스테르, 말론산디알킬에스테르, 아세트산알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0079] 환상 에테르류로서는, 예를 들면, 테트라히드로푸란, 알킬테트라히드로푸란, 디알킬알킬테트라히드로푸란, 알콕시테트라히드로푸란, 디알콕시테트라히드로푸란, 1,3-디옥소란, 알킬-1,3-디옥소란, 1,4-디옥소란 등을 들 수 있다. 쇠상 에테르류로서는, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 디에틸에테르, 에틸렌글리콜디알킬에테르, 디에틸렌글리콜디알킬에테르, 트리에틸렌글리콜디알킬에테르, 테트라에틸렌글리콜디알킬에테르 등을 들 수 있다.
- [0080] 리튬염을 녹이는 이온 액체는, 유기 양이온과 음이온의 조합에 의한 이온만으로 이루어지는 액체이다. 유기 양이온으로서는, 예를 들면, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 이온 등의 디알킬이미다졸륨 양이온, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸륨 이온 등의 트리알킬이미다졸륨 양이온, 디메틸에틸메톡시암모늄 이온 등의 테트라알킬암모늄

이온, 1-부틸피리디늄 이온 등의 알킬피리디늄 이온, 메틸프로필피롤리디늄 이온 등의 디알킬피롤리디늄 이온, 메틸프로필피페리디늄 이온 등의 디알킬피페리디늄 이온의 적어도 일종을 들 수 있다.

[0081] 이들 유기 양이온의 쌍으로 되는 음이온으로서는, AlCl_4^- , PF_6^- , $\text{PF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3^-$, $\text{PF}_3(\text{CF}_3)_3^-$, BF_4^- , $\text{BF}_2(\text{CF}_3)_2^-$, $\text{BF}_3(\text{CF}_3)^-$, CF_3SO_3^- (TfO; 트리플레이트 음이온), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (TFSI; 트리플루오로메탄술포닐), $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ (FSI; 플루오로술포닐), $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ (TFSM) 등을 사용할 수 있다. 한편, 전지의 다른 구성은 종래 기술의 경우와 동일하다.

[0082] <커패시터>

[0083] 본 발명의 수계 슬러리 조성물을 이용해서 이루어지는 도공액에 의해서 형성되는 도공막을, 커패시터용 전극판 및 커패시터의 제조에 응용하는 경우를 이하에 설명한다. 이 경우의 커패시터용 전극판용의 도공액도, 상기 다당계 폴리머류, 다염기산류 및 도전성 필러를 함유해서 이루어진다.

[0084] 상기 도공막을 형성할 때에 사용하는 도공액에 있어서의 수지 바인더인 다당계 폴리머류의 양은, 도공액 100 질량부당 고형 분량으로 바람직하게는 0.1?20 질량부, 보다 바람직하게는 0.5?10 질량부이다. 폴리머류의 양이 너무 적으면 도공막층으로부터 도공막 성분이 탈락하기 쉬워지므로 바람직하지 않다. 또, 반대로 너무 많으면, 도전성 필러가 폴리머류에 덮여 가려져서 전극판의 내부 저항이 증대할 우려가 있으므로 바람직하지 않다.

[0085] 이 경우의 다염기산류로서는, 종래 공지의 프리(free)한 산 또는 그 유도체를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 수지 바인더로서 사용되는 다당계 폴리머류의 가교성의 면으로부터, 특히 3가 이상의 다염기산류인, 1,2,3-프로판트리카복실산, 1,2,4-시클로헥산트리카복실산, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 트리멜리트산, 피로멜리트산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산 및 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산 및 그들의 산무수물이 바람직하다. 이들의 다염기산류는 상기 도공액에 혼합해서 사용한다.

[0086] 상기 도공막을 형성할 때에 사용하는 도공액에 있어서의 다염기산류의 사용량은, 상기 다당계 폴리머류 100 질량부당 1?150 질량부이며, 2?100 질량부가 바람직하다. 상기 다염기산류의 사용량이 1 질량부 미만이면, 가교 폴리머의 가교 밀도가 낮고, 형성되는 도공막층의 집전체에 대한 밀착성 및 가교 폴리머의 전해액에 대한 불용해성, 비팽윤성, 전기적 화학 안정성의 점에서 불충분하기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 상기 사용량이 150 질량부를 넘으면, 형성되는 피막 혹은 도공막층의 가요성이 저하되므로 바람직하지 않고, 비경제적이다.

[0087] 도전성 필러로서는, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 카본블랙 등의 도전성 카본을 사용할 수 있으며, 이들은 상기 도공액에 혼합해서 사용한다. 도전성 재료를 사용하는 것에 의해, 도공막의 전기적 접촉이 한층 향상하고, 커패시터의 내부 저항이 낮아지고, 또한 용량 밀도를 높게 할 수 있다. 도전성 필러의 사용량은, 도공액 100 질량부에 대해서 통상 0.01?20 질량부, 바람직하게는 1?15 질량부이다.

[0088] 상기의 도공액은, 다당계 폴리머류 용액, 다염기산류, 도전성 필러를, 혼합기를 사용하여 혼합해서 제조할 수 있다. 혼합기로서는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 뇌쇄기, 초음파 분산기, 호모지나이저, 플래너터리 믹서, 호바트 믹서 등을 사용할 수 있다. 또, 도전성 필러를, 뇌쇄기, 플래너터리 믹서, 헨셀 믹서, 옴니 믹서 등의 혼합기를 사용하여 먼저 혼합하고, 이어서 수지 바인더인 다당계 폴리머류 용액을 첨가하여 균일하게 혼합하는 방법도 바람직하다. 이 방법을 채택하는 것에 의해, 용이하게 균일한 도공액을 얻을 수 있다.

[0089] 본 발명의 커패시터용 전극판은, 수지 바인더인 다당계 폴리머류 용액, 다염기산류 및 도전성 필러를 포함하는 도공액을, 집전체와 전극층간에 도포 및 건조해서 도공막층을 형성해서 이루어진다. 집전체는, 도전성을 가지며 또한 전기화학적으로 내구성이 있는 재료가 사용된다. 그 중에서도, 내열성을 가진다는 관점으로부터, 알루미늄, 티타늄, 탄탈, 스테인리스강, 금, 백금 등의 금속재료가 바람직하고, 알루미늄 및 백금이 특히 바람직하다. 집전체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 통상, 두께 0.001?0.5mm 정도의 시트형상의 것을 사용한다.

[0090] 도공막층의 형성 방법은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 상기의 커패시터 전극용 도공액을 집전체-전극층간에 도포하고, 건조하여 집전체-전극층간에 도공막층을 형성하는 방법이다. 상기 도공액의 도포 방법로서는, 예를 들면, 닥터블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 블러시법, 스프레이 코트법 등의 방법을 들 수 있다.

[0091] 도공액의 점도는, 도공기의 종류나 도공 라인의 형상에 따라서도 다르지만, 통상 10?100,000mPa?s, 바람직하

게는, 50?50,000mPa?s, 보다 바람직하게는 100?20,000mPa?s이다. 도포하는 도공액의 양은 특별히 제한되지 않지만, 건조해서 용제를 제거한 후에 형성되는 도공막층의 두께가, 통상, 0.05?100 μ m, 바람직하게는 0.1?10 μ m, 보다 바람직하게는 0.1?2 μ m가 되는 양이 일반적이다. 상기 도공막층의 건조 방법 및 건조 조건 등은, 상기 전지용 전극판에 있어서의 경우와 동일하다.

[0092] 상기의 전극판을 가지는 본 발명의 커패시터는, 상기의 전극판, 전해액, 세퍼레이터 등의 부품을 사용하여, 통상의 방법에 따라서 제조할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 세퍼레이터를 개입시켜서 전극판을 서로 겹쳐서, 이것을 커패시터 형상에 따라서 감고, 꺾는 등 하여 용기에 넣고, 용기에 전해액을 주입해서 밀봉하여 제조할 수 있다.

[0093] 전해액은, 특별히 한정되지 않지만, 전해질을 유기용매에 용해한 비수 전해액이 바람직하다. 예를 들면, 전기 이중층 커패시터용의 전해질로서는, 종래부터 공지된 것을 모두 사용할 수 있으며, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트, 트리에틸모노메틸암모늄테트라플루오로보레이트, 테트라에틸암모늄헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다. 또, 리튬 이온 커패시터용의 전해질로서는, 예를 들면, LiI, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiPF₆ 등의 리튬염을 들 수 있다.

[0094] 이들 전해질을 용해시키는 용매(전해액 용매)도, 일반적으로 전해액 용매로서 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트 등의 카보네이트류; γ -부티롤락톤 등의 락톤류; 술폴란류; 아세토니트릴 등의 니트릴류를 들 수 있으며, 이들은 단독 또는 2종 이상의 혼합 용매로서 사용할 수 있다. 그 중에서도, 내전압이 높기 때문에 카보네이트류가 바람직하다. 전해액의 농도는 통상 0.5몰/L 이상, 바람직하게는 0.8몰/L 이상이다.

[0095] 세퍼레이터로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀제의 미공막(微孔膜) 또는 부직포; 일반적으로 전해 콘덴서지(electrolytic capacitor paper)로 불리는 펄프를 주원료로 하는 다공질막; 등 공지의 것을 사용할 수 있다. 또, 무기 세라믹 분말과 수지 바인더를 용제에 분산시키고, 전극층상에 도포, 건조하여 세퍼레이터를 형성하여도 좋다. 세퍼레이터를 대신해서 고체 전해질 혹은 겔 전해질을 사용하여도 좋다. 또, 용기의 다른 재료에 대해서는 통상의 커패시터에 사용되는 것을 모두 사용할 수 있다.

[0096] [실시예]

[0097] 다음에, 실시예 및 비교예를 들어서 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 한편, 문중의 「부」 또는 「%」는 질량 기준이다. 또, 본 발명은 이들 실시예에 의해서 한정되는 것은 아니다.

[0098] < 각종 폴리머 용액의 제작 >

[0099] 표 1에, 실시예 및 비교예에서 사용한 각종 폴리머 용액의 조성을 표시하였다. 각종 폴리머 용액에 사용한 다염기산류는, 1,2,3-프로판트리카복실산을 PTC, 1,2,4,5-시클로헥산테트라카복실산을 CHTC, 1,2,3,4-부탄테트라카복실산을 BTC, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산을 NTC, 및 1,2,3,4,5,6-시클로헥산헥사카복실산을 CHHC로, 각각 약기(略記)하였다. 또, 각종 폴리머 용액에 사용한 유기용매는, 메틸알코올을 MeOH, 에틸알코올을 EtOH, 이소프로필알코올을 IPA, t-부틸알코올을 TBA, N-메틸-2-피롤리돈을 NMP로 약기하였다.

[0100] < 예 1-1 >

[0101] 이온 교환수 75부에, 글리세릴화 키토산 10부를 분산하고, 상기 분산액에 BTC를 10부 더한 후, 실온에서 4시간 교반 용해하였다. 다음에, 이것에, 교반하, IPA를 5부 혼합하고 100부의 글리세릴화 키토산수/IPA 용액을 조제하였다.

[0102] < 예 1-2?1-20 >

[0103] 표 1에 표시하는 바와 같이, 폴리머의 종류 및 사용량(질량), 다염기산류의 종류 및 사용량, 유기용매의 종류 및 사용량, 물과 유기용매의 배합비를 변경하고, 예 1-1과 동일한 방법에 따라서, 본 발명의 도공액용에 적용할 수 있는 수계의 각 폴리머 용액을 조제하였다.

[0104] < 예 1-21 >

[0105] 이온 교환수 20부에 글리세릴화 키토산 2부를 분산하고, 상기 분산액에 BTC 2부를 더한 후, 실온에서 4시간 교반해서 용해하였다. 다음에, 교반하, IPA를 76부 혼합한 바, 글리세릴화 키토산의 석출을 발생시켜 버려서, 양호한 도공막층의 형성을 하나의 목적으로 하는 본 발명의 슬러리에 사용 가능한 양호한 폴리머 용액을 얻을 수 없었다.

표 1

폴리머 용액

예	폴리머		다염기산		물/유기용매		
	종류	부	종류	부	물	유기용매	
						종류	부
1-1	글리세릴화키토산	10	BTC	10	75	IPA	5
1-2	글리세릴화키토산	5	BTC	5	72	IPA	18
1-3	글리세릴화키토산	5	BTC	5	63	IPA	27
1-4	글리세릴화키토산	5	BTC	5	54	IPA	36
1-5	글리세릴화키토산	5	BTC	5	36	MeOH	54
1-6	글리세릴화키토산	5	CHTC	2	45	EtOH	48
1-7	글리세릴화키토산	8	피로멜리트산	2	63	TBA	27
1-8	글리세릴화키토산	10	NTC	2	84	아세트산에틸	4
1-9	글리세릴화키토산	5	PTC	5	54	아세톤	36
1-10	글리세릴화키토산	3	CHHC	5	52	NMP	40
1-11	히드록시에틸키토산	10	피로멜리트산	5	54	IPA	31
1-12	히드록시프로필키토산	10	트리멜리트산	6	42	IPA	42
1-13	히드록시부틸키토산	5	무수피로멜리트산	5	63	IPA	27
1-14	히드록시에틸셀룰로오스	5	아디핀산	5	63	EtOH	27
1-15	히드록시프로필셀룰로오스	5	구연산	3	52	MeOH	40
1-16	카르복시메틸셀룰로오스	5	BTC	3	82	NMP	10
1-17	양이온화 셀룰로오스	5	피로멜리트산	2	83	IPA	10
1-18	히드록시에틸전분	5	주석산	2	43	MeOH	50
1-19	알긴산프로필렌 글리콜에스테르	5	무수트리멜리트산	3	80	IPA	12
1-20	글리세릴화키토산	5	BTC	5	90	-	-
1-21	글리세릴화키토산	2	BTC	2	20	IPA	76

[0106]

[0107]

<슬러리 조성물, 도공막의 제작 및 평가>

[0108]

[실시에 1]

[0109]

(슬러리 조성물)

[0110]

본 실시예에서 사용한 소수성 필러를 포함하는 슬러리 조성물을, 이하의 방법에 따라 제작하였다. 소수성 필러로서의 아세틸렌블랙 10부과, 표 1의 예 1-1의 폴리머 용액 90부의 배합비로, 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합시켜서 슬러리 조성물을 얻었다.

[0111]

상기에서 얻어진 슬러리 조성물의 점도를 B형 회전 점도계(25℃, 30rpm, 로터(rotor) No.3)로 측정한바, 슬러리 점도는 0.9Pa·s였다.

[0112]

얻어진 슬러리 조성물을 바 코터(bar coater) No.6을 사용하여 유리판에 도포 전색(展色)하고, 도막의 외관을 목시(눈으로 봄)로 확인하여, 소수성 필러의 분산성을 평가하였다. 도막이 균일하고, 시딩(seeding), 금(streaks), 불규칙함(irregularities)이 보이지 않는 경우를 분산성 「양호」라고 하고, 도막에 시딩이나 금, 불규칙함이 보여지는 경우를 분산성 「불량」이라고 평가하였다.

[0113]

게다가, 상기에서 얻어진 슬러리 조성물의 보존 안정성을 확인하기 위해, 슬러리 조성물을 500ml 유리 용기에 넣고, 1개월간, 실온에 정치하여 보존하고, 보존후 상태 관찰을 행하여 평가하였다. 상청액(supernatant)의 발생 및 필러 침강이 없는 것을 A, 상청액 발생과 필러 침강이 있어도, 용기를 가볍게 흔들면 필러가 재분산하는 것을 B, 상청액 발생과 필러 침강이 있고, 용기를 가볍게 흔든 정도로는 필러는 재분산되지 않고, 분산기에 의한 재분산이 필요한 것을 C라고 평가하였다.

[0114]

(도공막)

[0115]

상기에서 얻어진 슬러리 조성물을 사용하여, 두께 20μm의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체를 기체로 하여, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 롤 코터로 슬러리 조성물을 도공하였다. 그 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처

리하고, 더, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 폴리머 성분을 가교시키고, 집전체 위에 건조 막두께가 1 μ m의 도공막(도공막층)을 형성하였다.

[0116] 상기에서 얻은 도공막층에, 커터(cutter)를 사용하여 직교하는 중형 11개씩의 평행선을 1mm의 간격으로 당기고, 1cm²의 안에 100개의 모눈을 형성하였다. 이 면에 맨딩 테이프를 붙이고, 그 후, 테이프 박리를 행하고, 박리하지 않은 모눈의 개수를 구해서, 집전체와의 밀착성의 척도로 하였다. 10회의 평균치는, 99.0개였다. 또, 상기 모눈을 형성한 도공막층을 EC(에틸렌카보네이트) : PC(프로필렌카보네이트) : DME(디메톡시에탄)를 각각 부피비 1 : 1 : 2로 배합한 혼합 용매에, 지지염 (supporting salt)으로서 1몰의 LiPF₆을 용해한 용액에, 70℃에서 72시간 침지한 후의 도공막층 상태를 관찰하고, 변화가 없는 것을 용해?팽윤성 「없음」이라고 하고, 도공막층이 박리 또는 팽윤한 것을 용해?팽윤성 「있음」으로서 표시하였다.

[0117] 게다가, 상기의 도공막층의 도전성을 평가하기 위해, 콤팩트 롤 코터로 슬러리 조성물을 유리판상에 도공한 후, 200℃의 오븐에서 1분간 건조 처리하고, 도전성 도공막(건조 막두께 4 μ m)을 형성하였다. 얻어진 도공막의 표면 저항율을 JIS K 7194에 따라, 4탐침법으로 구하였다. 측정은 미즈비시카가쿠사 제품 LORESTA-GP, MCP-T600을 사용하고, 25℃, 상대습도 60%의 조건하에서 측정하였다.

[0118] [실시에 2?19, 비교예 1?3]

[0119] 실시예 1에 있어서의 예 1-1의 폴리머 용액 및 도전성 필러를 대신해서, 표 2에 기재된 폴리머 용액 및 도전성 필러를 사용한 이외는, 실시예 1과 동일하게 하여, 슬러리 조성물 및 도공막을 제작하였다. 그리고, 슬러리 조성물의 점도(25℃, 30rpm, 측정시의 로터는 점도에 맞춰서 적절히 선택하여 사용), 분산성, 보존안정성, 형성한 도공막의 밀착성, 용해?팽윤성 및 표면 저항율을 조사하여, 표 2에 결과를 표시하였다. 한편, 비교예 2에서는, 바인더 수지에, 폴리비닐리덴플루오라이드의 5% NMP용액(이하, PVDF용액으로 기재)을 사용하고, 비교예 3에서는 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스(증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스나트륨을 사용)를 사용하였다.

[0120] [표 2-1]

슬러리 조성물의 조성과 물성

	폴리머 용액	슬러리 조성물 100부중의 필러의 종류와 사용량		슬러리 점도 (Pa·s)	분산성	보존 안정성	밀착성 (평균치)	용해·팽윤성	표면 저항율 ($\Omega/\square$)
		종류	부						
실시예1	예1-1	AB	10	0.9	양호	B	99	없음	1300
실시예2	예1-2	AB	5	2.7	양호	A	100	없음	1200
실시예3	예1-3	AB	5	9.4	양호	A	100	없음	1300
실시예4	예1-4	AB	5	9.3	양호	A	100	없음	1100
실시예5	예1-5	AB	5	1.5	양호	A	99	없음	1000
실시예6	예1-6	AB	5	3.1	양호	A	95	없음	1200
실시예7	예1-7	AB	8	6.0	양호	A	92	없음	730
실시예8	예1-8	AB	10	1.3	양호	A	90	없음	540
실시예9	예1-9	AB	5	0.8	양호	B	100	없음	940
실시예10	예1-10	AB	5	0.5	양호	B	97	없음	1100

AB : 아세틸렌블랙 [덴키카가쿠고교(주) 제품, DENKA BLACK HS-100]

KB : 케첸블랙 [라이온(주) 제품, ECP6005D]

FB : 퍼니스블랙 [토카이카본(주) 제품, TOKA BLACK #4500]

CNT : 카본나노튜브

[도요카세이코교(주), 다층형, 직경 40-60mm, 길이 1-2 μ m]

SBR : 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스

[닛폰 에이엔엘(주) 제품, NALSTAR SR-112]

CMC : 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨

[닛폰 세이시케미칼(주) 제품, SUNROSE F-600LC]

[0121]

[0122] [표 2-2]

슬러리 조성물의 조성과 물성

	폴리머 용액	슬러리 조성물 100부중의 필러의 종류와 사용량		슬러리 점도 (Pa·s)	분산성	보존 안정성	밀착성 (평균치)	용해·팽윤성	표면 저항율 ($\Omega/\square$)
		종류	부						
실시에11	예1-11	AB	10	16.4	양호	A	99	없음	690
실시에12	예1-12	AB	15	19.7	양호	A	99	없음	460
실시에13	예1-13	AB	10	4.9	양호	A	100	없음	830
실시에14	예1-14	KB	3	11.7	양호	A	94	없음	880
실시에15	예1-15	FB	5	5.2	양호	A	96	없음	2,900
실시에16	예1-16	AB	10	2.9	양호	A	98	없음	620
실시에17	예1-17	AB	8	1.7	양호	A	97	없음	750
실시에18	예1-18	AB	10	2.3	양호	A	95	없음	510
실시에19	예1-19	CNT	2	3.5	양호	A	91	없음	230
비교예1	예1-20	AB	5	0.09	불량	C	99	없음	3,700
비교예2	PVDF 용액	AB	5	3.6	양호	A	37	있음	1,800
비교예3	SBR+CMC 분산액	AB	5	2.1	양호	A	95	있음	2,000

AB : 아세틸렌블랙 [덴키카가쿠고교(주) 제품, DENKA BLACK HS-100]

KB : 케첸블랙 [라이온(주) 제품, ECP6005D]

FB : 퍼니스블랙 [토카이카본(주) 제품, TOKA BLACK #4500]

CNT : 카본나노튜브

[도요카세이코교(주), 다중형, 직경 40-60mm, 길이 1-2μm]

SBR : 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스

[닛폰 에이앤엘(주) 제품, NALSTAR SR-112]

CMC : 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨

[닛폰 세이시케미칼(주) 제품, SUNROSE F-600LC]

[0123]

[0124] [전지로의 응용]

[0125] [실시에 20(양극 전극판, 음극 전극판, 전지)]

[0126] (양극 전극판)

[0127] 실시예 1의 슬러리 조성물을 사용하여, 두께 20μm의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체를 기체로 하여, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 롤 코터로 슬러리 조성물을 도공하였다. 그 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 폴리머 성분을 가교시켜서, 집전체 위에 건조 막두께가 1μm의 도공막을 형성하였다.

[0128] 다음에, 양극 활물질을 포함하는 양극 액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 양극 액의 재료로서, 1?100μm의 입자지름을 가지는 LiCoO₂ 분말을 90부, 도전조제로서 아세틸렌블랙을 5부, 바인더로서 PVDF 용액 50부의 배합비로, 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합하는 것에 의해, 슬러리 형태의 양극 활물질을 포함하는 양극 액을 얻었다.

[0129] 상기에서 얻어진 양극 액을 사용하여, 상기 양극 집전체 도공막층의 표면에 콤팩트 롤 코터로 도포 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하고 도공막층상에 건조 막두께가 100μm의 활물질층을 형성한 양극 복합층을 얻었다. 이상의 방법으로 얻어진 양극 복합층을, 5,000kgf/cm²의 조건으로 프레스를 행하여 막을 균일하게 하였다. 다음에, 80℃의 진공 오븐중에서 48시간 에이징(aging)하고 휘발분(물이나 용제 등)을 충분히 제거하여 양극 전극판을 얻었다.

[0130] (음극 전극판)

[0131] 실시예 1의 슬러리 조성물을 사용하여, 구리박 집전체를 기체로서, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 롤 코터로 슬러리 조성물을 도공 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 폴리머 성분을 가교시키고, 집전체 위에 건조 막두께가 1μm의 도공막층을 형성하였다.

[0132] 다음에, 음극 활물질을 포함하는 음극 액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 음극 액의 재료로서는, 석탄 코크스를 1200℃에서 열분해하여 얻어지는 카본 분말을 90부, 도전조제로서 아세틸렌블랙을 5부, 바인더로서 PVDF 용액 50부의 배합비로, 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합하는 것에 의해 슬러리

형상의 음극 활물질을 포함하는 음극 액을 얻었다.

[0133] 상기에서 얻어진 음극 액을 사용하여, 상기의 도공막층의 표면에 더 콤팩트 코터로 도포한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하고 도공막층상에 건조 막두께가 100 μ m의 활물질층을 형성한 음극 복합층을 얻었다. 이상의 방법으로 얻어진 음극 복합층을, 5,000kgf/cm²의 조건으로 프레스를 행하고 막을 균일하게 하였다. 다음에, 80℃의 진공 오븐중에서 48시간 에이징하여 휘발분(물이나 용제 등)을 충분히 제거해서 음극 전극판을 얻었다.

[0134] (전지)

[0135] 이상에서 얻어진 양극 전극판 및 음극 전극판을 사용하여, 양극 전극판보다 폭이 넓은 3차원 공공(空孔) 구조(해면(海綿)형상)를 가지는 폴리올레핀계(폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그들의 공중합체)의 다공성 필름으로 이루어지는 세퍼레이터를 개입시키고, 소용돌이 형상으로 권회(捲回)하여, 먼저 전극체를 구성하였다. 다음에, 이 전극체를, 음극 단자를 겸하는 유저(有底) 원통 형상의 스테인리스 용기내에 삽입하고, AA사이즈로 정격 용량 500mAh의 전지를 조립하였다. 이 전지에 EC(에틸렌카보네이트) : PC(프로필렌카보네이트) : DME(디메톡시에탄)를 각각 부피비 1 : 1 : 2로 전량 1리터가 되도록 조제한 혼합 용매에, 지지염으로서 1몰의 LiPF₆를 용해한 것을 전해액으로서 주액하였다.

[0136] 전지 특성의 측정에는, 충방전 측정 장치를 이용하여, 25℃의 온도 조건으로 하기와 같이 하여 충방전 특성을 측정하였다. 각 20셀씩, 충전 전류 0.2CA의 전류치로, 먼저 충전 방향으로부터 전지 전압 4.1V가 될 때까지 충전하고, 10분간의 휴지의 뒤, 동일 전류로 2.75V가 될 때까지 방전하고, 10분간의 휴지의 뒤, 이하 동일 조건으로 100사이클의 충방전을 반복해서 충방전 특성을 측정하였다. 1사이클째의 충방전 용량치를 100으로 한 경우, 100번째의 충방전 용량치(이하, 충방전 용량 유지율로 약기)는 98%였다.

[0137] [실시예 21?25, 비교예 4(양극 전극판, 음극 전극판, 전지)]

[0138] 실시예 20에서 사용한 양극 전극판 및 음극 전극판의 제작에 사용한 실시예 1의 슬러리 조성물을 대신해서, 표 3에 기재한 슬러리 조성물을 사용한 이외는, 실시예 20과 동일하게 하여, 전극판 및 전지를 제작하였다. 얻어진 전지에 대해서, 실시예 20과 동일하게 하여 충방전 특성을 측정하였다. 결과를 표 3에 표시하였다.

표 3

양극 전극판, 음극 전극판, 전지

	양극 전극판의 제작에 사용한 슬러리 조성물	음극 전극판의 제작에 사용한 슬러리 조성물	충방전 용량 유지율
실시예20	실시예1의 슬러리 조성물	실시예1의 슬러리 조성물	98%
실시예21	실시예2의 슬러리 조성물	실시예2의 슬러리 조성물	99%
실시예22	실시예4의 슬러리 조성물	실시예4의 슬러리 조성물	98%
실시예23	실시예9의 슬러리 조성물	실시예9의 슬러리 조성물	97%
실시예24	실시예14의 슬러리 조성물	실시예14의 슬러리 조성물	96%
실시예25	실시예19의 슬러리 조성물	실시예19의 슬러리 조성물	98%
비교예4	비교예2의 슬러리 조성물	비교예2의 슬러리 조성물	81%

[0139]

[0140] [커패시터로의 응용]

[0141] [실시예 26(커패시터)]

[0142] 실시예 1의 슬러리 조성물을 사용하여, 두께 20 μ m의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체를 기체로서, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 코터로 슬러리 조성물을 도공한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하였다. 그리고, 더, 이것을 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에, 폴리머 성분을 가교시키고, 집전

체 위에 건조 막두께가 $0.5\mu\text{m}$ 의 도공막층을 형성하였다.

[0143] 다음에, 활물질을 포함하는 전극액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 전극액의 재료로서는, 비표면적 $1,500\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자지름 $10\mu\text{m}$ 의 고순도 활성탄 분말을 100부와, 도전성 재료로서 아세틸렌블랙을 8부를, 플래너터리 믹서에 넣고, 모든 고형분의 농도가 45%가 되도록, PVDF 용액을 더하여 60분간 혼합하였다. 그 후, 고형분 농도가 42%가 되도록 NMP로 희석하고 더 10분간 혼합하여, 전극액을 얻었다. 이 전극액을 상기 도공막 층상에 닥터 블레이드를 사용하여 도포하고, 80°C 에서 30분, 송풍 건조기로 건조하였다. 그 후, 롤 프레스기를 사용하여 프레스를 행하여 두께 $80\mu\text{m}$, 밀도 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 의 커패시터용 분극성 전극판을 얻었다.

[0144] 상기에 따라 제조한 커패시터용 분극성 전극판을 직경 15mm 의 원형으로 잘라낸 것을 2매 작성하고, 200°C 에서 20시간 건조시켰다. 이 2매의 전극판의 전극층면을 대향시키고, 직경 18mm , 두께 $40\mu\text{m}$ 의 원형 셀룰로오스제 세퍼레이터를 사이에 두었다. 이것을 폴리프로필렌제 패키징을 설치한 스테인리스강제의 코인형 외장 용기(직경 20mm , 높이 1.8mm , 스테인리스강 두께 0.25mm) 중에 수납하였다. 이 용기중에 전해액을 공기가 남지 않게 주입하고, 폴리프로필렌제 패키징을 개입시켜서 외장 용기에 두께 0.2mm 의 스테인리스강의 캡을 씌워서 고정하고, 용기를 봉지하여, 직경 20mm , 두께 약 2mm 의 코인형 커패시터를 제조하였다. 한편, 전해액으로서, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트를 프로필렌카보네이트에 1몰/리터의 농도로 용해시킨 용액을 사용하였다. 이렇게 해서 얻은 커패시터에 대해서, 정전 용량 및 내부 저항을 측정한 결과를 표 4에 표시하였다.

[0145] [실시에 27?30(커패시터)]

[0146] 실시예 26에서 사용한 실시예 1의 슬러리 조성물을 대신하여, 표 4에 기재된 슬러리 조성물을 사용한 이외는, 실시예 26과 동일하게 하여, 전극판 및 커패시터를 작성하고, 각 특성을 평가하였다. 결과를 표 4에 표시하였다.

[0147] [비교예 5]

[0148] 실시예 26에서 사용한 실시예 1의 슬러리 조성물을 대신하여, 비교예 2의 슬러리 조성물을 사용한 이외는 실시예 26과 동일하게 하여, 전극판 및 커패시터를 작성하였다. 그리고, 내부 저항 및 정전 용량을 측정하고, 실시예의 분극성 전극판 및 커패시터를 평가하는 기준으로 하였다.

[0149] 표 4에 있어서의 내부 저항 및 정전 용량에 대해서는, 다음과 같이 하여 측정을 행하고, 하기의 기준으로 평가하였다. 각각의 커패시터에 대해서, 전류 밀도 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 정전 용량 및 내부 저항을 측정하였다. 그리고, 비교예 5의 커패시터를 기준으로서, 각 실시예의 커패시터의 성능을 이하의 기준으로 평가하였다. 정전 용량은 클수록, 또, 내부 저항은 작을수록, 커패시터로서의 성능이 양호하다는 것을 나타낸다.

[0150] (정전 용량의 평가 기준)

[0151] A : 비교예 5보다도 정전 용량이 20% 이상 크다.

[0152] B : 비교예 5보다도 정전 용량이 10% 이상 20% 미만 크다.

[0153] C : 비교예 5와 정전 용량이 동등 이하이다.

[0154] (내부 저항의 평가 기준)

[0155] A : 비교예 5보다도 내부 저항이 20% 이상 작다.

[0156] B : 비교예 5보다도 내부 저항이 10% 이상 20% 미만 작다.

[0157] C : 비교예 5와 내부 저항이 동등 이하이다.

표 4

커패시터의 특성

	분극성 전극판의 제작에 사용한 슬러리 조성물	정전 용량	내부 저항
실시예26	실시예1의 슬러리 조성물	B	B
실시예27	실시예3의 슬러리 조성물	B	B
실시예28	실시예5의 슬러리 조성물	B	B
실시예29	실시예11의 슬러리 조성물	B	A
실시예30	실시예12의 슬러리 조성물	B	A
비교예5	비교예2의 슬러리 조성물	-	-

[0158]

[0159]

상기의 실시예 및 비교예로부터 분명하듯이, 본 발명의 슬러리 조성물로 이루어지는 도공막을 가져서 이루어지는 전극판을 작성하고, 상기 전극판을 사용하여 커패시터를 제조하면, 정전 용량이 크고, 내부 저항이 작은 커패시터를 얻을 수 있다.

[0160]

< 각종 폴리머 용액의 제작 >

[0161]

표 5에, 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용한 각종 폴리머 용액의 조성을 표시하였다. 표 5에 표시한 성분에 대한 하기에 나타난 것 이외의 약기는, 표 1과 동일하다. 각종 폴리머 용액에 사용한 극성 용매는, 디메틸설폭시드는 DMSO로 약기하였다.

[0162]

< 예 2-1 >

[0163]

NMP 92부 중에, 히드록시에틸셀룰로오스 [다이셀카가쿠고교(주) 제품, HEC DAICEL SP400] 5부를 분산하고, 상기 분산액에 PTC를 3부 더한 후, 50℃에서 2시간 교반 용해하고, 100부의 히드록시에틸셀룰로오스 용액을 조제하였다.

[0164]

< 예 2-2?2-14 >

[0165]

표 5에 표시하는 바와 같이, 폴리머의 종류 및 사용량(질량), 다염기산류의 종류 및 사용량, 극성 용매의 종류 및 사용량을 바꿔서, 예 2-1과 동일한 방법으로, 실시예, 참고예 및 비교예에서 사용하는 각종 폴리머 용액을 조제하였다.

표 5

폴리머 용액

예	폴리머		다염기산		극성용매	
	종류	부	종류	부	종류	부
2-1	히드록시에틸셀룰로오스	5	PTC	3	NMP	92
2-2	카르복시메틸셀룰로오스	4	BTC	4	물	92
2-3	양이온화 셀룰로오스	3	CHTC	2	NMP	95
2-4	히드록시에틸전분	5	트리멜리트산	4	NMP	91
2-5	카르복시메틸키토산	4	NTC	3	NMP	93
2-6	히드록시에틸키토산	5	CHHC	2	DMSO	93
2-7	글리세릴화키토산	5	피로멜리트산	5	NMP	90
2-8	알긴산프로필렌 글리콜에스테르	3	BTC	5	물	92
2-9	폴리알릴아민	5	BTC	2	물	93
2-10	폴리비닐아민	5	BTC	2	물	93

[0166]

[0167]

< 도공액 및 도공막의 제작 및 도공막의 평가 >

[0168] [참고예 1]

[0169] 본 참고예에서 사용한 소수성 필러를 포함하는 수계 슬러리 조성물로 이루어지는 도공액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 소수성 필러인 아세틸렌블랙을 5부와, 표 5의 예 2-1의 폴리머 용액을 95부의 배합비로, 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합시켜서 슬러리 형상의 도공액을 얻었다.

[0170] 상기에서 얻어진 도공액을 사용하여, 두께 20 μ m의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체를 기체로서, 상기 기체의 한 면에 콤팩트 코터로 도공액을 도공한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하였다. 그리고, 이것을 더 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 폴리머 성분을 가교시키고, 집전체 위에 건조 막두께가 1 μ m의 도공막을 형성하였다.

[0171] 상기의 도공막층에 커터를 사용하여 직교하는 중첩 11개씩의 평행선을 1mm의 간격으로 당겨서, 1cm² 안에 100개의 모눈을 형성하였다. 이 면에 멘딩 테이프를 붙이고, 그 후, 테이프 박리를 행하여, 박리하지 않았던 모눈의 개수를 구하고, 집전체와의 밀착성의 척도로 하였다. 10회의 평균치는 99.0개였다. 또, 상기 모눈을 형성한 도공막층을 EC(에틸렌카보네이트) : PC(프로필렌카보네이트) : DME(디메톡시에탄)를 각각 부피비 1 : 1 : 2로 배합한 혼합 용매에, 지지염으로서 1몰의 LiPF₆을 용해한 용액에, 70℃에서 72시간 침지한 후의 도공막층의 상태를 관찰하고, 변화가 없는 것을 용해?팽윤성 「없음」이라고 하고, 도공막층이 박리 또는 팽윤한 것을 용해?팽윤성 「있음」으로 표시하였다.

[0172] 게다가, 상기에서 얻은 도공막층의 도전성을 평가하기 위해, 콤팩트 코터로 도공액을 유리판상에 도공한 후, 200℃의 오븐에서 1분간 건조 처리하여, 도전성 도공막(건조 막두께 4 μ m)을 형성하였다.

[0173] 얻어진 도공막의 표면 저항율을 JIS K 7194에 따라서, 4탐침법으로 구하였다. 측정은 미즈비시카가쿠아날리테크사 제품 LORESTA-GP, MCP-T610을 사용하여, 25℃, 상대습도 60%의 조건하에서 측정하였다.

[0174] [실시예 31?34, 비교예 6, 7, 참고예 2?6]

[0175] 참고예 1에 있어서 사용한 예 2-1의 폴리머 용액을 대신하여 표 6에 기재된 각 폴리머 용액을 사용한 이외는, 참고예 1과 동일하게 하여 도공막을 제작하고, 그 밀착성, 용해?팽윤성, 표면 저항값을 조사하여, 표 6에 결과를 얻었다. 한편, 비교예 6에서는 PVDF 용액을, 비교예 7에서는 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스(중점제로서 카르복시메틸셀룰로오스나트륨을 사용)를 사용하였다.

표 6

슬러리 조성물의 조성과 물성

	폴리머 용액	사용량 *	밀착성 (평균치)	용해· 팽윤성	표면저항율 ($\Omega/\square$)
참고예1	예2-1	5	99	없음	1,310
참고예2	예2-3	5	92	없음	1,280
참고예3	예2-4	7	99	없음	1,520
참고예4	예2-5	4	95	없음	1,150
참고예5	예2-6	5	97	없음	1,120
참고예6	예2-7	5	100	없음	970
실시예31	예2-2	3	94	없음	1,070
실시예32	예2-8	5	91	없음	1,440
실시예33	예2-9	5	98	없음	1,330
실시예34	예2-10	5	97	없음	1,380
비교예6	PVDF 용액	5	37	있음	1,800
비교예7	SBR+CMC 분산액	3	95	있음	1,160

SBR : 스티렌부타디엔 공중합체 라텍스

[닛폰 에이엔엘(주) 제품, NALSTAR SR-112]

CMC : 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨

[닛폰 세이시케미칼(주) 제품, SUNROSE F-600LC]

* 도공액 100부당의 수지사용량 (부:고형분)

[0176]

- [0177] <양극 전극판, 음극 전극판, 전지의 제작과 평가>
- [0178] [참고예 7(양극 전극판, 음극 전극판, 전지)]
- [0179] (양극 전극판)
- [0180] 양극 활물질을 포함하는 양극 액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 양극 액의 재료로서는, 1?100 μ m의 입자지름을 가지는 LiCoO₂ 분말을 90부, 도전조제로서 아세틸렌블랙을 5부, 바인더로서 PVDF 용액 50부의 배합비로 사용하였다. 그리고, 이것을 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합하는 것에 의해, 슬러리 형상의 양극 활물질을 포함하는 양극 액을 얻었다.
- [0181] 상기에서 얻어진 양극 액을 사용하여, 참고예 1에서 얻은 도공막층의 표면에 콤팩트 롤 코터로 도포한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더, 이것을 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하고, 도공막층상에 건조 막두께가 100 μ m의 활물질층을 형성한 양극 복합층을 얻었다. 이상의 방법으로 얻어진 양극 복합층을, 5,000kgf/cm²의 조건으로 프레스를 행하고 막을 균일하게 하였다. 다음에, 80℃의 진공 오븐중에서 48시간 에이징하여 휘발분(용제나 미반응의 다염기산 등)을 충분히 제거하여 양극 전극판을 얻었다.
- [0182] (음극 전극판)
- [0183] 참고예 1의 도공액을 사용하여, 구리박 집전체를 기체로서, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 롤 코터로 도공액을 도공한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하였다. 게다가, 180℃의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 수지 바인더를 가교시키고, 집전체 위에 건조 막두께가 1 μ m의 도공막층을 형성하였다.
- [0184] 다음에, 음극 활물질을 포함하는 음극 액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 음극 액의 재료로서는, 석탄 코크스를 1,200℃에서 열분해해서 얻어지는 카본 분말을 90부, 도전조제로서 아세틸렌블랙을 5부, 바인더로서 PVDF 용액 50부의 배합비를 사용하였다. 구체적으로는, 플래너터리 믹서에서 회전수 60rpm으로 120분간 교반 혼합하는 것에 의해 슬러리 형상의 음극 활물질을 포함하는 음극 액을 얻었다.
- [0185] 상기에서 얻어진 음극 액을 사용하여, 상기의 도공막층의 표면에 콤팩트 롤 코터로 도포한 후, 110℃의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더 180℃의 오븐에서 2분간 건조하고 용매를 제거하여 도공막층상에 건조 막두께가 100 μ m의 활물질층을 형성한 음극 복합층을 얻었다. 이상의 방법으로 얻어진 음극 복합층을 5,000kgf/cm²의 조건으로 프레스를 행하고 막을 균일하게 하였다. 다음에, 80℃의 진공 오븐중에서 48시간 에이징하여 휘발분(용제나 미반응의 다염기산 등)을 충분히 제거하여 음극 전극판을 얻었다.
- [0186] (전지)
- [0187] 이상에서 얻어진 양극 전극판 및 음극 전극판을 사용하여, 양극 전극판보다 폭이 넓은 3차원 공공 구조(해면 형상)를 가지는 폴리올레핀계(폴리프로필렌, 폴리에틸렌 또는 그들의 공중합체)의 다공성 필름으로 이루어지는 세퍼레이터를 개입시키고, 소용돌이 형상으로 권회하여, 먼저 전극체를 구성하였다. 다음에, 이 전극체를, 음극 단자를 겸하는 유저 원통 형상의 스테인리스 용기내에 삽입하고, AA사이즈로 정격 용량 500mAh의 전지를 조립하였다. 이 전지에 EC(에틸렌카보네이트) : PC(프로필렌카보네이트) : DME(디메톡시에탄)를 각각 부피비 1 : 1 : 2로 전량 1리터가 되도록 조제한 혼합 용매에, 지지염으로서 1몰의 LiPF₆을 용해한 것을 전해액으로서 주액하였다.
- [0188] 전지 특성의 측정에는, 충방전 측정 장치를 사용하여, 25℃의 온도 조건으로 각 20셀씩, 충전 전류 0.2CA의 전류치로, 먼저 충전 방향으로부터 전지 전압 4.1V가 될 때까지 충전하고, 10분간의 휴지의 뒤, 동일 전류로 2.75V가 될 때까지 방전하고, 10분간의 휴지의 뒤, 이하 동일 조건으로 100사이클의 충방전을 반복하고, 충방전 특성을 측정하였다. 1사이클째의 충방전 용량치를 100으로 한 경우, 100번째의 충방전 용량치(충방전 용량 유지율)는 97%였다.
- [0189] [실시예 35?37, 참고예 8?9, 비교예 8(양극 전극판, 음극 전극판, 전지)]
- [0190] 참고예 7에서 사용한 양극 전극판 및 음극 전극판의 제작에 사용한 참고예 1의 도공액 및 도공막을 대신하여, 표 7에 기재된 도공액 및 도공막을 사용한 이외는, 참고예 7과 동일하게 하여, 전극판 및 전지를 제작하고, 충방전 특성을 측정하였다. 결과를 표 7에 표시한다.

표 7

양극 전극판, 음극 전극판, 전지의 예

	양극 전극판의 제작에 사용한 도공막	음극 전극판의 제작에 사용한 도공액	충방전 용량 유지율
참고예7	참고예1의 도공막	참고예1의 도공액	97%
참고예8	참고예4의 도공막	참고예4의 도공액	95%
참고예9	참고예6의 도공막	참고예6의 도공액	98%
실시예35	실시예32의 도공막	실시예32의 도공액	99%
실시예36	실시예33의 도공막	실시예33의 도공액	98%
실시예37	실시예34의 도공막	실시예34의 도공액	99%
비교예8	비교예6의 도공막	비교예6의 도공액	83%

[0191]

[0192] [커패시터로의 응용]

[0193] [참고예 10(커패시터)]

[0194] 참고예 1의 도공액을 사용하여, 두께 $20\mu\text{m}$ 의 알루미늄박으로 이루어지는 집전체를 기초로서, 상기 기체상의 한 면에 콤팩트 롤 코터로 도공액을 도공한 후, 110°C 의 오븐에서 2분간 건조 처리하고, 더 180°C 의 오븐에서 2분간 건조하여 용매를 제거하는 동시에 수지 바인더를 가교시켜서, 집전체 위에 건조 막두께가 $0.5\mu\text{m}$ 의 도공막층을 형성하였다.

[0195] 다음에, 활물질을 포함하는 전극액을 이하의 방법에 따라 제작하였다. 전극액의 재료로서는, 비표면적 $1500\text{m}^2/\text{g}$, 평균 입자지름 $10\mu\text{m}$ 의 고순도 활성탄 분말을 100부, 도전성 재료로서 아세틸렌블랙 8부를 플래너리 믹서에 넣고, 모든 고형분의 농도가 45%가 되도록 폴리비닐리덴플루오라이드 NMP 용액을 더해서 60분간 혼합하였다. 그 후, 고형분 농도가 42%가 되도록 NMP로 희석하고 더 10분간 혼합하여, 전극액을 얻었다. 이 전극액을 상기 도공막층상에 닥터블레이드를 사용하여 도포하고, 80°C 에서 30분 송풍 건조기로 건조하였다. 그 후, 롤 프레스기를 사용하여 프레스를 행하고 두께 $80\mu\text{m}$, 밀도 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 의 커패시터용 분극성 전극판을 얻었다.

[0196] 상기에 의해 제조한 커패시터용 분극성 전극판을 직경 15mm 의 원형으로 잘라낸 것을 2매 작성하고, 200°C 에서 20시간 건조시켰다. 이 2매의 전극판의 전극층면을 대향시켜, 직경 18mm , 두께 $40\mu\text{m}$ 의 원형 셀룰로오스제 세퍼레이터를 사이에 두었다. 이것을, 폴리프로필렌제 패키징을 설치한 스테인리스강제의 코인형 외장 용기(직경 20mm , 높이 1.8mm , 스테인리스강 두께 0.25mm) 안에 수납하였다. 이 용기중에 전해액을 공기가 남지 않게 주입하고, 폴리프로필렌제 패키징을 개입시켜서 외장 용기에 두께 0.2mm 의 스테인리스강의 캡을 씌워서 고정하고, 용기를 봉지하여, 직경 20mm , 두께 약 2mm 의 코인형 커패시터를 제조하였다. 한편, 전해액으로서, 테트라에틸암모늄테트라플루오로보레이트를 프로필렌카보네이트에 1몰/리터의 농도로 용해시킨 용액을 사용했다. 이렇게 해서 얻은 커패시터에 대해서, 정전 용량 및 내부 저항을 측정된 결과를 표 8에 표시한다.

[0197] [실시예 38, 39, 참고예 11, 12(커패시터)]

[0198] 참고예 10에서 사용한 참고예 1의 도공액을 대신해서, 하기 표 8에 기재된 도공액을 사용한 이외는, 참고예 10과 동일하게 하여, 전극판 및 커패시터를 작성하고, 각 특성을 평가하였다. 결과를 표 8에 표시한다.

[0199] [비교예 9]

[0200] 참고예 10에서 사용한 참고예 1의 도공액을 대신하여, 비교예 6의 도공액을 사용한 이외는 참고예 10과 동일하게 하여, 전극판 및 커패시터를 작성하고, 이것을 특성 평가의 기준으로 하였다. 결과를 표 8에 표시한다.

[0201] 하기 표 8에 있어서의 내부 저항 및 정전 용량은 다음과 같이 측정 및 평가하였다. 얻어진 커패시터에 대해서 전류 밀도 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 정전 용량 및 내부 저항을 측정하고, 비교예 9를 기준으로 하여 이하의 평가 기준으로 평가하였다. 정전 용량은 클수록, 또, 내부 저항은 작을수록, 커패시터로서의 성능이 양호한 것을 나타낸다.

[0202] (정전 용량의 평가 기준)

[0203] A : 비교예 9보다도 정전 용량이 20% 이상 크다.

- [0204] B : 비교예 9보다도 정전 용량이 10% 이상 20% 미만 크다.
- [0205] C : 비교예 9와 정전 용량이 동등 이하이다.
- [0206] (내부 저항의 평가 기준)
- [0207] A : 비교예 9보다도 내부 저항이 20% 이상 작다.
- [0208] B : 비교예 9보다도 내부 저항이 10% 이상 20% 미만 작다.
- [0209] C : 비교예 9와 내부 저항이 동등 이하이다.

표 8

커패시터의 예

	분극성 전극판의 제작에 사용한 도공액	정전 용량	내부 저항
참고예10	참고예1의 도공액	B	B
참고예11	참고예4의 도공액	B	B
참고예12	참고예6의 도공액	A	A
실시예38	실시예33의 도공액	A	A
실시예39	실시예34의 도공액	A	A
비교예9	비교예6의 도공액	-	-

[0210]

- [0211] 상기의 실시예 및 비교예로부터 분명하듯이, 본 발명의 도공액을 포함하는 전극판을 작성하고, 상기 전극판을 사용하여 커패시터를 제조하면, 정전 용량이 크고, 내부 저항이 작은 커패시터를 얻을 수 있다.

산업상 이용가능성

- [0212] 이상 설명한 것처럼, 본 발명에 의하면, 환경에 대한 부하가 적은 다당계 폴리머 등을 주성분으로 하는 것이면서, 소수성 필러에 대한 결착 기능과 분산 기능을 동시에 발휘할 수 있는, 유용한 수계의 슬러리 조성물이 제공된다. 또, 본 발명에 의하면, 분산 매체가 물을 포함하는 것이면서, 장기간 보존해도 적당한 점도가 유지되고, 소수성 필러의 침강 분리가 일어나기 어렵고, 분산성이 높은 염가의 수계 슬러리 조성물이 제공된다. 이 때문에, 본 발명이 제공하는 수계 슬러리에 의하면, 소수성 필러가 균일하게 분산되어서 이루어지는 밀착성이 우수한 도공막의 형성이 가능하게 되므로, 전지에 한정하지 않고, 전자재료 도료, 잉크, 토너, 고무?플라스틱, 세라믹, 자성체, 접착제, 액정 컬러 필터 등, 다방면에서의 이용을 기대할 수 있으며, 많은 산업분야에서, 환경보호나 건강 피해 방지에 기여할 수 있는 유용한 기술이 제공된다. 본 발명에 의하면, 특히, 알루미늄박이나 구리박 등으로 이루어지는 집전체와 전극층의 계면에 대해서, 밀착성과 내용제성이나 내전해액성이 우수하며, 또한, 집전체와의 접촉 저항도 개량되어 있는 도공막의 형성이 가능한 도공액으로 가능한 소수성 필러의 수계 슬러리 조성물이 제공되므로, 광범위한 이용이 기대되고 있는, 전지용 전극판이나 커패시터용 분극성 전극판 등의 축전 장치용 전극판, 및 그것들을 포함하는 축전 장치에 적용 가능하고, 매우 유용하다. 본 발명에 의하면, 사회 문제로 되고 있는 환경보호나 건강 피해 방지에 기여할 수 있는 많은 산업분야에서의 이용이 가능한 기술이 제공된다.