



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08L 79/00 (2006.01)
C08F 220/44 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2007-0041785
(43) 공개일자 2007년04월19일

(21) 출원번호 10-2007-7005763

(22) 출원일자 2007년03월13일

심사청구일자 2007년03월13일

번역문 제출일자 2007년03월13일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2005/003267

(87) 국제공개번호 WO 2006/033173

국제출원일자 2005년02월28일

국제공개일자 2006년03월30일

(30) 우선권주장 JP-P-2004-00275738 2004년09월22일 일본(JP)

(71) 출원인 히다치 가세고교 가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 신주구구 니시신주구 2쵸오메 1반 1고

(72) 발명자 스즈키 켄지
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교
가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이
마시타 키요타카
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교
가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이
후쿠치 이와오
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교
가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이
나카자와 사토시
일본국 이바라기켄 히다치시 히가시쵸 4쵸메 13반 1고히다치가세고교
가부시끼가이샤 소고켄큐쇼 나이

(74) 대리인 특허법인 원전

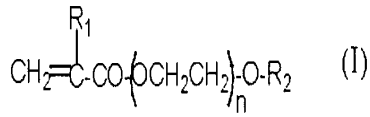
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물,비수전해액계 에너지 디바이스 전극 및 비수전해액계에너지 디바이스

(57) 요약

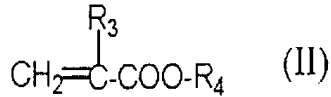
본 발명의 목적은, 음극 집전체와의 접착성 및 전해액에 대한 내팽윤성이 우수하고, 또한, 전극의 유연성·가요성이 양호한 바인더 수지 조성물을 제공하는 것. 또한, 상기의 바인더 수지 조성물을 이용하는 것에 의해, 고용량이고, 또한, 충방전 사이클에 있어서의 용량저하가 작은 비수전해액계 에너지 디바이스의 전극 및 비수전해액계 에너지 디바이스를 제공하는 것에 있다.

니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 식(I)



(식중, R₁은 H 또는 CH₃, R₂는 H 또는 1가의 탄화수소기, n은 1~50의 정수이다)

로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 및/또는 식(II)



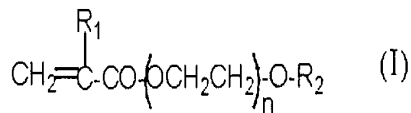
(식중, R₃은 H 또는 CH₃, R₄는 수소 또는 탄소수 4~100의 알킬기이다)

로 표시되는 단량체 유래의 반복단위와, 임의의 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 공중합체를 함유하는, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물을 제공한다.

특허청구의 범위

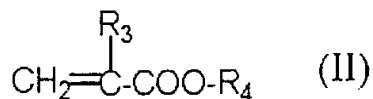
청구항 1.

니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 식(I)



(식중, R₁은 H 또는 CH₃, R₂는 H 또는 1가의 탄화수소기, n은 1~50의 정수이다)

로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 및/또는 식(II)



(식중, R₃은 H 또는 CH₃, R₄는 수소 또는 탄소수 4~100의 알킬기이다)

로 표시되는 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 공중합체가, 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 더 포함하는 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 3.

제 2항에 있어서, 상기 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위 1몰에 대하여, 상기 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위가 0.01~0.2몰이고, 상기 식(I) 및/또는 상기 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위가 0.001~0.2몰인 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 4.

제 1항 내지 제 3항 중 어느 한 항에 있어서, 니트릴기 함유 단량체가 아크릴로니트릴인 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 5.

제 2항 또는 제 3항에 있어서, 카르복실기 함유 단량체가 아크릴산인 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 6.

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 있어서, R₂가 탄소수 1~12의 알킬기, 또는 페닐기인 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트인 식(I)로 표시되는 단량체를 포함하는 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물.

청구항 8.

집전체와, 상기 집전체의 적어도 1면에 설치된 합제층을 갖고, 상기 합제층이, 활물질을 포함하는 제 1항 내지 제 7항 중 어느 한 항에 기재된 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물로 이루어진, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극.

청구항 9.

제 8항에 기재된 비수전해액계 에너지 디바이스 전극을 포함하는, 비수전해액계 에너지 디바이스.

청구항 10.

제 9항에 있어서, 비수전해액계 에너지 디바이스가 리튬 전지인 비수전해액계 에너지 디바이스.

명세서

기술분야

본 발명은, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극 및 비수전해액계 에너지 디바이스에 관한 것이다.

배경기술

노트북 컴퓨터나 휴대전화, PDA와 같은 휴대정보단말의 전원으로서, 높은 에너지 밀도를 갖는 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬이온 이차전지가 널리 사용되고 있다.

이 리튬이온 이차전지(이하, 간단히 「리튬전지」라 기재한다)에는, 음극의 활물질로서, 리튬이온의 층간으로의 삽입(리튬 층간 화합물의 형성) 및 방출이 가능한 다층구조를 갖는 탄소재료가 이용된다. 또한, 양극의 활물질로서는, 리튬 함유 금속 복합산화물이 주로 이용된다. 리튬 전지의 전극은, 이들의 활물질과 바인더 수지 조성물 및 용매(N-메틸-2-피롤리돈 또는 물 등)를 혼련해서 슬러리를 조제하고, 이어서, 이것을 전사 롤 등으로 집전체인 금속박의 편면 또는 양면에 도포하고, 용매를 건조 제거해서 합제층을 형성후, 롤 프레스기 등으로 압축성형해서 제작된다.

상기 바인더 수지 조성물로서는, 폴리불화비닐리덴(이하, PVDF라 한다)이 많이 사용되고 있다. 그러나, PVDF는, 음극의 집전체(구리박)와의 접착성이 부족하기 때문에, PVDF를 이용해서 음극을 제조하는 경우, 합제층과 집전체와의 계면의 접착성을 확보하기 위해서는, 음극 활물질에 대하여 PVDF를 다량으로 배합하지 않으면 안되고, 리튬 전지의 고용량화를 방해하는 요인으로 되어 있다.

또한, PVDF는, 리튬 전지의 전해액(충방전에 따르는 양·음극간에서의 리튬이온의 수수를 매개하는 액체)에 대한 내팽윤성이 반드시 충분하지 않은 것으로부터, 전해액에 의해 합제층 중의 PVDF가 팽윤하면, 합제층과 집전체와의 계면이나 합제층 중의 활물질끼리의 접촉이 느슨해진다. 이것 때문에, 전극의 도전 네트워크가 점차 붕괴되고, 리튬 전지가 충방전 사이클을 반복하면, 경시적으로 용량저하를 일으키는 한가지 원인으로 되어 있었다.

이들의 문제의 해결책으로서, 특허문헌 1에는, 탄소수 2~4의 1-올레핀 및/또는 탄소수 3 이하의 알킬(메타)아크릴레이트와 같은 단쇄의 단량체를 공중합시킨 변성 폴리(메타)아크릴로니트릴계 바인더 수지, 및, 이것에 유리전이온도가 -80~0℃인 고무 성분 등을 블렌드한 바인더 수지가 개시되어 있다. 또한, 비특허문헌 1에도, 아크릴로니트릴과 쇠 길이가 짧은 메틸메타크릴레이트의 2원 공중합체를 바인더 수지로서 이용하는 것이 제안되어 있다.

그러나, 원래, 폴리(메타)아크릴로니트릴은, 강직한 분자구조를 갖는 폴리머이며, 상기 문헌에 기재되어 있는 쇠 길이가 짧은 단량체와의 공중합체에서는, 예컨대 고무 성분 등을 블렌드하였다 하더라도, 얻어지는 전극의 유연성·가요성에는 어려움이 있다. 이것 때문에, 리튬 전지의 전극제작에 있어서의 롤 프레스 성형, 또는, 세퍼레이터를 통해서 양극과 음극을 소용돌이 권상으로 권회하는 공정 등에서 합제층에 크랙 등의 불량 발생할 염려가 있었다.

특허문헌 1 : 일본국특개 2003-132893호 공보

비특허문헌 1 : Journal of Power Sources 109(2002)422~426

발명의 상세한 설명

발명의 개시

발명이 해결하고자 하는 과제

본 발명의 목적은, 전극의 집전체, 특히 음극용의 집전체와의 접착성 및 전해액에 대한 내팽윤성이 우수하고, 또한, 전극의 유연성·가요성이 양호한 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물(이하, 간단히 「바인더 수지 조성물」이라고 하는 경우가 있다)을 제공하는 것에 있다.

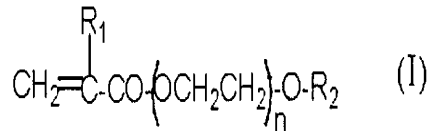
또한, 본 발명의 다른 목적은, 상기의 바인더 수지 조성물을 이용하는 것에 의해, 고용량이고, 또한, 충방전 사이클에 있어서의 용량저하가 작은 충방전 특성이 우수한 비수전해액계 에너지 디바이스, 특히 리튬 전지의 전극 및 리튬 전지를 제공하는 것에 있다.

과제를 해결하기 위한 수단

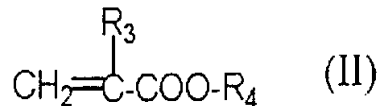
본 발명자들은, 예의 연구를 거듭한 결과, 니트릴기 함유 단량체와, 유연성·가요성의 옥시에틸렌 골격을 포함하는 비교적 쇠 길이가 긴 단량체 및/또는 비교적 쇠 길이가 긴 알킬기를 갖는 단량체와, 임의의 고접착성의 카르복실기 함유 단량체와의 공중합체를, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물로 하는 것에 의해, 전해액에 대한 내팽윤성 및 전극의 집전체와의 접착성이 우수하고, 또한, 전극의 유연성·가요성이 양호하게 되는 것을 발견했다.

즉, 본 발명은,

1. 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 식(I)



(식중, R₁은 H 또는 CH₃, R₂는 H 또는 1가의 탄화수소기, n은 1~50의 정수이다)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 및/또는 식(II)



(식중, R₃은 H 또는 CH₃, R₄는 수소 또는 탄소수 4~100의 알킬기이다)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위와, 임의의 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 하는, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

2. 또한, 본 발명은, 상기 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위 1몰에 대하여, 상기 식(I) 및/또는 상기 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위가 0.001~0.2몰이며, 상기 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위가 존재할 때에는, 이 단위가 0.01~0.2몰인, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

3. 본 발명은, 니트릴기 함유 단량체가 아크릴로니트릴인, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

4. 본 발명은, 카르복실기 함유 단량체가 아크릴산인, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

5. 본 발명은, R₂가, 탄소수 1~12의 알킬기, 또는 페닐기인, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

6. 본 발명은, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트인 식(I)로 표시되는 단량체를 포함하는, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물에 관한 것이다.

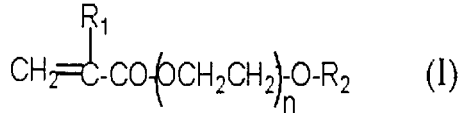
7. 본 발명은, 집전체와, 상기 집전체의 적어도 1면에 설치된 합체층을 갖고, 상기 합체층이, 활물질을 포함하는 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극용 바인더 수지 조성물로 이루어진, 비수전해액계 에너지 디바이스 전극에 관한 것이다.

8. 본 발명은, 상기 비수전해액계 에너지 디바이스 전극을 포함하는, 비수전해액계 에너지 디바이스, 바람직하게는, 리튬 전지에 관한 것이다.

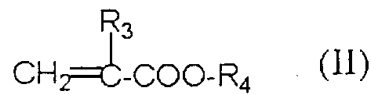
발명을 실시하기 위한 최선의 형태

(1) 비수전해액계 에너지 디바이스용 바인더 수지 조성물

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스용 바인더 수지 조성물은, (1) 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, (2) 식(I)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위와, (3) 임의의 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 공중합체를 함유하는 것을 특징으로 한다.



(식중, R₁은 H 또는 CH₃, R₂는 H 또는 1가의 탄화수소기, n은 1~50의 정수이다)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 및/또는 식(II)



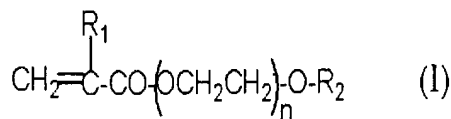
(식중, R₃은 H 또는 CH₃, R₄는 수소 또는 탄소수 4~100의 알킬기이다)

(1-1) 니트릴기 함유 단량체

본 발명에 있어서 니트릴기 함유 단량체로서는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴과 같은 아크릴계 니트릴기 함유 단량체, α-시아노아크릴레이트 및 디시아노비닐리덴과 같은 시안계 니트릴기 함유 단량체, 푸마로니트릴과 같은 푸마르계 니트릴기 함유 단량체 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 중합의 용이함, 코스트 퍼포먼스, 전극의 유연성·가요성 등의 점에서, 아크릴로니트릴이 바람직하다. 이들의 니트릴기 함유 단량체는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜 이용된다. 본 발명의 니트릴기 함유 단량체로서 아크릴로니트릴과 메타크릴로니트릴을 사용하는 경우, 니트릴기 함유 단량체의 전량에 대하여, 아크릴로니트릴을, 예컨대, 5~95중량%, 바람직하게는, 50~95중량% 포함하는 것이 적당하다.

(1-2) 식(I)로 표시되는 단량체

본 발명에 있어서 식(I)로 표시되는 단량체로서는, 특별히 한정되지 않는다.



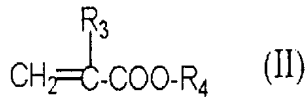
여기에서, R₁은 H 또는 CH₃이다. n은 1~50, 바람직하게는, 2~30, 보다 바람직하게는 2~10의 정수이다. R₂는, 1가의 탄화수소기이며, 예컨대, 탄소수 1~50, 바람직하게는 탄소수 1~25, 보다 바람직하게는 탄소수 1~12인 1가의 탄화수소기인 것이 적당하다. 탄소수가 50 이하이면, 전해액에 대한 충분한 내팽윤성을 얻을 수 있다. 여기에서, 탄화수소기로서는, 예컨대, 알킬기, 페닐기가 적당하다. R₂는, 특히, 탄소수 1~12의 알킬기, 페닐기인 것이 적당하다. 이 알킬기는, 직쇄 또는 분지쇄이어도 좋다. 또한, 이 알킬기나 페닐기는, 일부 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠이나, 질소, 인, 방향환, 탄소수 3~10의 시클로알칸 등으로 치환되어 있어도 좋다.

구체적으로는, 예컨대 시판되는, 에톡시디에틸렌글리콜아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트 EC-A), 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트MTG-A, 신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AM-30G), 메톡시폴리(n=9)에틸렌글리콜아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트130-A, 신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AM-90G), 메톡시폴리(n=13)에틸렌글리콜아크릴레이트(상품명:NK에스테르AM-130G), 메톡시폴리(n=23)에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AM-230G), 옥톡시폴리(n=18)에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에

테르A-OC-18E), 페녹시디에틸렌글리콜아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트P-200A, 신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AMP-20GY), 페녹시폴리(n=6)에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AMP-60G), 노닐페놀EO부가물(n=4)아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트NP-4EA), 노닐페놀EO부가물(n=8)아크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트아크릴레이트NP-8EA), 메톡시디에틸렌글리콜메타크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트 에스테르MC, 신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르M-20G), 메톡시트리에틸렌글리콜메타크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트에스테르MTG), 메톡시폴리(n=9)에틸렌글리콜메타크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트에스테르130MA, 신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르M-90G), 메톡시폴리(n=23)에틸렌글리콜메타크릴레이트(신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르M-230G), 메톡시폴리(n=30)에틸렌글리콜메타크릴레이트(교에이샤화학(주)제, 상품명:라이트에스테르041MA) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 아크릴로니트릴과 공중합시키는 경우의 반응성 등의 점으로부터, 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트(일반식(I)의 R₁이 H, R₂가 CH₃, n이 3)가 보다 바람직하다. 이들의 일반식(I)로 표시되는 단량체는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜서 이용할 수 있다.

(1-3) 식(II)로 표시되는 단량체

본 발명에 있어서 식(II)로 표시되는 단량체로서는, 특별히 한정되지 않는다.



여기에서, R₃은 H 또는 CH₃이다. R₄는, 수소 또는 탄소수 4~100, 바람직하게는 탄소수 4~50, 보다 바람직하게는 탄소수 6~30, 더욱 바람직하게는 탄소수 8~15의 알킬기이다. 탄소수가 4 이상이면, 충분한 가요성을 얻을 수 있고, 탄소수가 100 이하이면, 전해액에 대한 충분한 내팽윤성을 얻을 수 있다. 이 R₄를 구성하는 알킬기는, 직쇄 또는 분지쇄이어도 좋다. 또한, 이 R₄를 구성하는 알킬기는, 일부 불소, 염소, 브롬, 요오드 등의 할로젠이나, 질소, 인, 방향환, 탄소수 3~10의 시클로알칸 등으로 치환되어 있어도 좋다. 예컨대, R₄를 구성하는 알킬기로서는, 직쇄 또는 분지쇄의 포화 알킬기 이외에, 플루오로알킬기, 클로로알킬기, 브로모알킬기, 요오드화알킬기 등의 할로겐화 알킬기 등을 들 수 있다.

구체적으로는, 예컨대, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 아밀(메타)아크릴레이트, 이소아밀(메타)아크릴레이트, 헥실(메타)아크릴레이트, 헵틸(메타)아크릴레이트, 옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 이소데실(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 헥사데실(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 이소스테아릴(메타)아크릴레이트, 시클로헥실(메타)아크릴레이트, 이소보닐(메타)아크릴레이트 등의 장쇄(메타)아크릴산 에스테르류를 들 수 있다. 또한, R₄가 플루오로알킬기인 경우, 예컨대, 1,1-비스(트리플루오로메틸)-2,2,2-트리플루오로에틸아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸아크릴레이트, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸아크릴레이트, 노나플루오로 이소부틸아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,5-노나플루오로펜틸아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-운데카플루오로헥실아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로옥틸아크릴레이트, 3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-헵타데카플루오로데실아크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-노나데카플루오로데실아크릴레이트 등의 아크릴레이트 화합물, 노나플루오로-t-부틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,4-헵타플루오로부틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5-옥타플루오로펜틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7-도데카플루오로헵틸메타크릴레이트, 헵타데카플루오로옥틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-펜타데카플루오로옥틸메타크릴레이트, 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9-헥사데카플루오로노닐메타크릴레이트 등의 메타크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들의 일반식(II)로 표시되는 단량체는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜서 이용할 수 있다.

(1-4) 카르복실기 함유 단량체

본 발명에 있어서 카르복실기 함유 단량체로서는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 아크릴산 및 메타크릴산과 같은 아크릴계 카르복실기 함유 단량체, 크로톤산과 같은 크로톤계 카르복실기 함유 단량체, 말레인산 및 그 무수물과 같은 말레인계 카르복실기 함유 단량체, 이타콘산 및 그 무수물과 같은 이타콘계 카르복실기 함유 단량체, 시트라콘산 및 그 무수물과 같은 시트라콘계 카르복실기 함유 단량체 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 중합의 용이함, 코스트 퍼포먼스, 전극의 유연성

· 가요성 등의 점에서, 아크릴산이 바람직하다. 이들의 카르복실기 함유 단량체는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜 이용된다. 본 발명의 카르복실기 함유 단량체로서 아크릴산과 메타크릴산을 사용할 경우, 카르복실기 함유 단량체의 전량에 대하여, 아크릴산을, 예컨대, 5~95중량%, 바람직하게는, 50~95중량% 포함하는 것이 적당하다.

(1-5) 그 밖의 단량체

본 발명의 바인더 수지 조성물은, 상기 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위 이외에, 이들의 단량체와는 다른 단량체의 반복단위를 적당히 조합시킬 수도 있다. 다른 단량체로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예컨대, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 프로필(메타)아크릴레이트 등의 단쇄(메타)아크릴산 에스테르류, 염화비닐, 브롬화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로겐화 비닐류, 말레인산이미드, 페닐말레인이미드, (메타)아크릴아미드, 스티렌, α-메틸스티렌, 아세트산비닐, (메타)알릴설포산나트륨, (메타)아릴옥시벤젠설포산나트륨, 스티렌설포산나트륨, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판설포산 및 그 염 등을 들 수 있다. 이들의 다른 단량체는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜서 이용할 수 있다.

(1-6) 각 단량체 반복단위의 함유량

니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위와, 식(I) 및/또는 상기 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위와의 몰비는, 예컨대, 니트릴기 함유 단량체 유래의 반복단위 1몰에 대하여, 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위가 0.01~0.2몰, 바람직하게는 0.02~0.1, 보다 바람직하게는, 0.03~0.06몰이며, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위가 0.001~0.2몰, 바람직하게는 0.003~0.05몰, 보다 바람직하게는 0.005~0.02몰이다. 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위가 0.01~0.2몰, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체 유래의 반복단위가 0.001~0.2몰이면, 집전체, 특히 구리박을 이용한 음극 집전체와의 접촉성 및 전해액에 대한 내팽윤성이 우수하고, 전극의 유연성·가요성이 양호하게 된다.

또한, 다른 단량체를 사용하는 경우, 그 사용량은, 니트릴기 함유 단량체 1몰에 대하여, 0.005~0.1몰, 바람직하게는, 0.01~0.06몰, 보다 바람직하게는, 0.03~0.05몰의 비율이다.

(2) 비수전해액계 에너지 디바이스용 바인더 수지 조성물의 제법

본 발명의 바인더 수지 조성물을 합성하기 위한 중합양식으로서, 침전중합, 덩어리상 중합, 현탁중합, 유화중합, 용액중합 등, 특별히 제한은 없지만, 수지합성의 용이함, 회수·정제와 같은 후처리의 용이함 등의 점에서, 수중침전 중합이 바람직하다.

(2-1) 중합개시제

수중 침전중합을 행할 때의 중합개시제로서는, 중합개시 효율 등의 점에서 수용성 타입이 바람직하다. 수용성 중합개시제로서는, 예컨대, 과황산암모늄, 과황산칼륨, 과황산나트륨 등의 과황산염, 과산화수소 등의 수용성 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘하이드로클로라이드) 등의 수용성 아조 화합물, 과황산염 등의 산화제와 아황산수소나트륨, 아황산수소암모늄, 티오황산나트륨, 하이드로설파이드 등의 환원제 및 황산, 황산철, 황산구리 등의 중합촉진제를 조합시킨 산화 환원형(레독형) 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 수지합성의 용이함 등의 점에서 과황산염, 수용성 아조 화합물이 바람직하다. 덧붙여서 말하면, 과황산염 중에서는, 과황산암모늄이 특히 바람직하다. 또, 니트릴기 함유 단량체로서 아크릴로니트릴을 선택하고, 카르복실기 함유 단량체로서 아크릴산을 선택하고, 식(I)로 표시되는 단량체로서 메톡시트리에틸렌 글리콜아크릴레이트를 선택해서 수중침전 중합을 행한 경우, 단량체의 상태에서는 3자 모두 수용성인 것으로부터, 수용성 중합개시제가 유효하게 작용하고, 중합이 스무스하게 시작된다. 그리고, 중합이 진행되는 것에 관해서 중합물이 석출하기 때문에, 반응계가 현탁 상태로 되고, 최종적으로 미반응물이 적은 바인더 수지 조성물이 고수율로 얻어진다. 중합개시제는, 바인더 수지 조성물에 사용되는 단량체의 총량에 대하여, 예컨대, 0.001~5몰%의 범위에서 사용되는 것이 바람직하고, 0.01~2몰%의 범위에서 사용되는 것이 보다 바람직하다.

(2-2) 연쇄 이동제

또한, 수중침전 중합을 행할 때에는, 분자량 조절 등의 목적에서, 연쇄 이동제를 이용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 예컨대, 메르캅탄 화합물, 티오글리콜, 사염화탄소, α-메틸스티렌다이머 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 악취가 적은 등의 점에서, α-메틸스티렌다이머가 바람직하다.

(2-3) 용매

더욱이, 수중침전 중합을 행할 때, 석출 입자경의 조절 등 필요에 따라서, 물 이외의 용매를 가할 수도 있다. 물 이외의 용매로서는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류, N,N-디메틸에틸렌우레아, N,N-디메틸프로필렌우레아, 테트라메틸우레아 등의 우레아류, γ -부티로락톤, γ -카프로락톤 등의 락톤류, 프로필렌카보네이트 등의 카보네이트류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-부틸, 부틸세로솔브아세테이트, 부틸칼비톨아세테이트, 에틸세로솔브아세테이트, 에틸칼비톨아세테이트 등의 에스테르류, 지그라임, 트리그라임, 테트라그라임 등의 그라임류, 톨루엔, 크실렌, 시클로헥산 등의 탄화수소류, 디메틸설폭시드 등의 설폭시드류, 설포란 등의 설포류, 메탄올, 이소프로판올, n-부탄올 등의 알코올류 등을 들 수 있다. 이들의 용매는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜서 이용할 수 있다.

(2-4) 중합방법

중합은, 예컨대, 니트릴기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체, 그 밖의 단량체를 용매 중에 도입하고, 중합온도를, 0~100℃, 바람직하게는 30~90℃로 하여 1~5시간, 바람직하게는, 2~12시간 유지하는 것에 의해 행해진다. 중합온도가 0℃ 이상이면, 중합이 진행하지 않는 경우도 없고, 또한, 중합온도가 100℃ 이하이면, 용매로서 물을 사용했을 때라도, 물이 완전히 증발해서 중합을 할 수 없게 되는 경우도 없다.

니트릴기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체, 그 밖의 단량체를 중합할 때, 특히 니트릴기 함유 단량체, 카르복실기 함유 단량체의 중합열이 크기 때문에, 이들의 용매 중에 적하하면서 중합을 진행시키는 것이 바람직하다.

(2-5) 바인더 수지 조성물의 형태

본 발명의 바인더 수지 조성물은, 상기한 바와 같이 중합하여 제조되어, 통상, 바인더 수지 조성물을 용매에 용해한 니스의 형태로 사용된다. 니스상의 바인더 수지 조성물의 조제에 이용하는 용매로서는, 특별히 제한은 없지만, 예컨대, 전술한 수중침전 중합을 행할 때에 가할 수 있는 용매나 물을 사용할 수 있다. 이들 중에서는, 본 발명의 바인더 수지 조성물에 대한 용해성 등의 점에서, 아미드류, 우레아류 또는 락톤류 또는 그것을 포함하는 혼합용매가 바람직하고, 이들 중에서도 N-메틸-2-피롤리돈이나 γ -부티로락톤 또는 그것을 포함하는 혼합용매가 보다 바람직하다. 이들의 용매는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜서 이용된다.

상기 용매의 사용량은, 상온에서 바인더 수지 조성물이 용해 상태를 유지하는 필요 최저한의 양 이상이면, 특별히 제한은 없지만, 후의 비수전해액계 에너지 디바이스의 전극제작에 있어서의 슬러리 조제과정에서, 통상, 용매를 가하면서 점도조절을 행하기 때문에, 필요 이상으로 지나치게 희석하지 않는 임의의 양으로 하는 것이 바람직하다.

여기에서, 슬러리 조제과정에서 조절되어야 할 적당한 점도로서는, 총량에 대하여 10중량%의 바인더 수지 조성물을 첨가한 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용액의 경우, 25℃에 있어서, 500mPa·s~50000mPa·s인 것이 바람직하고, 1000mPa·s~20000mPa·s인 것이 보다 바람직하고, 2000mPa·s~10000mPa·s인 것이 극히 바람직하다.

(2-6) 그 밖의 첨가제

본 발명의 바인더 수지 조성물에는, 필요에 따라서 다른 재료, 예컨대, 전해액에 대한 내팽윤성을 보완하기 위한 가교성분, 전극의 유연성·가요성을 보완하기 위한 고무 성분, 슬러리의 전극 코팅성을 향상시키기 위한 침강방지제, 소포제, 레벨링제와 같은 각종 첨가제 등을 배합할 수도 있다.

(3) 본 발명의 바인더 수지 조성물의 용도

본 발명의 바인더 수지 조성물은, 에너지 디바이스, 특히 비수전해액계의 에너지 디바이스에 적당하게 이용된다. 비수전해액계 에너지 디바이스는, 물 이외의 전해액을 이용하는 축전 또는 발전 디바이스(장치)를 말한다. 비수전해액계 에너지 디바이스로서는, 예컨대, 리튬 전지, 전기 이중층 캐패시터, 태양 전지 등을 들 수 있다. 본 발명의 바인더 수지 조성물은, 물 이외의 유기용매와 같은 비물전해액에 대한 내팽윤성이 높고, 특히 리튬 전지의 전극에 있어서 사용하는 것이 바람직하다. 또, 본 발명의 바인더 수지 조성물은, 비수전해액계 에너지 디바이스 뿐만 아니라, 도료, 접착제, 경화제, 인쇄 잉크, 솔더레

지스트, 연마제, 전자부품의 봉지제, 반도체의 표면보호막이나 층간절연막, 전기절연용 니스, 바이오머티리얼 등의 각종 코팅 수지나 성형 재료, 섬유 등에 폭넓게 이용할 수 있다. 이하, 비수전해액계 에너지 디바이스용 전극 및 이 전극을 이용한 리튬 전지를 예로 들어서 설명한다.

(a) 비수전해액계 에너지 디바이스용 전극

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스용 전극은, 집전체와, 상기 집전체의 적어도 1면에 설치된 합제층을 갖는 것이다. 본 발명의 바인더 수지 조성물은, 이 합제층을 구성하는 재료로서 사용될 수 있다.

(a-1) 집전체

본 발명에 있어서의 집전체는, 도전성을 갖는 물질이면 좋고, 예컨대, 금속을 사용할 수 있다. 구체적인 금속으로서는, 알루미늄, 구리 및 니켈 등을 사용할 수 있다. 더욱이, 집전체의 형상은, 특별히 한정되지 않지만, 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지의 고에너지 밀도화라는 점으로부터, 박막상이 바람직하다. 집전체의 두께는, 예컨대, 5~30 μm , 바람직하게는, 8~25 μm 이다.

(a-2) 합제층

본 발명에 있어서의 합제층은, 활물질 등을 포함하는 상기 바인더 수지 조성물로 이루어진다. 합제층은, 예컨대, 본 발명의 바인더 수지 조성물, 용매 및 활물질 등을 포함하는 슬러리를 상술한 바와 같이 해서 조제하고, 이 슬러리를 상기 집전체에도포하고, 용매를 건조제거하는 것에 의해 얻어진다.

(a-2-1) 활물질

본 발명에서 사용되는 활물질은, 예컨대, 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지의 충방전에 의해 가역적으로 리튬이온을 삽입·방출할 수 있는 것이면 특별히 제한은 없다. 그러나, 양극은, 충전시에 리튬이온을 방출하고, 방전시에 리튬이온을 받아 들인다는 기능을 갖는 한편, 음극은, 충전시에 리튬이온을 받아 들이고, 방전시에 리튬이온을 방출한다는 양극과는 역의 기능을 갖기 때문에, 양극 및 음극에서 사용되는 활물질은, 통상, 각각이 갖는 기능에 맞추어, 다른 재료가 사용된다.

음극 활물질로서는, 예컨대, 흑연, 비정질 탄소, 탄소섬유, 코크스, 활성탄 등의 탄소재료가 바람직하고, 이와 같은 탄소재료와 실리콘, 주석, 은 등의 금속 또는 이들의 산화물과의 복합물 등도 사용할 수 있다.

한편, 양극 활물질로서는, 예컨대, 리튬 및 철, 코발트, 니켈, 망간으로부터 선택되는 1종류 이상의 금속을 적어도 함유하는 리튬 함유 금속 복합산화물이 바람직하다. 예컨대, 리튬망간 복합산화물, 리튬코발트 복합산화물, 리튬니켈 복합산화물 등이 이용된다. 이들의 리튬 함유 금속 복합산화물로서는, 더욱, Al, V, Cr, Fe, Co, Sr, Mo, W, Mn, B, Mg로부터 선택되는 적어도 1종의 금속에서 리튬 사이트 또는 망간, 코발트, 니켈 등의 사이트를 치환한 리튬 함유 금속 복합체도 사용할 수 있다. 양극 활물질은, 바람직하게는, 일반식 $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$ (x 는 $0.2 \leq x \leq 2.5$ 의 범위이며, y 는 $0.8 \leq y \leq 1.25$ 의 범위이다)로 표시되는 리튬망간 복합 산화물이다. 이들의 활물질은 단독으로 또는 2종 이상 조합시켜 이용된다. 또, 양극 활물질은, 도전 조제를 조합시켜 사용해도 좋다. 도전조제로서는, 예컨대, 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙 등을 들 수 있다. 이들의 도전조제는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜 사용해도 좋다.

(a-2-2) 용매

합제층의 형성에 이용되는 용매로서는, 특별히 제한은 없고, 바인더 수지 조성물을 균일하게 용해 또는 분산할 수 있는 용매이면 좋다. 이와 같은 용매로서는, 바인더 수지 조성물을 용해해서 니스를 조제할 때에 이용되는 용매가 그대로 사용된다. 예컨대, 물, 유기용매 등의 여러가지 용매를 사용할 수 있다. 예컨대, N-메틸-2-피롤리돈이나 γ -부티로락톤이 바람직하다. 이들의 용매는, 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜 이용해도 좋다.

(a-2-3) 그 밖의 첨가제

본 발명에 있어서의 합제층을 제조하기 위한 상기 슬러리에는, 슬러리의 분산 안정성이나 도공성을 개선하기 위해서 증점제를 첨가할 수 있다. 증점제로서는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등의 셀룰로오스류, 및 이들의 암모늄염 또는 알칼리 금속염, 폴리아크릴산 및 이들의 알칼리 금속염, 에틸렌-메타크릴산 공중합체, 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 등의 폴리비닐 알코올계 공중합체 등을 들 수 있다.

(a-3) 전극의 제법

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스용 전극은, 특별히 제한 없이 공지의 전극의 제조방법을 이용해서 제조할 수 있지만, 예컨대, 상기 바인더 수지 조성물, 용매 및 활물질 등을 포함하는 슬러리를 집전체의 적어도 1면에 도포하고, 이어서 용매를 건조 제거하고, 필요에 따라서 압연해서 집전체 표면에 합제층을 형성하는 것에 의해 제조할 수 있다.

여기에서, 도포는, 예컨대, 콤팩트 코터 등을 이용해서 행할 수 있다. 도포는, 대향하는 전극에 있어서, 단위면적당의 활물질 이용율이 음극/양극=1 이상으로 되도록 행하는 것이 적당하다. 슬러리의 도포량은, 예컨대, 합제층의 건조 중량이, 예컨대, 5~30g/m², 바람직하게는, 10~15g/m²으로 되는 양이다. 용매의 제거는, 예컨대 50~150℃, 바람직하게는, 80~120℃에서, 1~20분간, 바람직하게는, 3~10분간 건조하는 것에 의해 행해진다. 압연은, 예컨대 롤 프레스기를 이용해서 행해지고, 합제층의 길보기밀도가, 음극의 합제층의 경우, 예컨대, 1~2g/cm³, 바람직하게는, 1.2~1.8g/cm³으로 되도록, 양극의 합제층의 경우, 예컨대, 2~5g/cm³, 바람직하게는, 3~4g/cm³으로 되도록 프레스된다. 더욱이, 전극내의 잔류 용매, 흡착수의 제거 등을 위해, 예컨대, 100~150℃에서 1~20시간 진공 건조해도 좋다.

(b) 리튬 전지

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스용 전극은, 전해액과 더 조합시키는 것에 의해, 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지를 제조할 수 있다.

(b-1) 전해액

본 발명에서 사용하는 전해액으로서는, 예컨대, 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지로서의 기능을 발휘시키는 것이면 특별히 제한은 없다. 전해액으로서는, 물 이외의 전해액, 예컨대, 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트 등의 카보네이트류, γ -부티로락톤 등의 락톤류, 트리메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸에테르, 2-에톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 2-메틸테트라히드로퓨란 등의 에테르류, 디메틸설폭사이드 등의 설폭사이드류, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥소란 등의 옥소란류, 아세토니트릴, 니트로메탄, N-메틸-2-피롤리돈 등의 함질소류, 포름산메틸, 아세트산메틸, 아세트산부틸, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸, 인산트리에스테르 등의 에스테르류, 지그라임, 트리그라임, 테트라그라임 등의 그라임류, 아세톤, 디에틸케톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤 등의 케톤류, 설포란 등의 설포류, 3-메틸-2-옥사졸리디논 등의 옥사졸리디논류, 1,3-프로판설통, 4-부탄설통, 나프타설통 등의 설통류 등의 유기용매에, LiClO₄, LiBF₄, LiI, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiCl, LiBr, LiB(C₂H₅)₄, LiCH₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, Li[(CO₂)₂]₂B 등의 전해질을 용해한 용액 등을 들 수 있다. 이들 중에서는, 카보네이트류에 LiPF₆를 용해한 용액이 바람직하다. 전해액은, 예컨대 상기 유기용매와 전해질을, 각각 단독으로 또는 2종류 이상 조합시켜 조제하여 이용된다.

(b-2)리튬 전지의 제법

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지의 제조방법에 관해서는 특별히 제약은 없지만, 어느 것이나 공지의 방법을 이용할 수 있다. 예컨대, 우선, 양극과 음극의 2개의 전극을, 폴리에틸렌 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터를 통해서 권회한다. 얻어진 나선상의 권회군을 전지캔에 삽입하고, 미리 음극의 집전체에 용접해 둔 탭 단자를 전지캔 밑바닥에 용접한다. 얻어진 전지캔에 전해액을 주입하고, 더욱이 미리 양극의 집전체에 용접해 둔 탭 단자를 전지의 덮개에 용접하고, 덮개를 절연성의 개스킷을 통해서 전지캔의 상부에 배치하고, 덮개과 전지캔이 접한 부분을 감싸서 밀폐하는 것에 의해 전지를 얻는다.

실시예

이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 자세하게 설명하지만, 본 발명은 이들에 의해 제한되는 것은 아니다.

(A) 실험 1 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 포함하지 않는 바인더 수지 조성물의 예

<바인더 수지 조성물의 조제 1>

실시예 1

교반기, 온도계, 냉각관을 장착한 1.0리터의 세퍼러블 플라스크내에, 질소 분위기하, 니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴(와코준야쿠사제) 45.0g, 식(II)로 표시되는 단량체의 라우릴아크릴레이트(Aldrich사제) 5.0g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.0232몰의 비율), 중합개시제의 과황산칼륨(와코준야쿠사제) 1.175mg, 연쇄이동제의 α -메틸스티렌 다이머(와코준야쿠사제) 135mg, 정제수(와코준야쿠사제) 450ml를 가해서 반응액을 조제했다. 반응액을 격렬하게 교반하면서, 60°C에서 3시간, 80°C에서 3시간 교반했다. 실온으로 냉각후, 반응액을 흡인 여과하고, 석출한 수지를 여과 분별했다. 여과 분별한 수지를 정제수(와코준야쿠사제) 300ml, 아세톤(와코준야쿠사제) 300ml로 순차 세정했다. 세정한 수지를 60°C/1torr의 진공관건조기에서 24시간 건조하여, 바인더 수지 조성물을 얻었다.

실시예 2~7 및 비교예 1

단량체, 중합개시제 및 연쇄 이동제의 조성을 표 1에 나타난 값으로 바꾼 것 이외에는 모두 실시예 1에 나타난 방법으로 행하였다.

실시예 1~7, 비교예 1의 조성, 수율을 정리해서 표 1에 나타낸다.

[표 1]

	단량체 조성(사용량(g)/아크릴로니트릴 1몰에 대한 몰비)		중합개시제 (g)	연쇄이동제 (g)		수율 (%)
	아크릴로니트릴	리우릴아크릴레이트		α - 메틸스티렌	다이머	
실시예 1	45/1	5/0.0232	0.12	0.15	96.5	
실시예 2	40/1	5/0.0261	0.11	0.14	94.3	
실시예 3	35/1	10/0.0596	0.10	0.12	95.2	
실시예 4	45/1	-	0.12	0.15	89.7	
실시예 5	40/1	-	0.10	0.13	98.9	
실시예 6	35/1	-	0.09	0.12	93.4	
실시예 7	30/1	20/0.1390	0.09	0.11	78.3	
비교예 1	45/1	-	0.13	0.16	98.1	

<바인더 수지 조성물의 평가 1>

(1) 전해액에 대한 내팽윤성

실시예 1~7 및 비교예 1에서 얻어진 바인더 수지 조성물과 N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라 한다)을 혼합하고, 전체에 대하여 10중량%의 바인더 수지 조성물을 포함하는 니스를 제작했다. 이 니스를 건조후의 막두께가 약 10 μ m로 되도록 유리 기판 위에 도포하고, 120 $^{\circ}$ C의 송풍형 건조기에서 2시간 건조한 후, 진공 건조기(120 $^{\circ}$ C/1torr)에서 10시간 건조해서 수지 막을 제작했다. 아르곤 분위기의 글러브 박스 중에서, 얻어진 수지막을 2cm각으로 재단하고, 중량을 측정했다. 그 후, 밀폐가능한 용기에, 재단한 수지막과, 수지막을 침지하는데 충분한 양의 전해액(1M의 LiPF₆에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/디메틸카보네이트=1/1/1 혼합용액(부피비))을 가하고, 밀폐했다. 이 수지막과 전해액이 들어 있는 밀폐 용기를 25 $^{\circ}$ C와, 50 $^{\circ}$ C의 항온조에 넣어서 24시간 방치했다. 밀폐 용기를 다시 아르곤 분위기의 글러브 박스에 넣은 후, 수지막을 꺼내고, 표면에 관한 전해액을 여과지로 닦아내고 나서 침지후의 중량을 측정했다. 하기 계산식으로부터 팽윤도를 산출하고, 결과를 표 2에 요약했다. 팽윤도가 낮은 것일 수록 내팽윤성이 우수하다고 여겨진다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{[\text{침지후의 중량}(\text{g}) - \text{침지전의 중량}(\text{g})]}{[\text{침지전의 중량}]} \times 100$$

(2) 집전체와의 접촉성

실시예 8

평균 입경 20 μ m의 비정질 탄소와, 실시예 1에서 얻어진 바인더 수지 조성물을 포함하는 니스(바인더 수지 조성물 10중량% 함유)를, 99.0중량%:10.0중량%(수지분 환산 1.0중량%)로부터 95.0중량%:50.0중량%(수지분 환산 5.0중량%)의 범위에서 혼합하고, 점도 조절을 위해 NMP를 더 가해서 합제 슬러리를 제작했다. 이것을 두께 10 μ m의 구리박(집전체)에 균일에도포한 후, 80 $^{\circ}$ C로 설정한 송풍형 건조기에서 1시간 건조해서 시트상의 전극합재를 제작했다. 이 때, 수지분이 다른 전극합재를 7매 제작했다. 이들을 롤 프레스기로 프레스하여 합제 밀도 1.5의 전극을 제작했다. 이 때, 합제박리의 유무를 눈으로 확인하고, 수지분(중량%)과의 관계를 조사했다. 보다 적은 수지분에서 합제박리가 일어나지 않는 것일 수록, 접촉력이 높다고 여겨진다. 결과를 표 2에 나타낸다.

실시예 9~14 및 비교예 2

실시예 2~7 및 비교예 1에서 얻어진 바인더 수지 조성물을 사용한 것 이외에는, 모두 실시예 8과 동일하게 행하였다.

[표 2]

항목	바인더 수지 조성물	팽윤도(%)		수지분(중량%)에 대한 박리의 유무										
		25 $^{\circ}$ C	50 $^{\circ}$ C	1	1.5	2	2.5	3	4	5				
실시예 8	실시예 1	<1.0	<1.0	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 9	실시예 2	1.6	2.4	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 10	실시예 3	2.5	4.6	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 11	실시예 4	<1.0	1	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 12	실시예 5	<1.0	1.1	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 13	실시예 6	<1.0	1.7	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
실시예 14	실시예 7	17.6	35.3	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유
비교예 2	비교예 1	<1.0	<1.0	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유	유

표 2로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1~6 및 비교예 1의 바인더 수지 조성물을 사용한 경우는 전해액에 대한다 팽윤도가 낮은 것을 알 수 있다. 또한, 아크릴로니트릴의 양이 적고, 식(II)로 표시되는 단량체 성분이 많은 경우(실시예 7)에는, 전해액에 대한 팽윤도가 높아지는 것을 알 수 있었다. 한편, 식(II)로 표시되는 단량체 성분이 많을수록 박리가 일어나는 수지분량이 적고, 접착성이 우수하다. 이상의 결과로부터, 식(II)로 표시되는 단량체 성분의 양을 본 발명의 바람직한 범위로 하는 것에 의해, 내전해액성과 접착성의 양립이 가능하게 되는 것을 알았다.

<전지특성의 평가 1>

(1) 양극전극의 제작

실시예 15

평균 입경 10 μ m의 망간산 리튬, 평균 입경 3 μ m의 탄소분말 및 실시예 1에서 얻어진 바인더 수지 조성물을 포함하는 니스(바인더 수지 조성물 10중량% 함유)를, 87.0중량%:8.7:43.0중량%(수지분 환산 4.3중량%)의 비율로 혼합하고, 점도를 조정하기 위해서 NMP를 더 가해서 합제 슬러리를 제작했다. 두께 20 μ m의 알루미늄박의 편면에 이 슬러리를 도포 건조했다. 합제 도포량은 30mg/cm²이다. 그 후 합제 밀도가 2.6g/cm³로 되도록 롤 프레스기로 압연하고, 직경 1.5cm의 원형으로 절단해서 시트상의 양극전극을 제작했다. 그 후, 전극내의 잔류 용매, 흡착수의 제거를 위해서, 120 $^{\circ}$ C에서 16시간 진공 건조해서 양극 전극을 얻었다.

실시예 16~21 및 비교예 3

바인더 수지 조성물로서 실시예 2~7 및 비교예 1을 이용하는 것 이외에는 모두 실시예 15와 동일하게 해서 양극 전극을 얻었다.

(2) 음극 전극의 제작

실시예 22

평균 입경 20 μ m의 비정질 탄소와, 실시예 1에서 얻어진 바인더 수지 조성물을 포함하는 니스(바인더 수지 조성물 10중량% 함유)를, 96중량%:40중량%(수지분 환산 4중량%)의 비율로 혼합하고, 점도를 조정하기 위해서 NMP를 더 가해서 합제 슬러리를 제작했다. 두께 10 μ m의 구리박의 편면에 이 슬러리를 도포 건조했다. 합제 도포량은 13mg/cm²이다. 그 후 합제 밀도가 1.5g/cm³으로 되도록, 롤 프레스기로 압연하고, 직경 1.5cm의 원형으로 절단해서 시트상의 음극 전극을 제작했다. 그 후, 전극내의 잔류 용매, 흡착수의 제거를 위해서, 120 $^{\circ}$ C에서 16시간 진공 건조해서 음극 전극을 얻었다.

실시예 23~28 및 비교예 4

바인더 수지 조성물로서 실시예 2~7 및 비교예 1을 이용하는 것 이외에는 모두 실시예 22와 동일하게 하여 음극 전극을 얻었다.

<양극평가용 코인 전지의 제작>

실시예 29

직경 2.0cm의 스테인레스제 코인 외장용기에, 실시예 15에서 제작한 양극 전극, 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터, 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 금속 리튬, 더욱이 스페이서로서 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 두께 200 μ m의 구리박을 이 순서로 겹치고, 전해액(1M의 LiPF₆ 에틸렌카보네이트/디에틸 카보네이트/디메틸카보네이트=1/1/1 혼합 용액(부피비))을 넘지 않을 정도로 몇방울 늘어뜨리고, 폴리프로필렌제의 패킹을 통과하여, 스테인레스제의 캡을 씌우고, 코인 전지 제작용의 도포기로 밀봉해서 양극 평가용 전지를 제작했다.

실시예 30~35 및 비교예 5

실시예 16~21 및 비교예 3에서 제작한 양극 전극을 사용한 것 이외에는 모두 실시예 29과 동일하게 행하였다.

<음극평가용 코인 전지의 제작>

실시예 36

직경 2.0cm의 스테인레스제 코인 외장용기에, 실시예 22에서 제작한 음극 합제 전극, 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 두께 25 μ m의 폴리에틸렌 미다공막으로 이루어지는 세퍼레이터, 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 금속 리튬, 아올러 스페이서로서 직경 1.5cm의 원형으로 절단한 두께 200 μ m의 구리박을 이 순서로 겹치고, 전해액(1M의 LiPF₆ 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/디메틸카보네이트=1/1/1 혼합 용액(부피비))을 넘지 않을 정도로 몇방울 늘어뜨리고, 폴리프로필렌제의 패키징을 통과하여, 스테인레스제의 캡을 씌우고, 코인 전지제작용의 도포기로 밀봉해서 음극 평가용 전지를 제작했다.

실시예 37~42 및 비교예 6

실시예 23~28 및 비교예 4에서 제작한 음극 합제 전극을 사용한 것 이외에는 모두 실시예 36과 동일하게 행하였다.

<용량의 측정>

실시예 29~42 및 비교예 5 및 6의 방법으로 제작한 전지를 이용해서 용량을 측정했다. 양극 평가용 코인 전지의 경우는, 50℃에서 3.0V로부터 4.3V까지 0.1C의 정전류에서 충방전을 행하고, 4사이클째의 방전 용량을 측정하고, 전지 용량으로 했다. 또한, 음극평가용 코인 전지의 경우는, 50℃에서 0V로부터 1.2V까지 0.1C의 정전류 일정 전압(0V에서 정전류로부터 정전압으로 바꾸어짐)에서 충방전을 행하고, 4사이클째의 방전 용량을 측정하고, 전지용량으로 했다.

<사이클 특성의 평가>

용량의 측정과 동일한 조건에서, 50사이클 후의 방전 용량을 측정했다. 이 값을 4사이클째의 방전 용량에 대한 백분율로 나타내고, 사이클 특성을 평가했다. 값이 클수록 사이클 특성이 좋은 것을 나타낸다.

<레이트 특성의 평가>

용량의 측정과 동일한 조건에서 충방전을 4사이클 행한 후, 1C에서의 방전 용량을 측정했다. 이 값을 4사이클째의 방전 용량에 대한 백분율로 나타내고, 레이트 특성을 평가했다. 값이 클수록 레이트 특성이 좋은 것을 나타낸다.

바인더 수지 조성물 중에 포함되는 단량체의 조성, 내전해액성, 전극 및 전지의 평가결과를 정리해서 표 3에 나타낸다.

[표 3]

전지	극판	단량체 조성(아크릴로니트릴 1몰에 대한 몰비)				내팽윤성 (팽윤도: 증량%)	접착성	용량 (mAh)	사이클 특성 50°C(%)	레이트 특성 50°C(%)
		아크릴로 니트릴	라올리아크릴 레이트	퍼플루오로옥틸 에틸아크릴레이트	에틸아크릴 레이트					
실시예 29	실시예 15	1	0.0232	-	-	<1.0	박리없음	105	68.6	93
실시예 30	실시예 16	1	0.0261	-	-	2.4	박리없음	105	67.2	93
실시예 31	실시예 17	1	0.0596	-	-	4.6	박리없음	102	66.5	91
실시예 32	실시예 18	1	-	0.0114	-	1	박리없음	105	66.5	93
실시예 33	실시예 19	1	-	0.0256	-	1.1	박리없음	103	65.1	92
실시예 34	실시예 20	1	-	0.0439	-	1.7	박리없음	102	64.4	90
실시예 35	실시예 21	1	0.1390	-	-	35.3	박리없음	100	52.5	72
비교예 5	비교예 3	1	-	-	0.0590	<1.0	프레스후 박리	측정불가	측정불가	측정불가
실시예 36	실시예 22	1	0.0232	-	-	<1.0	박리없음	325	67.2	90
실시예 37	실시예 23	1	0.0261	-	-	2.4	박리없음	320	67.2	87
실시예 38	실시예 24	1	0.0596	-	-	4.6	박리없음	317	66.5	80
실시예 39	실시예 25	1	-	0.0114	-	1	박리없음	323	67.2	90
실시예 40	실시예 26	1	-	0.0256	-	1.1	박리없음	312	65.1	86
실시예 41	실시예 27	1	-	0.0439	-	1.7	박리없음	300	64.4	83
실시예 42	실시예 28	1	0.1390	-	-	35.3	박리없음	275	53.9	69
비교예 6	비교예 4	1	-	-	0.0590	<1.0	프레스후 박리	측정불가	측정불가	측정불가

표가 나타내는 바와 같이, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 이용해서 제조된 전지(실시예 29~34 및 36~41)는, 밀착성이 양호하기 때문에 합제의 박리가 없고, 용량, 사이클 특성 및 레이트 특성 모두 양호하다. 한편, 일반식(I)의 단량체 성분이 없는 경우(비교예 5)에는, 가요성 부족 때문에 밀착성이 저하하고, 프레스후 박리가 일어났다.

이것으로부터, 본 발명의 바인더 수지를 이용해서 제조된 전지는, 우수한 밀착성과 내전해액성을 갖기 때문에, 양호한 전지특성이 얻어진다고 여겨진다.

(B) 실험 2 카르복실기 함유 단량체 유래의 반복단위를 포함하는 바인더 수지 조성물의 예

<바인더 수지 조성물의 조제 2>

[실시예 43]

교반기, 온도계, 냉각관 및 질소 가스 도입관을 장착하여 구비한 3리터의 세퍼러블 플라스크에, 정제수 1804g을 투입하고, 질소 가스 통풍량 200ml/분의 조건하, 교반하면서, 74℃까지 승온한 후, 질소 가스의 통기를 멈추었다. 이어서, 중합개시제의 과황산암모늄 0.968g을 정제수 76g에 용해한 수용액을 첨가하고, 즉시, 니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴 183.8g, 카르복실기 함유 단량체의 아크릴산 9.7g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.039몰의 비율) 및 식(I)로 표시되는 단량체의 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라화학공업(주)제, 상품명:NK에스테르AM-30G) 6.5g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.0085몰의 비율)의 혼합액을, 계의 온도를 74±2℃로 유지하면서, 2시간 걸려서 적하였다. 계속해서, 현탁한 반응계에, 과황산암모늄 0.25g을 정제수 21.3g에 용해한 수용액을 추가 첨가하고, 84℃까지 승온한 후, 계의 온도를 84±2℃로 유지하면서, 2.5시간 반응을 진행시켰다. 그 후, 1시간 걸려서 40℃까지 냉각한 후, 교반을 멈추어 하룻밤 실온에서 방냉하고, 본 발명의 바인더 수지 조성물이 침전한 반응액을 얻었다. 이 반응액을 흡인 여과하고, 회수한 습윤상태의 침전을 정제수 1800g으로 3회 세정한 후, 80℃에서 10시간 진공 건조하여, 단리·정제하고, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 93%, 산가는 39KOHmg/g(이론값:38KOHmg/g)이었다.

[실시예 44]

교반기, 온도계 및 냉각관을 장착하여 구비한 5리터의 세퍼러블 플라스크에, 니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴 243.0g, 카르복실기 함유 단량체의 아크릴산 40.5g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.122몰의 비율), 식(II)로 표시되는 단량체의 라우릴아크릴레이트 27.0g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.024몰의 비율), 연쇄 이동제의 α-메틸스티렌 다이머 0.27g, 중합개시제의 과황산칼륨 3.55g 및 정제수 2915g을 투입하고, 교반하면서 2시간 걸려서 80℃까지 승온했다. 이어서, 과황산칼륨 2.00g을 정제수 50g에 용해한 수용액을 추가 첨가하고, 계의 온도를 80±2℃로 유지하면서, 2.5시간 반응을 진행시켰다. 그 후, 1시간 걸려서 40℃까지 냉각한 후, 교반을 멈추어 하룻밤 실온에서 방냉하고, 본 발명의 바인더 수지 조성물이 침전한 반응액을 얻었다. 이 반응액을 흡인 여과하고, 회수한 습윤상태의 침전을 아세톤 1800g으로 3회 세정한 후, 80℃에서 10시간 진공 건조하여, 단리·정제하고, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 70%, 산가는 82KOHmg/g(이론값:102KOHmg/g)이었다.

[실시예 45]

니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴을 188.6g, 카르복실기 함유 단량체의 아크릴산을 4.8g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.019몰의 비율) 사용하는 것 이외에는, 실시예 43과 동일하게 하여 본 발명의 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 94%, 산가는 19KOHmg/g(이론값:19KOHmg/g)이었다.

[실시예 46]

니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴을 182.3g, 카르복실기 함유 단량체의 아크릴산을 4.7g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.019 몰의 비율), 식(I)로 표시되는 단량체의 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트를 12.9g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.0172몰의 비율) 사용하는 것 이외에는, 실시예 43과 동일하게 하여 본 발명의 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 92%, 산가는 19KOHmg/g(이론값:18KOHmg/g)이었다.

[실시예 47]

니트릴기 함유 단량체의 아크릴로니트릴을 174.1g, 카르복실기 함유 단량체의 아크릴산을 19.4g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.082몰의 비율), 식(I)로 표시되는 단량체의 메톡시트리에틸렌글리콜아크릴레이트를 6.5g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.009몰의 비율) 사용하는 것 이외에는, 실시예 43과 동일하게 하여 본 발명의 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 92%, 산가는 77KOHmg/g(이론값:75KOHmg/g)이었다.

[비교예 7]

카르복실기 함유 단량체 및 식(I)로 표시되는 단량체를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 43과 동일하게 하여 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 97%, 산가는 1KOHmg/g 미만(이론값:0KOHmg/g)이었다. 또, 본 비교예는, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체를 사용하지 않고 있으므로, 본 발명의 실시예에 대한 비교예이다.

[비교예 8]

카르복실기 함유 단량체를 사용하지 않고, 또한, 식(I)로 표시되는 단량체 대신에, 메틸아크릴레이트(와코준야쿠공업(주) 제, 시약특급 그레이트) 16.1g(아크릴로니트릴 1몰에 대하여 0.054몰의 비율)을 사용하는 것 이외에는, 실시예 43과 동일하게 하여 바인더 수지 조성물을 얻었다. 수율은 96%, 산가는 1KOHmg/g 미만(이론값:0KOHmg/g)이었다. 또, 본 비교예는, 식(I) 및/또는 식(II)로 표시되는 단량체를 사용하지 않고 있으므로, 본 발명의 실시예에 대한 비교예이다.

[비교예 9]

바인더 수지 조성물로서, PVDF(쿠레하화학공업(주)제, KF9130)를 사용했다.

상기 실시예 43~47 및 비교예 7~9의 단량체 조성, 수율 및 산가를 표 4에 나타낸다.

[표 4]

	단량체 조성(아크릴리트릴 1몰에 대한 몰비)					수율 (중량%)	산가(KOHmg/g)	
	이클릴로니트릴	아크릴산	메틸아크릴레이트	메톡시트리메틸렌 클리콜아크릴레이트	간우릴아크릴레이트		메틸아크릴레이트	실측값
실시예 43	1	0.039	0.0085	-	-	93	39	38
실시예 44	1	0.122	-	0.024	-	70	82	102
실시예 45	1	0.019	0.0085	-	-	94	19	19
실시예 46	1	0.019	0.017	-	-	92	19	18
실시예 47	1	0.082	0.009	-	-	92	77	75
비교예 7	1	-	-	-	-	97	<1	0
비교예 8	1	-	-	-	-	96	<1	0
비교예 9	PVDF					-	-	-

<니스의 조제>

상기 각 실시예 43~47 및 비교예 7~9의 바인더 수지 조성물 150g을, 교반기, 온도계, 냉각관 및 질소 가스 도입관을 장착하여 구비한 3리터의 세퍼러블 플라스크에 투입하고, NMP 2350g을 더 가하고, 극미량(5ml/분 이하)의 질소 가스 통기하, 교반하면서 70℃로 승온했다. 동일한 온도에서 6시간 유지해서 바인더 수지 조성물을 NMP로 용해시킨 후, 각 실시예 및 비교예의 바인더 수지 조성물의 니스 시료(수지분 6중량%)를 얻었다.

<바인더 수지 조성물의 평가 2>

각 실시예 및 비교예의 바인더 수지 조성물의 여러가지 특성(전해액에 대한 내팽윤성, 음극 집전체와의 접착성, 전극의 유연성·가요성 및 첫회 충방전 특성)을 이하와 같이 하여 평가했다.

(1) 전해액에 대한 내팽윤성

상기에서 얻어진 니스 시료를, 폴리에틸렌테레프탈레이트(이하, PET라 한다) 시트에 캐스트하고, 100℃의 핫플레이트상에서 3시간 건조했다. 그 후, 건조한 잔부를 PET시트로부터 벗겨서, 120℃의 진공 건조기에서 5시간 진공 열처리하고, 바인더 수지 조성물의 필름을 얻었다. 이어서, 얻어진 필름을 1.5cm 각으로 4장 꺼내어, 아르곤 가스 충전 분위기하의 글러브 박스 중에 옮겨서 건조 중량을 측정후, 전해액(키시다화학(주)제, 1M의 농도로 LiPF₆를 용해한 에틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트의 등체적 혼합용액, 이하 동일)으로 23℃에서 24시간 침지했다. 그 후, 필름을 전해액으로부터 올리고, 건조 타올 페이퍼로 표면에 부착한 전해액을 닦아 내고, 즉시 중량을 측정했다. 전해액에 대한 내팽윤성은, 하로부터 산출한 팽윤도로 평가했다.

팽윤도(중량%)=[침지후의 중량-침지전의 건조 중량]/침지전의 건조 중량]×100 팽윤도가, 통상 10 이하, 바람직하게는 5 이하, 보다 바람직하게는 2 이하이면, 전해액에 대한 팽윤성이 낮다고 평가된다.

(2) 집전체와의 접착성

집전체와 본 발명의 바인더 수지 조성물과의 접착성을 이하와 같이 하여 평가했다. 음극용의 집전체에 사용되는 활물질로서 흑연(히타치화성공업(주)제, 상품명:MAG-C, 덩어리상 인조흑연, 평균 입경 35μm, 이하 동일)을 준비했다. 이 흑연에 대하여 각 니스 시료를, 니스 시료중의 고형분(바인더 수지 조성물)이 내분비로 3.0~4.8부피%까지 0.3부피% 새김의 7종류의 배합물을 준비했다. 필요에 따라서, 온도 25℃, 전단 속도 50초⁻¹의 때의 점도가 1~10Pa·S로 되도록 NMP를 가하면서, 상기 배합물을 혼련해서 음극 합제층용 슬러리를 조제했다. 이어서, 얻어진 슬러리를 합제층의 건조 중량이 12.5mg/cm²로 되도록 음극 집전체(히타치전선(주)제, 압연 구리박, 두께 14μm, 200×100mm)의 한쪽 표면에 마이크로 어플리케이터로 균일하게 도포했다.

그 후, 코팅물을, 80℃의 열풍건조기에서 1시간 건조해서 합제층을 형성하고, 롤 프레스기로 합제층의 걸보기밀도가 1.5g/cm²로 되도록 압축 성형하여, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 포함하는 합제층을 표면에 설치한 음극을 제작했다.

음극 집전체와의 접착성의 평가는, 상기 롤 프레스기로 압축 성형했을 때에, 합제층과 집전체와의 계면박리가 확인되지 않는 바인더 수지 조성물의 최소 부피%로 평가했다. 최소 부피%는, 이하의 식으로부터 구했다.

최소 부피(%)=(합제층의 바인더 수지 조성물의 부피)/(합제의 부피)×100 최소부피%가, 통상 4.5 이하, 바람직하게는 4.2 이하, 보다 바람직하게는, 3.9 이하이면, 집전체와의 접착성이 양호하다고 판단했다.

(3) 유연성·가요성의 평가

본 발명의 바인더 수지 조성물의 유연성 및 가요성의 평가에는, 상기 <바인더 수지 조성물의 평가 2> (2)의 접착성 시험에서 사용한 최소 부피%의 각 시료를 이용했다. 각 시료를 1mm씩 굽기가 다른 직경 2~20mmφ의 스테인레스 막대에 합제층 형성면을 외측으로 해서 감아 붙였다.

유연성·가요성의 평가는, 감아 붙였을 때에 합제층 표면에 크랙 등의 외관불량의 발생이 육안관찰로 확인되지 않는 스테인레스 막대의 최소 지름으로 평가했다. 최소 지름이 통상 9mmφ 이하, 바람직하게는 6mmφ 이하, 보다 바람직하게는, 3mmφ 이하이면, 바인더 수지 조성물의 유연성 및 가요성이 양호하다고 판단했다.

(4) 첫회 충방전 특성

첫회 충방전 특성은, 첫회 충방전시의 방전 용량, 불가역 용량 및 충방전 효율로부터 판단되는 이차전지의 충방전 특성의 지침이다. 첫회 충방전시의 방전 용량은, 제작된 전지의 용량의 지침으로 되고, 첫회 충방전시의 방전 용량이 클수록, 용량이 큰 전지라고 할 수 있다.

첫회 충방전시의 불가역 용량은, [첫회 충전 용량-첫회 방전 용량]으로부터 구해지고, 일반적으로 첫회 충전시의 불가역 용량이 작을수록 충방전 사이클을 반복해도 용량저하가 일어나기 어려운 우수한 전지라고 판단된다.

또한, 첫회 충방전시의 충방전 효율(%)은, [첫회 방전 용량/첫회 충전 용량×100]으로부터 요구되고, 첫회 충방전시의 충방전 효율이 클수록, 충방전 사이클을 반복해도 용량저하가 일어나기 어려운 전지라고 판단된다.

본 발명의 바인더 수지 조성물의 첫회 충방전 특성의 평가에는, 상기 <바인더 수지 조성물의 평가 2> (2)의 접착성 시험에서 사용한 최소 부피%의 각 시료를 이용한 단극 셀을 사용했다. 각 시료를 120℃의 진공 건조기에서 5시간 진공 열처리하고, 작용극을 준비했다. 이것과는 별도로, 표면을 가볍게 마모한 두께 1mm의 금속리튬(미츠이금속공업(주)제)을 대극으로서 준비했다. 또한, 작용극과 대극을 분리하기 위한 절연체로서, 세퍼레이터(동연타필스(주)제, 미세공 폴리올레핀, 두께 25 μ m, 이하 동일)을 전해액에서 적실 수 있었던 것을 준비했다. 아르곤 가스 충전 분위기하의 글러브 박스중에서, 상기 작용극과 대극을, 세퍼레이터 대극-세퍼레이터 작용극-세퍼레이터의 순서로 적층하여, 적층체를 제작했다. 얻어진 적층체의 상면 및 하면에 스테인레스제의 치구를 설치해서 적층체가 박리하지 않도록 고정된 후, 유리제의 용기에 넣어서 밀폐 구조의 단극 셀을 제작했다.

이 단극 셀에 관해서, 충방전장치(동양시스템(주)제, TOSCAT3100)를 이용하고, 아르곤 가스 충전 분위기하의 글러브 박스 중, 23℃, 충전전류 0.5mA(0.28mA/cm²)에서 0V까지 정전류 충전을 행하였다. 또, 이 정전류 충전은, 대극이 리튬 금속이므로, 전위의 관계상, 작용극 양극으로 되기 때문에, 정확하게는 방전이다. 그러나, 여기에서는, 작용극의 흑연으로의 리튬이온의 삽입 반응을 "충전"이라 정의한다. 전압이 0V에 달한 시점에서 정전압 충전으로 바꾸고, 전류값이 0.02mA로 감소할 때까지 충전을 계속한 후, 방전 전류 0.5mA에서 방전 중지전압 1.5V에 달할 때까지 정전류방전을 행하였다. 이 때의 흑연 1g 당의 충전 용량과 방전 용량을 측정하고, 불가역 용량 및 충방전 효율을 더 산출하고, 단극 셀의 첫회 충방전 특성을 평가했다.

방전 용량이, 330mAh/g 이상, 바람직하게는, 335mAh/g 이상이며, 불가역 용량이, 40mAh/g 이하, 바람직하게는, 30mAh/g 이하이며, 충방전 효율이, 90% 이상, 바람직하게는, 92% 이상이면, 단극 셀의 첫회 충방전 특성이 우수하다고 판단했다.

상기 바인더 수지 조성물의 제특성의 평가 결과를 표 5에 나타낸다.

[표 5]

	내팽윤성 (팽윤도 : 중량%)	접착성 (최소 부피%)	유연성·가요성 (최소 지름mmφ)	첫회 충방전 특성		
				방전용량 (mAh/g)	불가역 용량 (mAh/g)	총방전 효율 (%)
실시예 43	2	3.6	2	339	27	93
실시예 44	2	3.6	6	340	25	93
실시예 45	4	3.6	2	340	25	93
실시예 46	3	3.6	2	338	27	93
실시예 47	2	3.6	3	339	26	93
비교예 7	3	4.2	18	334	36	90
비교예 8	6	3.9	10	336	30	92
비교예 9	23	4.8	2	332	41	89

표 5로부터, 본 발명의 바인더 수지 조성물(실시예 43~47)은, 비교예 7~9에 비하여, 음극 집전체와의 접착성이 우수하고, 보다 적은 부피 배합량으로 음극을 제작할 수 있으므로, 단극 셀의 첫회 충방전 특성이 우수하다(방전 용량 및 충방전 효율이 크고, 불가역 용량이 작다). 또한, 본 발명의 바인더 수지 조성물(실시예 43~47)은, 비교예 7, 8에 비하여, 전극의 유연성·가요성이 양호하다. 더욱이, 본 발명의 바인더 수지(실시예 43~47)은, 비교예 9에 비하여, 전해액에 대한 내팽윤성이 우수하여, 충방전시 전극의 도전 네트워크가 붕괴되기 어려운 것을 알 수 있다.

<전지특성의 평가 2>

[제작예 1]

(1) 음극용 전극의 제작

음극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 상기 <바인더 수지 조성물의 평가 2> (2)접착성 시험에서 사용한 실시예 43의 최소 부피%로 되는 니스를 이용했다. 우선, 상기 니스를, 합제층의 건조 중량이 29mg/cm²로 되도록 음극 집전체(히다치전선(주)제, 압연 구리박, 두께 10μm, 200×100mm)의 양측 표면에 전사 롤로 균일하게 도포했다. 이어서, 도공물을, 120℃의 콘베이어로에서 5분간 건조해서 합제층을 형성하고, 롤 프레스기로 합제층의 겉보기밀도가 1.5g/cm³로 되도록 압축 성형했다. 이것을 56mm 각으로 재단해서 단층상의 시트를 제작하고, 120℃의 진공 건조기로 5시간 진공 열처리해서 음극을 얻었다.

(2) 양극용 전극의 제작

양극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 상기 <바인더 수지 조성물의 평가> (2) 접착성 시험에서 사용한 비교예 9의 최소 부피%로 되는 니스를 이용했다. 우선, 양극 활물질로서 코발트산 리튬(평균 입경 $10\mu\text{m}$), 상기 니스, 인조 흑연계 도전조제(평균 입경 $3\mu\text{m}$, 일본흑연공업(주)제, JSP) 및 카본블랙계 도전 조제(평균 입경 48nm , 덴키화학공업(주)제, 덴카블랙HS-100)을, 고휘분 부피비로 72.3:7.4:16.9:3.4로 되도록 배합해서 배합물을 준비했다. 필요에 따라서, 온도 25°C , 전단 속도 50초^{-1} 일 때의 점도가 $1\sim 10\text{Pa}\cdot\text{S}$ 로 되도록 NMP를 가하면서, 상기 배합물을 혼련해서 양극 합제 층용 슬러리를 조제했다. 이어서, 얻어진 슬러리를 합제층의 건조 중량이 $65\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로 되도록 양극 집전체(알루미늄박, 두께 $10\mu\text{m}$)의 양측 표면상에, 전사 롤로 균일하게 도포했다. 그 후, 도공물을, 120°C 의 콘베이어로에서 5분간 건조해서 합제층을 형성한 후, 롤 프레스기로 합제층의 겉보기밀도가 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$ 으로 되도록 압축 성형했다. 이것을 54mm 폭으로 재단해서 단책상의 시트를 제작하고, 120°C 의 진공 건조기에서 5시간 진공 열처리해서 양극을 얻었다.

[제작예 2]

음극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 실시예 44의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다.

[제작예 3]

음극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 실시예 45의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다.

[제작예 4]

음극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 실시예 46의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다.

[제작예 5]

음극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 실시예 47의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다.

[제작예 6]

음극 및 양극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 실시예 43의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다.

[비교 제작예 1]

양극의 집전체에 도포하는 바인더 수지 조성물의 니스로서, 비교예 9의 최소 부피%로 되는 니스를 이용한 것 이외에는, 제작예 1과 동일하게 해서 음극 및 양극을 얻었다. 또, 본예는, 양극 및 음극도, 비교예 9의 바인더 수지 조성물을 사용하고 있기 때문에, 본 발명의 제작예에 대한 비교 제작예이다.

(3) 리튬 전지의 제작

상기 제작예 1~6 및 비교 제작예 1에서 얻어진 음극 및 양극의 집전체 노출부에 니켈제의 집전 탭을 초음파 용착한 후, 이들을 세퍼레이터를 통해서 자동권회기로 권회하고, 나선상의 권회군을 제작했다. 이 권회군을 전지캔에 삽입하고, 음극의 집전 탭 단자를 전지캔 바닥에 용접한 후, 양극의 집전 탭 단자를 덮개에 용접했다. 이어서, 이것을 덮개가 개구한 상태에서 60°C , 12시간 감압 건조했다. 그 후, 전지캔에 아르곤 가스 충전 분위기하의 글러브 박스 중에서 전해액(에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/디에틸카보네이트=1/1/1(부피비)로 혼합한 용액에 LiPF_6 를 1mol/l 의 농도로 용해한 것)을 약 5ml 주입했다. 그 후, 전지캔과 덮개를 코킹하여 밀폐하고, 18650형 리튬 전지(원통형, 직경 18mm , 높이 65mm)를 제작했다. 얻어진 18650형 리튬 전지에 관해서, 충방전 장치(동양시스템(주)제, TOSCAT3000)을 이용하고, 23°C , 충전 전류 800mA 에서 4.2V 까지 정전류 충전을 행하고, 전압이 4.2V 에 달한 시점에서 정전압 충전으로 바꾸고, 전류값이 20mA 로 감쇠할 때까지 충전을 더욱 계속했다. 그 후, 방전 전류 800mA 에서 방전 중지전압 3.0V 에 달할 때까지 정전류 방전을 행

하고, 첫회 방전 용량을 측정했다. 이어서, 이 조건에서의 충전·방전을 1사이클로 하고, 200사이클 충방전을 반복했다. 18650형 리튬 전지의 충방전 사이클 특성은, 첫회 방전 용량을 유지율 100%로 했을 때의 200사이클 후의 방전 용량 유지율로 평가했다. 방전 용량 유지율은, 이하의 식으로부터 산출했다.

$$\text{방전 용량 유지율(\%)} = \frac{\text{2200사이클 후의 방전 용량}}{\text{첫회 방전 용량}} \times 100$$

방전 용량 유지율이, 85% 이상, 바람직하게는, 90% 이상이면, 전지가 충방전 사이클을 반복해도 용량 저하가 일어나기 어렵기 때문에, 충방전 사이클 특성이 우수하다고 판단할 수 있다.

결과를 표 6에 나타낸다.

[표 6]

	음극	양극	방전용량 유지율(%)
제작예 1	실시에 4 3	비교예 9	9 0
제작예 2	실시에 4 4	비교예 9	9 1
제작예 3	실시에 4 5	비교예 9	9 1
제작예 4	실시에 4 6	비교예 9	8 8
제작예 5	실시에 4 7	비교예 9	8 9
제작예 6	실시에 4 3	실시에 4 3	9 3
비교제작예 1	비교예 9	비교예 9	8 3

표 6에 나타낸 바와 같이, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 이용해서 제작되는 전극을 사용한 리튬 전지(제작예 1~6)은, 비교 제작예 1에 비하여, 충방전 사이클 특성이 우수하다는 것을 알 수 있다.

산업상 이용 가능성

본 발명의 비수전해액계 에너지 디바이스용 바인더 수지 조성물은, 니트릴기 함유 단량체와, 유연성·가요성의 옥시에틸렌 골격을 포함하는 비교적 쇠 길이가 긴 단량체 및/또는 비교적 쇠 길이가 긴 알킬기를 갖는 단량체와, 임의의 고접착성의 카르복실기 함유 단량체와의 공중합 구조를 갖고 있으므로, 음극 집전체와의 접착성 및 전해액에 대한 내팽윤성이 우수하고, 또한, 전극의 유연성·가요성이 양호하다. 이것 때문에, 본 발명의 바인더 수지 조성물을 이용해서 제작되는 전극을 사용한 비수전해액계 에너지 디바이스인 리튬 전지는, 고용량이고, 게다가, 충방전 사이클에 있어서의 용량저하가 작다.