



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2014-0018882  
 (43) 공개일자 2014년02월13일

- |   |  |
|---|--|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br><i>H01M 4/62</i> (2006.01) <i>H01M 4/134</i> (2010.01)<br><i>H01M 4/1395</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)<br>(21) 출원번호 10-2013-7022065<br>(22) 출원일자(국제) 2012년02월21일<br>심사청구일자 없음<br>(85) 번역문제출일자 2013년08월21일<br>(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/054109<br>(87) 국제공개번호 WO 2012/115096<br>국제공개일자 2012년08월30일<br>(30) 우선권주장<br>JP-P-2011-037644 2011년02월23일 일본(JP) | (71) 출원인<br>제온 코포레이션<br>일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2고<br>(72) 발명자<br>사사키 도모카즈<br>일본 도쿄도 지요다꾸 마루노우치 1쵸메 6방 2고<br>제온 코포레이션 나이<br>(74) 대리인<br>특허법인코리아나 |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **2 차 전지용 부극, 2 차 전지, 부극용 슬러리 조성물 및 2 차 전지용 부극의 제조 방법**

**(57) 요약**

부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체를 함유하는 2 차 전지용 부극에 있어서, 상기 수용성 중합체로서, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 15 중량% ~ 50 중량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 30 중량% ~ 70 중량% 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 0.5 중량% ~ 10 중량% 를 함유하는 공중합체를 사용한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

부극 (負極) 활물질, 바인더 및 수용성 중합체를 함유하는 2 차 전지용 부극으로서,

상기 수용성 중합체가, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 15 중량% ~ 50 중량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 30 중량% ~ 70 중량% 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 0.5 중량% ~ 10 중량% 를 함유하는 공중합체인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 부극 활물질이, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있고, 금속을 함유하는, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 부극 활물질이, Si 를 함유하는 화합물인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더가, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 바인더가, 지방족 공액 디엔 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 중합체의 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체가, 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 단량체인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수용성 중합체의 1 중량% 수용액의 점도가, 0.1 mPa·s ~ 20000 mPa·s 인, 2 차 전지용 부극.

### 청구항 8

정극 (正極), 부극, 전해액, 및 세퍼레이터를 구비하는 2 차 전지로서,

상기 부극이, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극인, 2 차 전지.

### 청구항 9

부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 및 물을 함유하는 부극용 슬러리 조성물로서,

상기 수용성 중합체가, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 15 중량% ~ 50 중량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 30 중량% ~ 70 중량% 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 0.5 중량% ~ 10 중량% 를 함유하는 공중합체인, 부극용 슬러리 조성물.

### 청구항 10

제 9 항에 기재된 부극용 슬러리 조성물을, 집전체의 표면에 도포하고, 건조시키는 것을 포함하는, 2 차 전지용 부극의 제조 방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은, 예를 들어 리튬 이온 2 차 전지 등의 2 차 전지에 형성되는 2 차 전지용 부극(負極), 당해 2 차 전지용 부극을 제조하기 위한 부극용 슬러리 조성물, 당해 2 차 전지용 부극의 제조 방법, 그리고 당해 2 차 전지용 부극을 구비한 2 차 전지에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 최근, 노트북 컴퓨터, 휴대전화, PDA(Personal Digital Assistant) 등의 휴대단말의 보급이 현저하다. 이들 휴대단말의 전원으로서 이용되고 있는 2 차 전지에는, 예를 들어 니켈 수소 2 차 전지, 리튬 이온 2 차 전지 등이 다용되고 있다. 휴대단말은, 보다 쾌적한 휴대성이 요구되어 소형화, 박형화, 경량화 및 고성능화가 급속히 진행되고, 그 결과, 휴대단말은 다양한 장소에서 이용되게 되어 있다. 또, 2 차 전지에 대해서도, 휴대단말에 대한 것과 마찬가지로, 소형화, 박형화, 경량화 및 고성능화가 요구되고 있다.

[0003] 2 차 전지의 고성능화를 위해서, 전극, 전해액 및 그 밖의 전지 부재의 개량이 검토되고 있다. 이 중, 전극은, 통상, 물이나 유기 용매 등의 용매에 바인더(결착제)가 되는 중합체를 분산 또는 용해시킨 액상의 조성물에, 전극 활물질 및 필요에 따라 도전성 카본 등의 도전제를 혼합하여 슬러리 조성물을 얻고, 이 슬러리 조성물을 집전체에 도포하고, 건조시켜 제조된다. 전극에 대해서는, 전극 활물질 및 집전체 그 자체의 검토 이외에, 전극 활물질 등을 집전체에 결합시키기 위한 바인더, 그리고 각종 첨가제의 검토도 행해지고 있다(예를 들어 특허문헌 1 ~ 4 참조).

[0004] 예를 들어, 특허문헌 1 이나 특허문헌 2 에는, 탄소재 활물질 및 수분산 에멀션 수지와 수용성 고분자로 구성되는 결합제를 함유하는 비수계 2 차 전지의 부극용 슬러리가 기재되어 있다. 수용성 고분자로는, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산나트륨 등이 기재되어 있다. 이것에 의하면, 전지의 도막 강도나 도막 밀도가 양호해진다는 것이 기재되어 있다.

[0005] 특허문헌 3 에는, 불소 함유 불포화 단량체 0.02 ~ 13 중량%, 지방족 공액 디엔 단량체 10 ~ 38 중량%, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 0.1 ~ 10 중량% 및 이들과 공중합 가능한 다른 단량체 49 ~ 88.88 중량%로 구성되는 단량체를 유화 중합하여 얻어진 공중합체 라텍스로 이루어지는 2 차 전지 전극용 바인더가 기재되어 있다. 이것에 의하면, 배합 안정성, 내블로킹성, 내분락(耐粉落) 적성, 결합력이 우수하다는 것이 기재되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 4 에는, (메트)아크릴산불화알킬 등의 불소 원자 함유 단량체 유래의 단량체 단위를 갖는 중합체로 이루어지는 2 차 전지 전극용 바인더가 기재되어 있다. 그리고, 도포성을 향상시키거나 충방전 특성을 향상시키기 위해서, 셀룰로오스계 폴리머, 폴리아크릴산염 등을 첨가할 수 있다는 것이 기재되어 있다. 이것에 의하면, 활물질과의 결합성이 지속적으로 양호한 전극이 얻어진다는 것이 기재되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2003-308841호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2003-217573호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2010-146870호
- (특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2002-42819호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 2 차 전지에 있어서는, 충방전에 수반하여, 부극에 함유되는 전극 활물질의 입자가 팽창 및 수축되는 경우가 있다. 이와 같은 팽창 및 수축이 반복되면, 점차 부극이 팽창되어, 2 차 전지가 변형될 가능성이 있다. 그래서, 상기와 같은 부극의 팽창을 억제할 수 있는 기술의 개발이 요망된다.
- [0009] 또, 종래의 2 차 전지에는, 예를 들어 60 ℃ 라는 고온 환경에서 보존하면 용량이 저하되는 것이 있었다. 그래서, 2 차 전지를 고온 환경에서 보존한 경우에도 당해 2 차 전지의 용량의 저하를 억제할 수 있는 기술의 개발도 요망되고 있다.
- [0010] 본 발명은 상기 서술한 과제를 감안하여 창안된 것으로, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 또한 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량이 잘 저하되지 않는 2 차 전지를 실현할 수 있는 2 차 전지용 부극, 상기 2 차 전지용 부극을 제조할 수 있는 부극용 슬러리 조성물 및 2 차 전지용 부극의 제조 방법, 그리고 상기 2 차 전지용 부극을 구비한 2 차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0011] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 2 차 전지용 부극의 전극 활물질층에, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위와, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 각각 특정한 비율로 함유하는 수용성 중합체를 함유시킴으로써, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 또한 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량을 잘 저하시키지 않게 할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0012] 즉, 본 발명에 의하면 이하의 [1] ~ [10] 이 제공된다.
- [0013] [1] 부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체를 함유하는 2 차 전지용 부극으로서,
- [0014] 상기 수용성 중합체가, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 15 중량% ~ 50 중량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 30 중량% ~ 70 중량% 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 0.5 중량% ~ 10 중량% 를 함유하는 공중합체인, 2 차 전지용 부극.
- [0015] [2] 상기 부극 활물질이, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있고, 금속을 함유하는, [1] 에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0016] [3] 상기 부극 활물질이, Si 를 함유하는 화합물이, [1] 또는 [2] 에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0017] [4] 상기 바인더가, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체인, [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0018] [5] 상기 바인더가, 지방족 공액 디엔 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체인, [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0019] [6] 상기 수용성 중합체의 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체가, 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 단량체인, [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0020] [7] 상기 수용성 중합체의 1 중량% 수용액의 점도가, 0.1 mPa·s ~ 20000 mPa·s 인, [1] ~ [6] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극.
- [0021] [8] 정극 (正極), 부극, 전해액, 및 세퍼레이터를 구비하는 2 차 전지로서,
- [0022] 상기 부극이 [1] ~ [7] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 부극인, 2 차 전지.
- [0023] [9] 부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 및 물을 함유하는 부극용 슬러리 조성물로서,
- [0024] 상기 수용성 중합체가, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 15 중량% ~ 50 중량%, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 30 중량% ~ 70 중량% 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 0.5 중량% ~ 10 중량% 를 함유하는 공중합체인, 부극용 슬러리 조성물.
- [0025] [10] [9] 에 기재된 부극용 슬러리 조성물을, 집전체의 표면에 도포하고, 건조시키는 것을 포함하는, 2 차 전지용 부극의 제조 방법.

**발명의 효과**

- [0026] 본 발명의 2 차 전지용 부극에 의하면, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 또한 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량을 잘 저하시키지 않게 할 수 있는 2 차 전지를 실현할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 2 차 전지는, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 또한 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량을 잘 저하시키지 않는다.
- [0028] 본 발명의 부극용 슬러리 조성물을 이용하면, 본 발명의 2 차 전지용 부극을 제조할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 2 차 전지용 부극의 제조 방법에 의하면, 본 발명의 2 차 전지용 부극을 제조할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0030] 이하, 본 발명에 대해 실시형태 및 예시물 등을 나타내어 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이하에 나타내는 실시형태 및 예시물 등에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 특허청구범위 및 그 균등한 범위를 이탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」은 「아크릴」 또는 「메타크릴」을 의미한다. 또, 「정극 활물질」이란 정극용의 전극 활물질을 의미하고, 「부극 활물질」이란 부극용의 전극 활물질을 의미한다. 또한, 「정극 활물질층」이란 정극에 형성되는 전극 활물질층을 의미하고, 「부극 활물질층」이란 부극에 형성되는 전극 활물질층을 의미한다.
- [0031] [1. 2 차 전지용 부극]
- [0032] 본 발명의 2 차 전지용 부극 (이하, 적절히 「본 발명의 부극」이라고 한다) 은, 부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체를 함유한다. 통상, 본 발명의 부극은, 집전체와, 상기 집전체의 표면에 형성된 부극 활물질층을 구비하고, 부극 활물질층이 상기 부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체를 함유한다.
- [0033] [1-1. 부극 활물질]
- [0034] 부극 활물질은, 부극용의 전극 활물질이며, 2 차 전지의 부극에 있어서 전자를 주고 받는 물질이다.
- [0035] 예를 들어 본 발명의 2 차 전지가 리튬 이온 2 차 전지인 경우에는, 부극 활물질로서, 통상적으로는, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질을 사용한다. 이와 같이 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질로는, 예를 들어, 금속계 활물질, 탄소계 활물질, 및 이들을 조합한 활물질 등을 들 수 있다.
- [0036] 금속계 활물질이란, 금속을 함유하는 활물질이고, 통상적으로는, 리튬의 삽입 (도프라고도 한다) 이 가능한 원소를 구조에 포함하고, 리튬이 삽입된 경우의 중량당의 이론 전기 용량이 500 mAh/g 이상인 활물질을 말한다. 또한, 당해 이론 전기 용량의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5000 mAh/g 이하여도 된다. 금속계 활물질로는, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 그 합금, 그리고 그들의 산화물, 황화물, 질화물, 규화물, 탄화물, 인화물 등이 사용된다.
- [0037] 리튬 합금을 형성하는 단체 금속으로는, 예를 들어, Ag, Al, Ba, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Zn, Ti 등의 단체 금속을 들 수 있다. 또, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속의 합금으로는, 예를 들어, 상기 단체 금속을 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도 규소 (Si), 주석 (Sn), 납 (Pb) 및 티탄 (Ti) 이 바람직하고, 규소, 주석 및 티탄이 보다 바람직하다. 따라서, 규소 (Si), 주석 (Sn) 또는 티탄 (Ti) 의 단체 금속 혹은 이들 단체 금속을 함유하는 합금, 또는 그들의 금속의 화합물이 바람직하다.
- [0038] 금속계 활물질은, 추가로 하나 이상의 비금속 원소를 함유하고 있어도 된다. 예를 들어, SiC, SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> (0 < x ≤ 3, 0 < y ≤ 5), Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O, SiO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2), SnO<sub>x</sub> (0 < x ≤ 2), LiSiO, LiSnO 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 저전위에서 리튬의 삽입 및 탈리 (탈도프라고도 한다) 가 가능한 SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 가 바람직하다. 예를 들어, SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 는, 규소를 함유하는 고분자 재료를 소성시켜 얻을 수 있다. SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> 중에서도, 용량과 사이클 특성의 균형으로부터, 0.8 ≤ x ≤ 3, 2 ≤ y ≤ 4 의 범위가 바람직하게 사용된다.
- [0039] 리튬 금속, 리튬 합금을 형성하는 단체 금속 및 그 합금의 산화물, 황화물, 질화물, 규화물, 탄화물, 인화물로는, 리튬이 삽입 가능한 원소의 산화물, 황화물, 질화물, 규화물, 탄화물, 인화물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 산화물이 특히 바람직하다. 예를 들어, 산화주석, 산화망간, 산화티탄, 산화니오브, 산화바나듐 등의 산화물과, Si, Sn, Pb 및 Ti 원자로 이루어지는 군에서 선택되는 금속 원소를 함유하는 리튬 함유 금속 복합 산화물이 사용된다.
- [0040] 리튬 함유 금속 복합 산화물로는, 추가로 Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4</sub> 로 나타내는 리튬티탄 복합 산화물 (0.7 ≤ x ≤ 1.5, 1.5 ≤ y ≤

2.3,  $0 \leq z \leq 1.6$  이고, M 은, Na, K, Co, Al, Fe, Ti, Mg, Cr, Ga, Cu, Zn 및 Nb 로 이루어지는 군에서 선택되는 원소를 나타낸다),  $Li_xMn_yM_zO_4$  로 나타나는 리튬망간 복합 산화물 (x, y, z 및 M 은, 리튬티탄 복합 산화물에 있어서의 정의와 동일하다) 을 들 수 있다. 그 중에서도,  $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ,  $LiTi_2O_4$ ,  $Li_{4/5}Ti_{11/5}O_4$ ,  $Li_{4/3}Mn_{5/3}O_4$  가 바람직하다.

- [0041] 이들 중에서도, 금속계 활물질로는, 규소를 함유하는 활물질이 바람직하다. 규소를 함유하는 활물질을 사용함으로써, 2 차 전지의 전기 용량을 크게 하는 것이 가능해진다. 또, 일반적으로 규소를 함유하는 활물질은 충방전에 수반하여 크게 (예를 들어 5 배 정도로) 팽창 및 수축되지만, 본 발명의 부극에 있어서는, 규소를 함유하는 활물질의 팽창 및 수축에 의한 전지 성능의 저하를, 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 의해 방지할 수 있다.
- [0042] 규소를 함유하는 활물질 중에서도,  $SiO_x$ , SiC 및  $SiO_xC_y$  가 바람직하고,  $SiO_xC_y$  가 더욱 바람직하다. 이들 Si 및 C 를 조합하여 함유하는 활물질에 있어서는, 고전위에서 Si (규소) 로의 Li 의 삽입 및 탈리가 일어나고, 저전위에서 C (탄소) 로의 Li 의 삽입 및 탈리가 일어나는 것으로 추측된다. 이 때문에, 다른 금속계 활물질보다 팽창 및 수축이 억제되므로, 2 차 전지의 충방전 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 탄소계 활물질이란, 리튬이 삽입 가능한 탄소를 주골격으로 하는 활물질을 말하고, 예를 들어 탄소질 재료와 흑연질 재료를 들 수 있다.
- [0044] 탄소질 재료로는, 일반적으로는, 탄소 전구체를 2000 °C 이하에서 열처리하여 탄소화시킨, 흑연화가 낮은 (즉, 결정성이 낮은) 탄소 재료이다. 또한, 상기 열처리의 하한은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 500 °C 이상으로 해도 된다.
- [0045] 탄소질 재료로는, 예를 들어, 열처리 온도에 의해 탄소의 구조를 용이하게 바꾸는 이 (易) 흑연성 탄소, 유리상 탄소로 대표되는 비정질 구조에 가까운 구조를 갖는 난 (難) 흑연성 탄소 등을 들 수 있다.
- [0046] 이흑연성 탄소로는, 예를 들어, 석유 또는 석탄으로부터 얻어지는 타르 피치를 원료로 한 탄소 재료를 들 수 있다. 구체예를 들면, 코크스, 메소카본마이크로비즈 (MCMB), 메소페이즈피치계 탄소 섬유, 열분해 기상 성장 탄소 섬유 등을 들 수 있다. MCMB 란, 피치류를 400 °C 전후에서 가열하는 과정에서 생성된 메소페이즈 소구체를 분리 추출한 탄소 미립자이다. 메소페이즈피치계 탄소 섬유란, 상기 메소페이즈 소구체가 성장, 합체하여 얻어지는 메소페이즈피치를 원료로 하는 탄소 섬유이다. 열분해 기상 성장 탄소 섬유란, (1) 아크릴 고분자 섬유 등을 열분해하는 방법, (2) 피치를 방사하여 열분해하는 방법, 또는 (3) 철 등의 나노 입자를 촉매로서 이용하여 탄화수소를 기상 열분해하는 촉매 기상 성장 (촉매 CVD) 법에 의해 얻어진 탄소 섬유이다.
- [0047] 난흑연성 탄소로는, 예를 들어, 페놀 수지 소성체, 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유, 의사 등방성 탄소, 푸르푸릴알코올 수지 소성체 (PFA), 하드카본 등을 들 수 있다.
- [0048] 흑연질 재료란, 이흑연성 탄소를 2000 °C 이상에서 열처리함으로써 얻어진 흑연에 가까운 높은 결정성을 갖는 흑연질 재료이다. 또한, 상기 열처리 온도의 상한은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 5000 °C 이하로 해도 된다.
- [0049] 흑연질 재료로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연 등을 들 수 있다. 인조 흑연으로는, 예를 들어, 주로 2800 °C 이상에서 열처리한 인조 흑연, MCMB 를 2000 °C 이상에서 열처리한 흑연화 MCMB, 메소페이즈피치계 탄소 섬유를 2000 °C 이상에서 열처리한 흑연화 메소페이즈피치계 탄소 섬유 등을 들 수 있다.
- [0050] 상기 탄소계 활물질 중에서도, 탄소질 재료가 바람직하다. 탄소질 재료를 사용함으로써, 2 차 전지의 저항을 저감시킬 수 있고, 입출력 특성이 우수한 2 차 전지를 제조하는 것이 가능해진다.
- [0051] 또한, 부극 활물질은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0052] 부극 활물질은, 입자상으로 정립된 것이 바람직하다. 입자의 형상이 구형이면, 전극 성형시에, 보다 고밀도인 전극을 형성할 수 있다.
- [0053] 부극 활물질의 입자의 체적 평균 입자경은, 2 차 전지의 다른 구성 요건과의 균형에 의해 적절히 선택되고, 통상 0.1 μm 이상, 바람직하게는 1 μm 이상, 보다 바람직하게는 5 μm 이상이고, 통상 100 μm 이하, 바람직하게는 50 μm 이하, 보다 바람직하게는 20 μm 이하이다.

- [0054] 부극 활물질의 입자의 50 % 누적 체적 직경은, 초기 효율, 부하 특성, 사이클 특성 등의 전지 특성의 향상의 관점에서, 통상 1  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 15  $\mu\text{m}$  이상이고, 통상 50  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 30  $\mu\text{m}$  이하이다. 또한, 50 % 누적 체적 직경은, 레이저 회절법에 의해 입경 분포를 측정하고, 측정된 입경 분포에 있어서 소직경측으로부터 계산한 누적 체적이 50 % 가 되는 입자경으로서 구할 수 있다.
- [0055] 부극 활물질의 탭 밀도는, 특별히 제한되지 않지만, 0.6 g/cm<sup>3</sup> 이상인 것이 바람직하게 사용된다.
- [0056] 부극 활물질의 비표면적은, 출력 밀도 향상의 관점에서, 통상 2 m<sup>2</sup>/g 이상, 바람직하게는 3 m<sup>2</sup>/g 이상, 보다 바람직하게는 5 m<sup>2</sup>/g 이상이고, 통상 20 m<sup>2</sup>/g 이하, 바람직하게는 15 m<sup>2</sup>/g 이하, 보다 바람직하게는 10 m<sup>2</sup>/g 이하이다. 또한, 부극 활물질의 비표면적은, 예를 들어 BET 법에 의해 측정할 수 있다.
- [0057] [1-2. 바인더]
- [0058] 바인더는, 부극에 있어서 전극 활물질을 집전체의 표면에 결합시키는 성분이다. 본 발명의 부극에서는, 바인더가 부극 활물질을 결합시킴으로써, 부극 활물질층으로부터 부극 활물질이 탈리되지 않게 되어 있다. 또, 바인더는 통상적으로는 부극 활물질층에 함유되는 부극 활물질 이외의 입자도 결합시켜, 부극 활물질층의 강도를 유지하는 역할도 하고 있다.
- [0059] 바인더로는, 부극 활물질을 유지하는 성능이 우수하고, 집전체에 대한 밀착성이 높은 것을 사용하는 것이 바람직하다. 통상, 바인더로는 중합체를 사용한다. 이 때, 상기 중합체는, 단독 중합체여도 되고, 공중합체여도 된다. 그 중에서도, 바인더로서의 중합체는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체가 바람직하다. 지방족 공액 디엔 단량체 단위는 강성이 낮고 유연한 반복 단위이므로, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 중합체를 바인더로서 사용함으로써, 부극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성을 얻을 수 있다.
- [0060] 지방족 공액 디엔 단량체 단위는, 지방족 공액 디엔 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다. 지방족 공액 디엔 단량체의 예를 들면, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로르-1,3-부타디엔, 치환 직사슬 공액 펜타디엔류, 치환 및 측사슬 공액 헥사디엔류 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 1,3-부타디엔이 바람직하다.
- [0061] 또한, 지방족 공액 디엔 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 바인더로서의 중합체는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.
- [0062] 바인더로서의 중합체 100 중량부에 있어서, 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율은, 통상 20 중량부 이상, 바람직하게는 30 중량부 이상이고, 통상 70 중량부 이하, 바람직하게는 60 중량부 이하, 보다 바람직하게는 55 중량부 이하이다. 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 부극의 유연성을 높일 수 있고, 또, 상한치 이하로 함으로써 부극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성을 얻거나, 전극의 내전해액성을 높이거나 할 수 있다.
- [0063] 바인더로서의 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체 단위는 안정적이고, 당해 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체의 전해액에 대한 용해성을 저하시켜 부극 활물질층을 안정화시킬 수 있다.
- [0064] 방향족 비닐 단량체 단위는, 방향족 비닐 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다. 방향족 비닐 단량체의 예를 들면, 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 디비닐벤젠 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 스티렌이 바람직하다. 따라서, 바인더로서의 중합체가 부타디엔 등의 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직한 것과 조합하면, 바인더로서의 중합체는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 함유하는 중합체인 것이 바람직하고, 예를 들어 스티렌·부타디엔 공중합체가 바람직하다.
- [0065] 또한, 방향족 비닐 단량체는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 바인더로서의 중합체는, 방향족 비닐 단량체를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.
- [0066] 방향족 비닐 단량체를 사용하는 경우, 바인더로서의 중합체에는, 잔류 단량체로서 미반응의 지방족 공액 디엔 단량체 및 미반응의 방향족 비닐 단량체가 함유되는 경우가 있다. 그 경우, 바인더로서의 중합체가 함유하는 미반응의 지방족 공액 디엔 단량체의 양은, 바람직하게는 50 ppm 이하, 보다 바람직하게는 10 ppm 이하이고, 바인더로서의 중합체가 함유하는 미반응의 방향족 비닐 단량체의 양은, 바람직하게는 1000 ppm 이하, 보다 바람직하게는 200 ppm 이하이다. 바인더로서의 중합체가 함유하는 지방족 공액 디엔 단량체의 양을 상기 범위로

억제하면, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포 및 건조시켜 부극을 제조할 때에, 부극의 표면에 발포에 의한 거칠어짐이 발생하거나, 약취에 의한 환경 부하를 일으키거나 하는 것을 방지할 수 있다. 또, 바인더로서의 중합체가 함유하는 방향족 비닐 단량체의 양을 상기 범위로 억제하면, 건조 조건에 따라 발생하는 환경 부하 및 부극 표면의 거칠어짐을 억제할 수 있고, 나아가서는 바인더로서의 중합체의 내전해역성을 높일 수 있다.

- [0067] 바인더로서의 중합체 100 중량부에 있어서, 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 통상 30 중량부 이상, 바람직하게는 35 중량부 이상이고, 통상 79.5 중량부 이하, 바람직하게는 69 중량부 이하이다. 방향족 비닐 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 본 발명의 2 차 전지용 부극의 내전해역성을 높일 수 있고, 또, 상한치 이하로 함으로써, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물을 집전체에 도포했을 때에 부극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성을 얻을 수 있다.
- [0068] 바인더로서의 중합체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위를 함유하는 것이 바람직하다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위는, 부극 활물질 및 집전체에 대한 흡착성을 높이는 카르복실기 (-COOH 기)를 함유하고, 강도가 높은 반복 단위이므로, 부극 활물질층으로부터의 부극 활물질의 탈리를 안정적으로 방지할 수 있고, 또, 부극의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0069] 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체의 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 모노카르복실산 및 디카르복실산 그리고 그 무수물 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물의 안정성의 관점에서, 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산으로 이루어지는 군에서 선택되는 단량체를, 단독 또는 조합하여 사용하는 것이 바람직하다.
- [0070] 또한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 바인더로서의 중합체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.
- [0071] 바인더로서의 중합체 100 중량부에 있어서, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위의 비율은, 통상 0.5 중량부 이상, 바람직하게는 1 중량부 이상, 보다 바람직하게는 2 중량부 이상이고, 통상 10 중량부 이하, 바람직하게는 8 중량부 이하, 보다 바람직하게는 7 중량부 이하이다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물의 안정성을 높일 수 있고, 또, 상한치 이하로 함으로써, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리의 점도가 과도하게 높아지는 것을 방지하여 취급하기 쉽게 할 수 있다.
- [0072] 바인더로서의 중합체는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한, 상기 서술한 것 이외에도 임의의 반복 단위를 함유하고 있어도 된다. 상기 임의의 반복 단위에 대응하는 단량체로는, 예를 들어, 시안화비닐계 단량체, 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체, 하이드록시알킬기를 함유하는 불포화 단량체, 불포화 카르복실산아미드 단량체 등을 들 수 있다. 또한, 이들은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0073] 시안화비닐계 단량체로는, 예를 들어, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴,  $\alpha$ -에틸아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴이 바람직하다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0074] 불포화 카르복실산알킬에스테르 단량체로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 디메틸푸말레이트, 디에틸푸말레이트, 디메틸말레에이트, 디에틸말레에이트, 디메틸이타코네이트, 모노메틸푸말레이트, 모노에틸푸말레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 메틸메타크릴레이트가 바람직하다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0075] 하이드록시알킬기를 함유하는 불포화 단량체로는, 예를 들어,  $\beta$ -하이드록시에틸아크릴레이트,  $\beta$ -하이드록시에틸메타크릴레이트, 하이드록시프로필아크릴레이트, 하이드록시프로필메타크릴레이트, 하이드록시부틸아크릴레이트, 하이드록시부틸메타크릴레이트, 3-클로로-2-하이드록시프로필메타크릴레이트, 디-(에틸렌글리콜)말레에이트, 디-(에틸렌글리콜)이타코네이트, 2-하이드록시에틸말레에이트, 비스(2-하이드록시에틸)말레에이트, 2-하이드록시에틸메틸푸말레이트 등을 들 수 있다. 그 중에서도,  $\beta$ -하이드록시에틸아크릴레이트가 바람직하다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로

조합하여 사용해도 된다.

- [0076] 불포화 카르복실산아미드 단량체로는, 예를 들어, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, N-메틸올메타크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 아크릴아미드, 메타크릴아미드가 바람직하다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0077] 또한, 바인더로서의 중합체는, 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴 등, 통상적인 유화 중합에 있어서 사용되는 단량체를 사용해도 된다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0078] 바인더로서의 중합체의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 10000 이상, 보다 바람직하게는 20000 이상이고, 바람직하게는 1000000 이하, 보다 바람직하게는 500000 이하이다. 바인더로서의 중합체의 중량 평균 분자량이 상기 범위에 있으면, 본 발명의 부극의 강도 및 부극 활물질의 분산성을 양호하게 하기 쉽다. 또한, 바인더로서의 중합체의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피 (GPC) 에 의해, 테트라하이드로푸란을 전개 용매로 한 폴리스티렌 환산의 값으로서 구하면 된다.
- [0079] 바인더의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 -75 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 -55 ℃ 이상, 특히 바람직하게는 -35 ℃ 이상이고, 통상 40 ℃ 이하, 바람직하게는 30 ℃ 이하, 보다 바람직하게는 20 ℃ 이하, 특히 바람직하게는 15 ℃ 이하이다. 바인더의 유리 전이 온도가 상기 범위임으로써, 부극의 유연성, 결합성 및 권회성, 부극 활물질층과 집전체의 밀착성 등의 특성이 고도로 균형이 잡혀 바람직하다.
- [0080] 통상, 바인더는, 비수용성의 중합체가 된다. 따라서, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물에 있어서는, 바인더는 용매인 물에는 용해되지 않고, 입자가 되어 분산되어 있다. 또한, 중합체가 비수용성이라는 것은, 25 ℃ 에 있어서, 그 중합체 0.5 g 을 100 g 의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 90 중량% 이상이 되는 것을 말한다. 한편, 중합체가 수용성이라는 것은, 25 ℃ 에 있어서, 그 중합체 0.5 g 을 100 g 의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 0.5 중량% 미만인 것을 말한다.
- [0081] 바인더가 입자로서 존재하는 경우, 당해 바인더의 입자의 개수 평균 입경은, 바람직하게는 50 nm 이상, 보다 바람직하게는 70 nm 이상이고, 바람직하게는 500 nm 이하, 보다 바람직하게는 400 nm 이하이다. 바인더의 개수 평균 입경이 상기 범위에 있음으로써, 얻어지는 부극의 강도 및 유연성을 양호하게 할 수 있다. 또한, 입자의 존재는, 투과형 전자 현미경법이나 콜터 카운터, 레이저 회절 산란법 등에 의해 용이하게 측정할 수 있다.
- [0082] 바인더는, 예를 들어, 상기 서술한 단량체를 함유하는 단량체 조성물을 수계 용매 중에서 중합함으로써 제조된다.
- [0083] 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 바인더로서의 중합체에 있어서의 반복 단위 (예를 들어, 지방족 공액 디엔 단량체 단위, 방향족 비닐 단량체 단위, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위 등) 의 비율과 동일하게 한다.
- [0084] 수계 용매로는, 바인더의 입자의 분산이 가능한 것이면 각별히 한정되는 경우는 없고, 통상, 상압에 있어서의 비점이 통상 80 ℃ 이상, 바람직하게는 100 ℃ 이상이고, 통상 350 ℃ 이하, 바람직하게는 300 ℃ 이하의 수계 용매로부터 선택된다. 이하, 그 수계 용매의 예를 든다. 또한, 이하의 예시에 있어서, 용매명의 뒤의 괄호 안의 숫자는 상압에서의 비점 (단위 ℃) 이고, 소수점 이하는 사사오입 또는 버림한 값이다.
- [0085] 수계 용매로는, 예를 들어, 물 (100); 다이아세톤알코올 (169),  $\gamma$ -부티로락톤 (204) 등의 케톤류; 에틸알코올 (78), 이소프로필알코올 (82), 노르말프로필알코올 (97) 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르 (120), 메틸셀로솔브 (124), 에틸셀로솔브 (136), 에틸렌글리콜터셔리부틸에테르 (152), 부틸셀로솔브 (171), 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올 (174), 에틸렌글리콜모노프로필에테르 (150), 디에틸렌글리콜모노부틸에테르 (230), 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르 (271), 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 (188) 등의 글리콜에테르류; 1,3-디옥소란 (75), 1,4-디옥소란 (101), 테트라하이드로푸란 (66) 등의 에테르류; 등을 들 수 있다. 그 중에서도 물은 가연성이 없고, 바인더의 입자의 분산체가 용이하게 얻어지기 쉽다는 관점에서 특히 바람직하다. 또한, 주 용매로서 물을 사용하여, 바인더의 입자의 분산 상태가 확보 가능한 범위에서 상기 기재된 물 이외의 수계 용매를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0086] 중합 방법은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어

는 방법도 이용할 수 있다. 중합 방법으로는, 예를 들어 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 방법도 이용할 수 있다. 고분자량체를 얻기 쉬운 것, 그리고 중합물이 그대로 물에 분산된 상태에서 얻어지므로 재분산화의 처리가 불필요하여, 그 상태로 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물의 제조에 제공할 수 있는 것 등, 제조 효율의 관점에서, 그 중에서도 유화 중합법이 특히 바람직하다.

[0087] 유화 중합법은, 통상적으로는 상법(常法)에 의해 실시한다. 예를 들어, 「실험 화학 강좌」 제28권, (발행원: 마루젠(주), 일본 화학회편)에 기재된 방법으로 실시한다. 즉, 교반기 및 가열 장치가 부착된 밀폐 용기에 물과 분산제, 유화제, 가교제 등의 첨가제와, 중합 개시제와, 단량체를 소정의 조성이 되도록 첨가하고, 용기 중의 조성물을 교반하여 단량체 등을 물에 유화시키고, 교반하면서 온도를 상승시켜 중합을 개시하는 방법이다. 혹은, 상기 조성물을 유화시킨 후에 밀폐 용기에 넣고, 동일하게 반응을 개시시키는 방법이다.

[0088] 중합 개시제로는, 예를 들어, 과산화라우로일, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물; a, a'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물; 과황산암모늄; 과황산칼륨 등을 들 수 있다. 또한, 중합 개시제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0089] 유화제, 분산제, 중합 개시제 등은, 이들 중합법에 있어서 일반적으로 사용되는 것이고, 통상적으로는 그 사용량도 일반적으로 사용되는 양으로 한다. 또 중합시에는, 시드 입자를 채용하여 시드 중합을 실시해도 된다.

[0090] 중합 온도 및 중합 시간은, 중합 방법 및 중합 개시제의 종류 등에 따라 임의로 선택할 수 있고, 통상, 중합 온도는 약 30 °C 이상, 중합 시간은 0.5 시간 ~ 30 시간 정도이다.

[0091] 또, 아민류 등의 첨가제를 중합 보조제로서 사용해도 된다.

[0092] 또한, 이들 방법에 의해 얻어지는 바인더의 입자의 수계 분산액을, 예를 들어 알칼리 금속(예를 들어, Li, Na, K, Rb, Cs)의 수산화물, 암모니아, 무기 암모늄 화합물(예를 들어 NH<sub>4</sub>Cl 등), 유기 아민 화합물(예를 들어 에탄올아민, 디에틸아민 등) 등을 함유하는 염기성 수용액과 혼합하여, pH 를 통상 5 ~ 10, 바람직하게는 5 ~ 9 의 범위가 되도록 조정해도 된다. 그 중에서도, 알칼리 금속 수산화물에 의한 pH 조정은, 집전체와 부극 활물질의 결합성(필 강도)을 향상시키므로, 바람직하다.

[0093] 상기 서술한 바인더의 입자는, 2 종류 이상의 중합체로 이루어지는 복합 중합체 입자여도 된다. 복합 중합체 입자는, 적어도 1 종류의 단량체 성분을 상법에 의해 중합하고, 계속해서, 다른 적어도 1 종의 단량체 성분을 중합하고, 상법에 의해 중합시키는 방법(2 단 중합법) 등에 의해서도 얻을 수 있다. 이와 같이 단량체를 단계적으로 중합함으로써, 입자의 내부에 존재하는 코어층과, 당해 코어층을 덮는 쉘층을 갖는 코어 쉘 구조의 입자를 얻을 수 있다.

[0094] 바인더의 양은, 부극 활물질 100 중량부에 대하여, 통상 0.3 중량부 이상, 바람직하게는 0.5 중량부 이상이고, 통상 8 중량부 이하, 바람직하게는 4 중량부 이하, 보다 바람직하게는 2 중량부 이하이다. 바인더의 양을 상기 범위로 함으로써, 본 발명에 관련된 부극용 슬러리 조성물의 점도가 적정화되어, 집전체에 대한 도포를 원활히 실시할 수 있게 된다. 또, 본 발명의 부극에 관해서 저항이 높아지는 일 없이, 집전체와 부극 활물질층의 충분한 밀착 강도가 얻어진다. 그 결과, 부극 활물질층에 가압 처리를 실시하는 공정에서 있어서의 부극 활물질층으로부터의 바인더의 박리를 억제할 수 있다.

[0095] [1-3. 수용성 중합체]

[0096] 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위와, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위와, 불소 함유(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 특정한 구성 비율로 함유한다. 본 발명의 부극이 수용성 중합체를 함유함으로써, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 또한 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량이 잘 저하되지 않는 2 차 전지를 실현할 수 있다. 또, 본 발명에 관련된 수용성 중합체를 사용함으로써, 본 발명의 2 차 전지는, 통상, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물을 집전체에 도포할 때의 도공성, 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성, 그리고 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성도 우수하다.

[0097] 이와 같이 우수한 효과를 발휘할 수 있는 이유는 반드시 확실한 것은 아니지만, 본 발명자의 검토에 의하면, 이하와 같은 이유에 의한 것으로 추찰된다.

[0098] 본 발명에 관련된 수용성 중합체가 함유하는 반복 단위 중, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위는 카르복실기를 함유하기 때문에, 본 발명에 관련된 수용성 중합체의 물에 대한 용해성을 높이고, 또, 본 발명에 관련된

수용성 중합체의 부극 활물질에 대한 흡착을 촉진시킬 수 있다. 또, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는 강도가 높기 때문에, 본 발명에 관련된 수용성 중합체의 분자를 안정화시킬 수 있다. 또한, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 함유함으로써, 본 발명에 관련된 수용성 중합체의 물에 대한 팽윤성 (수용성 중합체를 물에 침지시켰을 때에, 수용성 중합체가 물을 흡수함으로써 팽윤하는 정도) 이 향상되고, 또, 수용성 중합체는 탄성 변형이 가능해진다. 이들 작용이 조합되어, 상기 서술한 효과가 나타나고 있는 것으로 생각된다.

[0099] 구체적으로는, 부극에 있어서 부극 활물질이 팽창 또는 수축된 경우, 수용성 중합체가 부극 활물질의 팽창 또는 수축에 추종하여 탄성 변형될 수 있으므로, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있다.

[0100] 또, 종래는 부극 활물질이 팽창 및 수축을 반복하면, 부극 활물질에 바인더를 밀착할 수 없게 되어, 부극 활물질끼리 사이 또는 부극 활물질과 도전체 사이에 간극이 발생하여, 부극에 있어서의 부극 활물질 및 도전체의 전기적인 접촉이 저해되는 경우가 있었다. 상기 전기적인 접촉이 저해되면, 2 차 전지의 전기 용량이 저하될 가능성이 있다. 그러나, 수용성 중합체가 부극 활물질의 팽창 또는 수축에 추종하여 탄성 변형될 수 있으면, 상기 간극의 발생을 억제하여 전기적인 접촉을 유지할 수 있으므로, 사이클 특성을 개선할 수 있다.

[0101] 또, 부극에 있어서 수용성 중합체는 부극 활물질의 표면에 흡착되어 부극 활물질을 덮어, 보호층을 형성하고 있다. 이 보호층에 의해, 고온 환경 하에서의 전해액의 분해, 그리고 충방전에 수반하는 전해액의 분해를 억제할 수 있다. 전해액이 분해되면 부극 활물질의 주위에 기포가 발생하고, 이 기포가 전자의 주고받음을 저해시켜, 2 차 전지의 전기 용량을 저하시킬 가능성이 있다. 그러나, 수용성 중합체에 의해 전해액의 분해를 억제할 수 있으면, 상기와 같은 전기 용량의 저하를 억제하여, 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성을 개선할 수 있다.

[0102] 또, 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 의해 형성되는 보호층은, 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스 (이하, 적절히 「CMC」라고 한다) 등의 종래의 첨가체에 의해 형성된 보호층보다 이온 전도도가 높다. 이것은, 본 발명에 관련된 수용성 중합체가 전해액에 대해 팽윤성을 갖기 (수용성 중합체를 전해액에 침지시켰을 때에, 수용성 중합체가 전해액을 흡수함으로써 팽윤하기) 때문인 것으로 추찰된다. 이온 전도도가 높기 때문에 확산 저항 (즉, 이온의 확산을 방해하는 저항) 이 저하되므로, 본 발명의 2 차 전지는 출력 특성이 높고, 특히 저온 출력 특성이 우수하다. 또한, 이와 같이 전해액에 대한 팽윤성을 가지고 있어도, 전해액의 용매가 보호층을 용이하게 투과할 수 없을 정도의 팽윤이므로, 상기와 같이 전해액의 분해를 억제하는 작용은 충분히 발휘된다.

[0103] 또, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는 물에 대한 용해성이 높고, 나아가서는 부극 활물질로 용이하게 흡착할 수 있다. 이 때문에, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 전체에 있어서 수용성 중합체는 부극 활물질의 입자의 표면을 덮어, 부극 활물질의 입자의 분산성을 높일 수 있다. 또한, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물에 있어서는, 수용성 중합체가 갖는 카르복실기의 정전 반발에 의해서도, 부극 활물질의 입자의 분산성이 향상되고 있다. 따라서, 부극용 슬러리 조성물의 도공시에 부극 활물질의 덩어리를 잘 발생시키지 않기 때문에, 막 두께 및 조성이 균일한 도막을 용이하게 형성할 수 있다. 또, 이렇게 하여 형성된 도막으로부터 얻어지는 부극 활물질층에 있어서는 부극 활물질이 양호하게 분산되어 있으므로, 2 차 전지의 전기 용량을 개선할 수 있다.

[0104] 또한, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는 가요성이 높고 유연하므로, 집전체의 표면 및 부극 활물질의 표면에 간극 없이 밀착되기 쉽다. 이 때문에, 수용성 중합체는 바인더에 의한 집전체 및 부극 활물질에 대한 결합을 보충하여, 밀착력을 높일 수 있다. 따라서, 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성을 향상시키는 것이 가능하다.

[0105] 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다.

[0106] 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌성 불포화 모노카르복실산 및 그 유도체, 에틸렌성 불포화 디카르복실산 및 그 산무수물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 모노카르복실산의 유도체의 예로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산,  $\alpha$ -아세톡시아크릴산,  $\beta$ -trans-아릴옥시아크릴산,  $\alpha$ -클로로- $\beta$ -E-메톡시아크릴산,  $\beta$ -디아미노아크릴산 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 예로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산무수물의 예로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 디카

르복실산의 유도체의 예로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산 등의 말레산메틸알킬; 말레산디페닐, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산에스테르 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산 등의 에틸렌성 불포화 모노카르복실산이 바람직하다. 얻어지는 수용성 중합체의 물에 대한 분산성을 보다 높일 수 있기 때문이다.

[0107] 또한, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.

[0108] 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 있어서, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위의 비율은, 통상 15 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 25 중량% 이상이고, 통상 50 중량% 이하, 바람직하게는 45 중량% 이하, 보다 바람직하게는 40 중량% 이하이다. 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위의 양을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써 수용성 중합체의 부극 활물질에 대한 흡착성을 높여 부극 활물질의 분산성 및 집진체에 대한 밀착성을 높일 수 있다. 또, 상한치 이하로 함으로써 수용성 중합체의 유연성을 높일 수 있으므로, 부극의 유연성을 향상시켜 부극이 결손되거나 균열되거나 하는 것을 방지하여, 내구성을 향상시킬 수 있다.

[0109] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, (메트)아크릴산에스테르 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다. 단, (메트)아크릴산에스테르 단량체 중에서도 불소를 함유하는 것은, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 (메트)아크릴산에스테르 단량체와는 구별한다.

[0110] (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르 등을 들 수 있다.

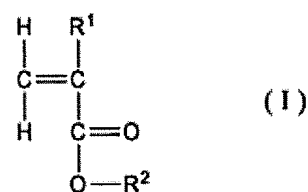
[0111] 또한, (메트)아크릴산에스테르 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.

[0112] 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 있어서, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 통상 30 중량% 이상, 바람직하게는 35 중량% 이상, 보다 바람직하게는 40 중량% 이상이고, 또, 통상 70 중량% 이하이다. (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 양을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써 부극 활물질의 집진체에 대한 밀착성을 높게 할 수 있고, 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써 부극의 유연성을 높일 수 있다.

[0113] 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다.

[0114] 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 예를 들어, 하기 식 (I) 로 나타내는 단량체를 들 수 있다.

**화학식 1**



[0115]

[0116] 상기 식 (I) 에 있어서, R<sup>1</sup> 은, 수소 원자 또는 메틸기를 나타낸다.

- [0117] 상기 식 (I) 에 있어서,  $R^2$  는, 불소 원자를 함유하는 탄화수소기를 나타낸다. 탄화수소기의 탄소수는, 통상 1 이상이고, 통상 18 이하이다. 또,  $R^2$  가 함유하는 불소 원자의 수는, 1 개여도 되고, 2 개 이상이어도 된다.
- [0118] 식 (I) 로 나타내는 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체의 예를 들면, (메트)아크릴산불화알킬, (메트)아크릴산불화아릴, (메트)아크릴산불화아르알킬 등을 들 수 있다. 그 중에서도 (메트)아크릴산불화알킬이 바람직하다. 이와 같은 단량체의 구체예로는, (메트)아크릴산트리플루오로메틸, (메트)아크릴산 2,2,2-트리플루오로에틸, (메트)아크릴산  $\beta$ -(퍼플루오로옥틸)에틸, (메트)아크릴산 2,2,3,3-테트라플루오로프로필, (메트)아크릴산 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸, (메트)아크릴산 1H, 1H, 9H-퍼플루오로-1-노닐, (메트)아크릴산 1H, 1H, 11H-퍼플루오로운데실, (메트)아크릴산퍼플루오로옥틸, (메트)아크릴산 3[4[1-트리플루오로메틸-2,2-비스[비스(트리플루오로메틸)플루오로메틸]에틸닐옥시]벤조옥시]2-하이드록시프로필 등의 (메트)아크릴산퍼플루오로알킬에스테르 등을 들 수 있다.
- [0119] 또한, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.
- [0120] 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 있어서, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 통상 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상이고, 통상 10 중량% 이하, 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 양을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써 2 차 전지의 저온 출력 특성을 개선할 수 있다. 또, 상한치 이하로 함으로써 수용성 중합체가 과도하게 유연해져 부극의 내구성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0121] 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, 본 발명의 효과를 현저하게 저해시키지 않는 한, 상기 서술한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 이외의 반복 단위를 함유하고 있어도 된다. 이와 같은 반복 단위는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, (메트)아크릴산에스테르 단량체 또는 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체와 공중합 가능한 단량체를 중합하여 얻어지는 반복 단위이다.
- [0122] 상기 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의, 2 개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 카르복실산에스테르 단량체; 스티렌, 클로로스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, 하이드록시메틸스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌계 단량체; 아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드, 아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등의 아미드계 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의  $\alpha$ ,  $\beta$ -불포화 니트릴 화합물 단량체; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류 단량체; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠 원자 함유 단량체; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐, 벤조산비닐 등의 비닐에스테르류 단량체; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류 단량체; 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 부틸비닐케톤, 헥실비닐케톤, 이소프로페닐비닐케톤 등의 비닐케톤류 단량체; N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 복소 고리 함유 비닐 화합물 단량체 등을 들 수 있다.
- [0123] 또한, 상기 공중합 가능한 단량체는 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 따라서, 본 발명에 관련된 수용성 중합체는, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 이외의 반복 단위를 1 종류만 함유하고 있어도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 함유하고 있어도 된다.
- [0124] 본 발명에 관련된 수용성 중합체에 있어서, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 이외의 반복 단위의 비율은, 바람직하게는 0 중량% ~ 10 중량%, 보다 바람직하게는 0 중량% ~ 5 중량% 이다.
- [0125] 수용성 중합체의 중량 평균 분자량은, 통상적으로는 바인더가 되는 중합체보다 작고, 바람직하게는 100 이상, 보다 바람직하게는 500 이상, 특히 바람직하게는 1000 이상이고, 바람직하게는 500000 이하, 보다 바람직하게는 250000 이하, 특히 바람직하게는 100000 이하이다. 수용성 중합체의 중량 평균 분자량을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써 수용성 중합체의 강도를 높게 하여 부극 활물질을 덮는 안정적인 보호층을 형성할 수 있으므로, 예를 들어 부극 활물질의 분산성 및 2 차 전지의 고온 보존 특성 등을 개선할 수 있다. 또, 상기

범위의 상한치 이하로 함으로써 수용성 중합체를 유연하게 할 수 있으므로, 예를 들어 부극의 팽창의 억제, 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성의 개선 등이 가능해진다. 또한, 수용성 중합체의 중량 평균 분자량은, GPC 에 의해, 아세토니트릴의 10 체적% 수용액에 0.85 g/ml 의 질산나트륨을 용해시킨 용액을 전개 용매로 한 폴리에틸렌 옥사이드 환산의 값으로서 구하면 된다.

- [0126] 수용성 중합체의 유리 전이 온도는, 통상 0 °C 이상, 바람직하게는 5 °C 이상이고, 통상 100 °C 이하, 바람직하게는 50 °C 이하이다. 수용성 중합체의 유리 전이 온도가 상기 범위임으로써, 부극의 밀착성과 유연성을 양립시킬 수 있다. 또한, 수용성 중합체의 유리 전이 온도는, 여러가지 단량체를 조합한 것에 의해 조정 가능하다.
- [0127] 수용성 중합체는, 1 중량% 수용액으로 한 경우의 점도가, 통상 0.1 mPa·s 이상, 바람직하게는 1 mPa·s 이상, 보다 바람직하게는 10 mPa·s 이상이고, 통상 20000 mPa·s 이하, 바람직하게는 10000 mPa·s 이하, 보다 바람직하게는 5000 mPa·s 이하이다. 상기 점도를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써 수용성 중합체의 강도를 높게 하여 부극의 내구성을 향상시킬 수 있고, 또, 상한치 이하로 함으로써 부극용 슬러리 조성물의 도공성을 양호하게 하여, 집전체와 부극 활물질층의 밀착 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 점도는, 예를 들어, 수용성 중합체의 분자량에 의해 조정할 수 있다. 또한, 상기 점도는, E 형 점도계를 사용하여 25 °C, 회전수 60 rpm 으로 측정했을 때의 값이다.
- [0128] 수용성 중합체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 서술한 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체, (메트)아크릴산에스테르 단량체 및 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 함유하는 단량체 조성물을, 수계 용매 중에서 중합하여 제조해도 된다. 수계 용매 및 중합 방법은, 예를 들어, 바인더의 제조와 동일하게 해도 된다. 이로써, 통상적으로는 수계 용매에 수용성 중합체가 용해된 수용액이 얻어진다. 이렇게 하여 얻어진 수용액으로부터 수용성 중합체를 꺼내도 되지만, 통상적으로는, 수계 용매에 용해시킨 상태의 수용성 중합체를 사용하여 부극용 슬러리 조성물을 제조하고, 그 부극용 슬러리 조성물을 이용하여 부극을 제조한다.
- [0129] 수용성 중합체를 수계 용매 중에 함유하는 상기 수용액은 통상적으로는 산성이므로, 필요에 따라, pH 7 ~ pH 13 으로 알칼리화해도 된다. 이로써 수용액의 취급성을 향상시킬 수 있고, 또, 부극용 슬러리 조성물의 도공성을 개선할 수 있다. pH 7 ~ pH 13 으로 알칼리화하는 방법으로는, 예를 들어, 수산화리튬 수용액, 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액 등의 알칼리 금속 수용액; 수산화칼슘 수용액, 수산화마그네슘 수용액 등의 알칼리 토금속 수용액; 암모니아 수용액 등의 알칼리 수용액을 혼합하는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 알칼리 수용액은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0130] 수용성 중합체의 양은, 통상적으로는 바인더보다 적고, 부극 활물질 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 중량부 이상, 보다 바람직하게는 0.5 중량부 이상, 특히 바람직하게는 1 중량부 이상이고, 바람직하게는 10 중량부 이하, 보다 바람직하게는 5 중량부 이하이다. 수용성 중합체의 양을 상기 범위로 함으로써, 충방전에 수반하는 부극의 팽창의 억제; 2 차 전지의 고온 보존 특성, 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성의 개선; 부극용 슬러리 조성물을 집전체에 도포할 때의 도공성의 개선; 그리고, 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성의 개선 등의 상기 서술한 효과를 안정적으로 발휘할 수 있다.
- [0131] [1-4. 부극 활물질층에 함유되어 있어도 되는 성분]
- [0132] 본 발명의 부극에 있어서, 부극 활물질층에는, 상기 서술한 부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 이외에 다른 성분이 함유되어 있어도 된다. 그 성분의 예를 들면, 점도 조정제, 도전제, 보강제, 레벨링제, 전해액 첨가제 등을 들 수 있다. 이들은, 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 또, 이들 성분은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0133] 점도 조정제는, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 점도를 조정하여 부극용 슬러리 조성물의 분산성 및 도공성을 개선하기 위해서 사용되는 성분이다. 통상, 부극용 슬러리 조성물에 함유되어 있던 점도 조정제는, 부극 활물질층에 잔류하게 된다.
- [0134] 점도 조정제로는, 수용성의 다당류를 사용하는 것이 바람직하다. 다당류로는, 예를 들어, 천연계 고분자, 셀룰로오스계 반(半) 합성계 고분자 등을 들 수 있다. 또한, 점도 조정제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0135] 천연계 고분자로서, 예를 들어, 식물 혹은 동물 유래의 다당류 및 단백질 등을 들 수 있다. 또, 경우에 따라 미생물 등에 의한 발효 처리, 열에 의한 처리 등이 된 천연계 고분자도 예시할 수 있다. 이들 천연계 고

분자는, 식물계 천연계 고분자, 동물계 천연계 고분자 및 미생물계 천연계 고분자 등으로서 분류할 수 있다.

- [0136] 식물계 천연계 고분자로는, 예를 들어, 아라비아검, 트래거캔스검, 갈락탄, 구아검, 캐러브검, 카라야검, 카리기난, 펙틴, 한천, 킨스씨드 (마르메로), 조류 콜로이드 (algae colloid) (갈조 엑기스 (brown algae extract)), 전분 (쌀, 옥수수, 감자, 밀 등에서 유래하는 것), 글리시리진 등을 들 수 있다. 또한, 동물계 천연계 고분자로는, 예를 들어, 콜라겐, 카세인, 알부민, 젤라틴 등을 들 수 있다. 또한, 미생물계 천연계 고분자로는, 잔탄검, 텍스트란, 숙시노글루칸, 풀루란 (pullulan) 등을 들 수 있다.
- [0137] 셀룰로오스계 반합성계 고분자는, 논이온성, 아니온성 및 카티온성으로 분류할 수 있다.
- [0138] 논이온성 셀룰로오스계 반합성계 고분자로는, 예를 들어, 메틸셀룰로오스, 메틸에틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 마이크로크리스탈린셀룰로오스 등의 알킬셀룰로오스; 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시부틸메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스, 하이드록시에틸메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필메틸셀룰로오스스테아록시에테르, 카르복시메틸하이드록시에틸셀룰로오스, 알킬하이드록시에틸셀룰로오스, 노녹시닐하이드록시에틸셀룰로오스 등의 하이드록시알킬셀룰로오스; 등을 들 수 있다.
- [0139] 아니온성 셀룰로오스계 반합성계 고분자로는, 상기 논이온성 셀룰로오스계 반합성계 고분자를 각종 유도기에 의해 치환한 알킬셀룰로오스 그리고 그 나트륨염 및 암모늄염 등을 들 수 있다. 구체예를 들면, 셀룰로오스황산나트륨, 메틸셀룰로오스, 메틸에틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC) 및 그들의 염 등을 들 수 있다.
- [0140] 카티온성 셀룰로오스계 반합성계 고분자로는, 예를 들어, 저질소 하이드록시에틸셀룰로오스디메틸디알릴암모늄 클로라이드 (폴리쿼터늄-4), 염화0-[2-하이드록시-3-(트리메틸암모니오)프로필]하이드록시에틸셀룰로오스 (폴리쿼터늄-10), 염화0-[2-하이드록시-3-(라우릴디메틸암모니오)프로필]하이드록시에틸셀룰로오스 (폴리쿼터늄-24) 등을 들 수 있다.
- [0141] 이들 중에서도, 카티온성, 아니온성 또 양쪽성의 특성을 취할 수 있는 점에서, 셀룰로오스계 반합성계 고분자, 그 나트륨염 및 그 암모늄염이 바람직하다. 또한 그 중에서도, 부극 활물질의 분산성의 관점에서, 아니온성의 셀룰로오스계 반합성계 고분자가 특히 바람직하다.
- [0142] 또, 셀룰로오스계 반합성계 고분자의 에테르화도는, 바람직하게는 0.5 이상, 보다 바람직하게는 0.6 이상이고, 바람직하게는 1.0 이하, 보다 바람직하게는 0.8 이하이다. 여기서, 에테르화도란, 셀룰로오스 중의 무수 글루코오스 단위 1 개당의 수산기 (3 개) 의, 카르복시메틸기 등에 대한 치환체에 대한 치환도를 말한다. 에테르화도는, 이론적으로는 0 ~ 3 의 값을 취할 수 있다. 에테르화도가 상기 범위에 있는 경우에는, 셀룰로오스계 반합성계 고분자가 부극 활물질의 표면에 흡착되면서 물에 대한 상용성도 보이는 점에서 분산성이 우수하고, 부극 활물질을 1 차 입자 레벨까지 미세 분산할 수 있다.
- [0143] 또한, 점도 조정제로서 고분자 (중합체를 함유한다) 를 사용하는 경우, 우베로데 점도계로부터 구해지는 극한 점도로부터 산출되는 점도 조정제의 평균 중합도는, 바람직하게는 500 이상, 보다 바람직하게는 1000 이상이고, 바람직하게는 2500 이하, 보다 바람직하게는 2000 이하, 특히 바람직하게는 1500 이하이다. 점도 조정제의 평균 중합도는 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 유동성 및 부극 활물질층의 막균일성, 그리고 공정 상의 프로세스에 영향을 미치는 경우가 있다. 평균 중합도를 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 시간 경과적인 안정성을 향상시켜, 응집물이 없고 두께 불균일이 없는 도포가 가능해진다.
- [0144] 점도 조정제의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0 중량부 이상이고, 바람직하게는 0.5 중량부 이하이다. 점도 조정제의 양을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 점도를 취급하기 쉬운 바람직한 범위로 할 수 있다.
- [0145] 도전제는, 부극 활물질끼리의 전기적 접촉을 향상시키는 성분이다. 도전제를 함유함으로써, 본 발명의 2 차 전지의 방전 레이트 특성을 개선할 수 있다.
- [0146] 도전제로는, 예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙, 그라파이트, 기상 성장 카본 섬유, 및 카본 나노 튜브 등의 도전성 카본 등을 사용할 수 있다. 또한, 도전제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0147] 도전제의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 1 ~ 20 중량부, 보다 바람직하게는 1 ~ 10 중량부이다.

- [0148] 보강재로는, 예를 들어, 각종 무기 및 유기 구상, 판상, 봉상 또는 섬유상의 필러를 사용할 수 있다. 보강재를 사용함으로써, 강인하고 유연한 부극을 얻을 수 있어, 우수한 장기 사이클 특성을 나타내는 2 차 전지를 실현할 수 있다.
- [0149] 보강재의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 통상 0.01 중량부 이상, 바람직하게는 1 중량부 이상이고, 통상 20 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이하이다. 보강재의 양을 상기 범위로 함으로써, 2 차 전지는 높은 용량과 높은 부하 특성을 나타낼 수 있다.
- [0150] 레벨링제로는, 예를 들어, 알킬계 계면활성제, 실리콘계 계면활성제, 불소계 계면활성제, 금속계 계면활성제 등의 계면활성제를 들 수 있다. 레벨링제를 사용함으로써, 부극용 슬러리 조성물의 도포시에 발생하는 크레이터링을 방지하거나 부극의 평활성을 향상시키거나 할 수 있다.
- [0151] 레벨링제의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 중량부 ~ 10 중량부이다. 레벨링제가 상기 범위임으로써 부극 제조시의 생산성, 평활성 및 전지 특성이 우수하다. 또, 계면활성제를 함유시킴으로써 부극용 슬러리 조성물에 있어서 부극 활물질 등의 분산성을 향상시킬 수 있고, 또한 그로 인해 얻어지는 부극의 평활성을 향상시킬 수 있다.
- [0152] 전해액 첨가제로는, 예를 들어, 비닐렌카보네이트 등을 들 수 있다. 전해액 첨가제를 사용함으로써, 예를 들어 전해액의 분해를 억제할 수 있다.
- [0153] 전해액 첨가제의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 중량부 ~ 10 중량부이다. 전해액 첨가제의 양을 상기 범위로 함으로써, 사이클 특성 및 고온 특성이 우수한 2 차 전지를 실현할 수 있다.
- [0154] 또, 부극 활물질층은, 예를 들어, 폼드실리카나 폼드알루미나 등의 나노 미립자를 함유하고 있어도 된다. 나노 미립자를 함유하는 경우에는 부극용 슬러리 조성물의 틱소성을 조정할 수 있기 때문에, 그것에 의해 얻어지는 본 발명의 부극의 레벨링성을 향상시킬 수 있다.
- [0155] 나노 미립자의 양은, 부극 활물질의 양 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.01 중량부 ~ 10 중량부이다. 나노 미립자가 상기 범위임으로써, 부극용 슬러리 조성물의 안정성 및 생산성을 개선하여, 높은 전지 특성을 실현할 수 있다.
- [0156] [1-5. 집전체 및 부극 활물질층]
- [0157] 본 발명의 부극은, 상기 서술한 부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체, 그리고 필요에 따라 사용되는 다른 성분을 함유하는 부극 활물질층을 구비한다. 이 부극 활물질층은, 통상, 집전체의 표면에 형성된다. 이때, 부극 활물질층은, 집전체의 적어도 편면에 형성되어 있으면 되지만, 양면에 형성되어 있는 것이 바람직하다.
- [0158] 부극용의 집전체는, 전기 도전성을 갖고, 또한 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료이면 특별히 제한되지 않지만, 내열성을 갖기 때문에 금속 재료가 바람직하다. 부극용의 집전체의 재료로는, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 2 차 전지 부극에 사용하는 집전체로는 구리가 특히 바람직하다. 또한, 상기 재료는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0159] 집전체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 두께 0.001 mm ~ 0.5 mm 정도의 시트상인 것이 바람직하다.
- [0160] 집전체는, 부극 활물질층과의 접착 강도를 높이기 위해서, 표면에 미리 조면화 처리하여 사용하는 것이 바람직하다. 조면화 방법으로는, 예를 들어, 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다. 기계적 연마법에 있어서는, 통상, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리 버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러시 등이 사용된다. 또, 부극 활물질층의 접착 강도나 도전성을 높이기 위해서, 집전체의 표면에 중간층을 형성해도 된다.
- [0161] 통상적으로는 상기 집전체의 표면에, 부극 활물질층이 형성된다.
- [0162] 부극 활물질층의 두께는, 통상 5 μm 이상, 바람직하게는 30 μm 이상이고, 통상 300 μm 이하, 바람직하게는 250 μm 이하이다. 부극 활물질층의 두께가 상기 범위에 있음으로써, 부하 특성 및 사이클 특성을 양호하게 할 수 있다.

- [0163] 부극 활물질층에 있어서의 부극 활물질의 함유 비율은, 바람직하게는 85 중량% 이상, 보다 바람직하게는 88 중량% 이상이고, 바람직하게는 99 중량% 이하, 보다 바람직하게는 97 중량% 이하이다. 부극 활물질의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 높은 용량을 나타내면서도 유연성, 결합성을 나타내는 부극을 실현할 수 있다.
- [0164] [2. 2 차 전지용 부극의 제조 방법]
- [0165] 본 발명의 2 차 전지용 부극의 제조 방법 (이하, 적절히 「본 발명의 부극의 제조 방법」이라고 한다) 은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물을 준비하고, 그 부극용 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포하고, 건조시키는 것을 포함하는 제조 방법에 의해 제조해도 된다.
- [0166] 본 발명의 부극용 슬러리 조성물은, 부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 및 물을 함유하는 슬러리상의 조성물이다. 또, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물은, 필요에 따라 부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 및 물 이외의 성분을 함유하고 있어도 된다. 부극 활물질, 바인더 및 수용성 중합체, 그리고 필요에 따라 함유되는 성분의 양은, 통상적으로는 부극 활물질층에 함유되는 각 성분의 양과 동일하게 한다. 이와 같은 본 발명의 부극용 슬러리 조성물에서는, 통상, 일부의 수용성 중합체는 물에 용해되어 있지만, 다른 일부의 수용성 중합체가 부극 활물질의 표면에 흡착됨으로써, 부극 활물질이 수용성 중합체의 안정적인 층으로 덮여, 부극 활물질의 용매 중에서의 분산성이 향상되고 있다. 이 때문에, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물은, 집전체에 도포할 때의 도공성이 양호하다.
- [0167] 물은, 부극용 슬러리 조성물에 있어서 용매 또는 분산매로서 기능하고, 부극 활물질을 분산시키거나, 바인더를 입자상으로 분산시키거나, 수용성 중합체를 용해시키거나 한다. 이때, 용매로서 물 이외의 액체를 물과 조합하여 사용해도 된다. 바인더 및 수용성 중합체를 용해시키는 액체를 조합하면, 바인더 및 수용성 중합체가 표면에 흡착됨으로써 부극 활물질의 분산이 안정화되므로, 바람직하다.
- [0168] 물과 조합하는 액체의 종류는, 건조 속도나 환경 상의 관점에서 선택하는 것이 바람직하다. 바람직한 예를 들면, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류; 에틸 메틸케톤, 시클로헥사논 등의 케톤류; 아세트산에틸, 아세트산부틸,  $\gamma$ -부티로락톤,  $\epsilon$ -카프로락톤 등의 에스테르류; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 아실로니트릴류; 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르류; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 등을 들 수 있고, 그 중에서도 N-메틸피롤리돈 (NMP) 이 바람직하다. 또한, 이들은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0169] 물 및 상기 액체의 양은, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 점도가 도포에 바람직한 점도가 되도록 조정하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 본 발명의 부극용 슬러리 조성물의 고형분의 농도가, 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 바람직하게는 40 중량% 이상이고, 바람직하게는 90 중량% 이하, 보다 바람직하게는 80 중량% 이하가 되는 양으로 조정하여 사용된다.
- [0170] 본 발명의 부극용 슬러리 조성물은, 상기 부극 활물질, 바인더, 수용성 중합체 및 물 그리고 필요에 따라 사용되는 성분을 혼합하여 제조해도 된다. 혼합 방법은 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들어, 교반식, 진탕식, 및 회전식 등의 혼합 장치를 사용한 방법을 들 수 있다. 또, 호모게나이저, 볼 밀, 샌드 밀, 롤 밀, 플래너테리 믹서 및 유성식 혼련기 등의 분산 혼련 장치를 사용한 방법을 들 수 있다.
- [0171] 본 발명의 부극용 슬러리 조성물을, 집전체의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써, 집전체의 표면에 부극 활물질층을 형성하여, 본 발명의 부극을 제조할 수 있다.
- [0172] 본 발명의 부극용 슬러리 조성물을 집전체의 표면에 도포하는 방법은 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 독터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 및 쇄모도포법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0173] 건조 방법으로는, 예를 들어, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원)적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법 등을 들 수 있다. 건조 시간은 통상 5 분 ~ 30 분이고, 건조 온도는 통상 40 °C ~ 180 °C 이다.
- [0174] 또, 집전체의 표면에 부극용 슬러리 조성물을 도포 및 건조시킨 후에, 필요에 따라, 예를 들어 금형 프레스 또는 롤 프레스 등을 이용하여 부극 활물질층에 가압 처리를 실시하는 것이 바람직하다. 가압 처리에 의하면, 부극 활물질층의 공극률을 낮게 할 수 있다. 공극률은, 바람직하게는 5 % 이상, 보다 바람직하게는 7 %

이상이고, 바람직하게는 30 % 이하, 보다 바람직하게는 20 % 이하이다. 공극률을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 높은 체적 용량을 얻기 쉬워져, 부극 활물질층을 집전체로부터 잘 박리되지 않게 할 수 있고, 또, 상한치 이하로 함으로써 높은 충전 효율 및 방전 효율이 얻어진다.

- [0175] 또한, 부극 활물질층이 경화성의 중합체를 함유하는 경우에는, 부극 활물질층의 형성 후에 상기 중합체를 경화시키는 것이 바람직하다.
- [0176] [3. 2 차 전지]
- [0177] 본 발명의 2 차 전지는, 본 발명의 부극을 구비한다. 통상, 본 발명의 2 차 전지는, 정극, 부극, 전해액 및 세퍼레이터를 구비하고, 상기 부극이, 본 발명의 부극으로 되어 있다.
- [0178] 본 발명의 부극을 구비하므로, 본 발명의 2 차 전지에서는, 충전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있거나, 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량을 잘 저하시키지 않거나 할 수 있다. 또, 통상, 본 발명의 2 차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 개선하거나 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성을 높이거나 할 수도 있다.
- [0179] [3-1. 정극]
- [0180] 정극은, 통상, 집전체와, 집전체의 표면에 형성된, 정극 활물질 및 정극용의 바인더를 함유하는 정극 활물질층을 구비한다.
- [0181] 정극의 집전체는, 전기 도전성을 갖고 또한 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료이면 특별히 제한되지 않는다. 정극의 집전체로는, 예를 들어, 본 발명의 부극에 사용되는 집전체를 사용해도 된다. 그 중에서도, 알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0182] 정극 활물질은, 예를 들어 본 발명의 2 차 전지가 리튬 이온 2 차 전지인 경우에는, 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질이 사용된다. 이와 같은 정극 활물질은, 무기 화합물로 이루어지는 것과 유기 화합물로 이루어지는 것으로 대별된다.
- [0183] 무기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 예를 들어, 천이 금속 산화물, 천이 금속 황화물, 리튬과 천이 금속의 리튬 함유 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0184] 상기 천이 금속으로는, 예를 들어 Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 등을 들 수 있다.
- [0185] 천이 금속 산화물로는, 예를 들어, MnO, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 비정질 V<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MoO<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 등을 들 수 있고, 그 중에서도 사이클 안정성과 용량으로부터 MnO, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub> 가 바람직하다.
- [0186] 천이 금속 황화물로는, 예를 들어, TiS<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub>, 비정질 MoS<sub>2</sub>, FeS 등을 들 수 있다.
- [0187] 리튬 함유 복합 금속 산화물로는, 예를 들어, 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 스피넬 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0188] 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는, 예를 들어, 리튬 함유 코발트 산화물 (LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 함유 니켈 산화물 (LiNiO<sub>2</sub>), Co-Ni-Mn 의 리튬 복합 산화물, Ni-Mn-Al 의 리튬 복합 산화물, Ni-Co-Al 의 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다.
- [0189] 스피넬 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는, 예를 들어, 망간산리튬 (LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 또는 Mn 의 일부를 다른 천이 금속으로 치환한 Li[Mn<sub>3/2</sub>M<sub>1/2</sub>]O<sub>4</sub> (여기서 M 은, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 등) 등을 들 수 있다.
- [0190] 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는, 예를 들어, Li<sub>x</sub>MPO<sub>4</sub> (식 중, M 은, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 나타내고, X 는 0 ≤ X ≤ 2 를 만족하는 수를 나타낸다) 로 나타내는 올리빈형 인산리튬 화합물을 들 수 있다.
- [0191] 유기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자를 들 수 있다.
- [0192] 또, 무기 화합물 및 유기 화합물을 조합한 복합 재료로 이루어지는 정극 활물질을 사용해도 된다. 예를 들어, 철계 산화물을 탄소원 물질의 존재 하에서 환원 소성시킴으로써, 탄소 재료로 덮인 복합 재료를 제조하고,

이 복합 재료를 정극 활물질로서 사용해도 된다. 철계 산화물은 전기 전도성이 부족한 경향이 있지만, 상기와 같은 복합 재료로 함으로써, 고성능인 정극 활물질로서 사용할 수 있다.

- [0193] 또한, 상기 화합물을 부분적으로 원소 치환한 것을 정극 활물질로서 사용해도 된다. 또, 상기 무기 화합물과 유기 화합물의 혼합물을 정극 활물질로서 사용해도 된다.
- [0194] 또한, 정극 활물질은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0195] 정극 활물질의 입자의 체적 평균 입자경은, 통상 1  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 2  $\mu\text{m}$  이상이고, 통상 50  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 30  $\mu\text{m}$  이하이다. 정극 활물질의 입자의 체적 평균 입자경을 상기 범위로 함으로써, 정극 활물질층을 조제할 때의 바인더의 양을 줄일 수 있어, 2 차 전지의 용량의 저하를 억제할 수 있다. 또, 정극 활물질층을 형성하기 위해서는, 통상, 정극 활물질 및 바인더를 함유하는 정극용 슬러리 조성물을 준비하지만, 이 정극용 슬러리 조성물의 점도를 도포하기 쉬운 적정한 점도로 조정하는 것이 용이해져, 균일한 정극을 얻을 수 있다.
- [0196] 정극 활물질층에 있어서의 정극 활물질의 함유 비율은, 바람직하게는 90 중량% 이상, 보다 바람직하게는 95 중량% 이상이고, 바람직하게는 99.9 중량% 이하, 보다 바람직하게는 99 중량% 이하이다. 정극 활물질의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 2 차 전지의 용량을 많게 할 수 있고, 또, 정극의 유연성 그리고 집전체와 정극 활물질층의 결합성을 향상시킬 수 있다.
- [0197] 정극용의 바인더로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 폴리아크릴산 유도체, 폴리아크릴로니트릴 유도체 등의 수지; 아크릴계 연질 중합체, 디엔계 연질 중합체, 올레핀계 연질 중합체, 비닐계 연질 중합체 등의 연질 중합체를 사용할 수 있다. 또한, 바인더는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0198] 또, 정극 활물질층에는, 필요에 따라, 정극 활물질 및 바인더 이외의 성분이 함유되어 있어도 된다. 그 예를 들면, 예를 들어, 점도 조정제, 도전제, 보강제, 레벨링제, 전해액 첨가제 등을 들 수 있다. 또, 이들 성분은, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0199] 정극 활물질층의 두께는, 통상 5  $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 10  $\mu\text{m}$  이상이고, 통상 300  $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 250  $\mu\text{m}$  이하이다. 정극 활물질층의 두께가 상기 범위에 있음으로써, 부하 특성 및 에너지 밀도의 양방에서 높은 특성을 실현할 수 있다.
- [0200] 정극은, 예를 들어, 전술한 부극과 동일한 요령으로 제조해도 된다.
- [0201] [3-2. 전해액]
- [0202] 전해액으로는, 예를 들어, 비수계의 용매에 지지 전해질로서 리튬염을 용해시킨 것을 사용해도 된다. 리튬염으로는, 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$  등의 리튬염을 들 수 있다. 특히 용매에 녹기 쉽고 높은 해리도를 나타내는  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$  는 바람직하게 사용된다. 이들은 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0203] 지지 전해질의 양은, 전해액에 대하여, 통상 1 중량% 이상, 바람직하게는 5 중량% 이상이고, 또, 통상 30 중량% 이하, 바람직하게는 20 중량% 이하이다. 지지 전해질의 양이 지나치게 적어도 지나치게 많아도 이온 전도도는 저하되고, 2 차 전지의 충전 특성 및 방전 특성이 저하될 가능성이 있다.
- [0204] 전해액에 사용하는 용매로는, 지지 전해질을 용해시키는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 용매로는, 예를 들어, 디메틸카보네이트 (DMC), 에틸렌카보네이트 (EC), 디에틸카보네이트 (DEC), 프로필렌카보네이트 (PC), 부틸렌카보네이트 (BC), 메틸에틸카보네이트 (MEC) 등의 알킬카보네이트류;  $\gamma$ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭사이드 등의 함황 화합물류; 등이 사용된다. 특히 높은 이온 전도성을 얻기 쉽고, 사용 온도 범위가 넓기 때문에, 디메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디에틸카보네이트 및 메틸에틸카보네이트가 바람직하다. 또한, 용매는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0205] 또, 전해액에는 필요에 따라 첨가제를 함유시켜도 된다. 첨가제로는, 예를 들어 비닐렌카보네이트 (VC) 등

의 카보네이트계의 화합물이 바람직하다. 또한, 첨가제는, 1 종류를 단독으로 사용해도 되고, 2 종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0206] 또, 상기 이외의 전해액으로는, 예를 들어, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 등의 폴리머 전해질에 전해액을 혼합한 겔상 폴리머 전해질; 황화리튬, LiI, Li<sub>3</sub>N 등의 무기 고체 전해질; 등을 들 수 있다.

[0207] [3-3. 세퍼레이터]

[0208] 세퍼레이터로는, 통상, 기공부를 갖는 다공성 기재를 사용한다. 세퍼레이터의 예를 들면, (a) 기공부를 갖는 다공성 세퍼레이터, (b) 편면 또는 양면에 고분자 코트층이 형성된 다공성 세퍼레이터, (c) 무기 세라믹 분말을 함유하는 다공질의 수지 코트층이 형성된 다공성 세퍼레이터 등을 들 수 있다. 이들 예로는, 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계, 폴리올레핀계, 또는 아라미드계 다공성 세퍼레이터, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴로니트릴 또는 폴리비닐리덴플루오라이드헥사플루오로프로필렌 공중합체 등의 고체 고분자 전해질용 또는 겔상 고분자 전해질용의 고분자 필름; 겔화 고분자 코트층이 코트된 세퍼레이터; 무기 필러와 무기 필러용 분산제로 이루어지는 다공막층이 코트된 세퍼레이터; 등을 들 수 있다.

[0209] [3-4. 2 차 전지의 제조 방법]

[0210] 본 발명의 2 차 전지의 제조 방법은, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 상기 서술한 부극과 정극을 세퍼레이터를 통하여 중첩하고, 이것을 전지 형상에 따라 감거나, 꺾거나 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구해도 된다. 또한, 필요에 따라 익스팬드 메탈; 휴즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자; 리드판 등을 넣고, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 라미네이트 셀형, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0211] 실시예

[0212] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이하에 나타내는 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 특허청구범위 및 그 균등한 범위를 이탈하지 않는 범위에서 임의로 변경하여 실시해도 된다. 또한, 이하의 실시예의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 별도로 언급하지 않는 한, 중량 기준이다. 또, 별도로 언급하지 않는 한, 「MAA」라는 약칭은 메타크릴산을 나타내고, 「AA」라는 약칭은 아크릴산을 나타낸다. 또한, 이하에 설명하는 조작은, 별도로 언급하지 않는 한, 상온 및 상압의 조건에서 실시하였다.

[0213] [평가 방법]

[0214] 1. 밀착 강도

[0215] 실시예 및 비교예에서 제조한 부극을, 길이 100 mm, 폭 10 mm 의 직사각형으로 잘라 시험편으로 하였다. 이 시험편을, 부극 활물질층의 표면을 아래로 하여, 부극 활물질층의 표면에 셀로판 테이프를 첩부하였다. 이때, 셀로판 테이프로는 JIS Z 1522 에 규정되는 것을 사용한다. 또, 셀로판 테이프는 시험대에 고정시켜 두었다. 그 후, 집전체의 일단을 연직 상방에 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다. 이 측정을 3 회 실시하고, 그 평균치를 구하여, 당해 평균치를 필 강도로 하였다. 필 강도가 클수록, 부극 활물질층의 집전체에 대한 결합력이 큰 것, 즉, 밀착 강도가 큰 것을 나타낸다.

[0216] 2. 도공성

[0217] 실시예 및 비교예에서 제조한 부극용 슬러리 조성물을, 집전체인 두께 20 μm 의 동박의 위에, 건조 후의 막 두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 동박을 0.5 m/분의 속도로 60 ℃ 의 오븐 내를 2 분간에 걸쳐 반송함으로써 실시하였다. 그 후, 120 ℃ 에서 2 분간 가열 처리하여 부극을 얻었다. 얻어진 부극을 10 × 10 cm 의 치수로 잘라, 육안으로 직경 0.1 mm 이상의 핀홀의 개수를 측정하였다. 핀홀의 개수가 작을수록, 도공성이 우수한 것을 나타낸다.

[0218] 3. 내구성

[0219] (1) 고온 보존 특성

[0220] 실시예 및 비교예에서 제조한 라미네이트형 셀의 리튬 이온 2 차 전지를 24 시간 정지(靜置)시킨 후에, 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하여, 초기 용량 C<sub>0</sub> 을 측정하였다. 다시 4.2 V 로 충전하고, 60 ℃ 에서 7 일간 보존한 후, 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하여, 고온 보존

후의 용량  $C_1$  을 측정하였다. 고온 보존 특성은,  $\Delta C_s = C_1 / C_0 \times 100$  (%) 로 나타내는 용량 변화율  $\Delta C_s$  로 평가하였다. 이 용량 변화율  $\Delta C_s$  의 값이 높을수록, 고온 보존 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0221] (2) 고온 사이클 특성

[0222] 실시예 및 비교예에서 제조한 라미네이트형 셀의 리튬 이온 2 차 전지를 24 시간 정치시킨 후에, 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하고, 초기 용량  $C_0$  을 측정하였다. 다시 60 °C 의 환경 하에서 충방전을 반복하고, 100 사이클 후의 용량  $C_2$  를 측정하였다. 고온 사이클 특성은,  $\Delta C_c = C_2 / C_0 \times 100$  (%) 로 나타내는 용량 변화율  $\Delta C_c$  로 평가하였다. 이 용량 변화율  $\Delta C_c$  의 값이 높을수록, 고온 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0223] (3) 극판 팽창 특성

[0224] 상기 「(1) 고온 보존 특성」의 평가의 후에 리튬 이온 2 차 전지의 셀을 해체하여, 부극의 극판의 두께  $d1$  를 측정하였다. 리튬 이온 2 차 전지의 셀의 제조 전에 있어서의 부극의 극판의 두께를  $d0$  으로 하여, 부극의 극판 팽창률  $(d1-d0)/d0$  을 산출하였다. 이 값이 낮을수록, 극판 팽창 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0225] 4. 저온 출력 특성

[0226] 실시예 및 비교예에서 제조한 라미네이트형 셀의 리튬 이온 2 차 전지를 24시간 정치시킨 후에, 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하였다. 그 후, -25 °C 의 환경 하에서, 충방전의 조작을 실시하고, 방전 개시 10 초 후의 전압  $V_{10}$  을 측정하였다. 저온 출력 특성은,  $\Delta V = 4.2 V - V_{10}$  으로 나타내는 전압 변화  $\Delta V$  로 평가하였다. 이 전압 변화  $\Delta V$  의 값이 작을수록, 저온 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0227] 5. 수용성 중합체의 1 % 수용액의 점도

[0228] 실시예 및 비교예에서 제조한 수용성 중합체를 10 % 암모니아수 및 이온 교환수에 의해, 수용성 중합체의 1 % 수용액을 조제하였다. 이 수용액의 점도를, B 형 점도계에 의해 측정하였다.

[0229] [실시예 1]

[0230] (수용성 중합체의 제조)

[0231] 교반기가 부착된 5 Mpa 내압 용기에, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 아크릴산에틸 67.5 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 30 부, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서, 트리플루오로메틸 메타크릴레이트 2.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술포산나트륨 1.0 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 60 °C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96 % 가 된 시점에서 냉각시켜 반응을 정지시키고, 수용성 중합체를 함유하는 수용액을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 수용성 중합체를 함유하는 수용액에, 10 % 암모니아수를 첨가하여 pH 8 로 조정하여, 원하는 수용성 중합체를 함유하는 수용액을 얻었다. 얻어진 수용성 중합체의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 128000 이었다.

[0232] 얻어진 수용성 중합체를 함유하는 수용액을 이용하여, 상기 서술한 요령으로 수용성 중합체의 1 % 수용액을 조제하고, 그 점도를 측정하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0233] (바인더의 제조)

[0234] 교반기가 부착된 5 Mpa 내압 용기에, 지방족 공액 디엔 단량체인 1,3-부타디엔 33 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산 1.5 부, 방향족 비닐 단량체인 스티렌 65.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술포산나트륨 4 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50 °C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96 % 가 된 시점에서 냉각시켜 반응을 정지시키고, 스티렌 부타디엔 고무 (이하, 적절히 「SBR」라고 한다) 로 이루어지는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 얻었다. 이렇게 하여 얻어진 바인더를 함유하는 수계 분산액에, 5 % 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8 로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 실시하였다. 그 후, 30 °C 이하까지 냉각시키고, 원하는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 얻었다. 얻어진 바인더의 중량 평균 분자량을 측정한 결과, 150000 이었다.

[0235] (부극용 슬러리 조성물의 제조)

[0236] 상기 수용성 중합체를 함유하는 수용액을 물로 희석시켜 농도를 5 % 로 조정하였다.

- [0237] 디스퍼가 부착된 플래너테리 믹서에, 부극 활물질로서 SiOC (체적 평균 입자경 : 12  $\mu\text{m}$ ) 50 부 및 비표면적 4  $\text{m}^2/\text{g}$  의 인조 흑연 (체적 평균 입자경 : 24.5  $\mu\text{m}$ ) 50 부와, 상기 수용성 중합체의 5 % 수용액을 고형분 상당으로 1 부를 각각 첨가하여, 이온 교환수로 고형분 농도 55 % 로 조정후, 25  $^{\circ}\text{C}$  에서 60 분 혼합하였다. 다음으로, 이온 교환수로 고형분 농도 52 % 로 조정후, 다시 25  $^{\circ}\text{C}$  에서 15 분 혼합하여 혼합액을 얻었다.
- [0238] 상기 혼합액에, 상기 바인더를 함유하는 수계 분산액을 고형분 상당으로 1 부, 및 이온 교환수를 넣고, 최종 고형분 농도 42 % 가 되도록 조정하고, 다시 10 분간 혼합하였다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여, 유동성이 양호한 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0239] 얻어진 부극용 슬러리 조성물에 대하여, 상기 서술한 요령으로 도공성의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0240] (부극의 제조)
- [0241] 상기 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩트 코터로, 집전체인 두께 20  $\mu\text{m}$  의 동박의 위에, 건조 후의 막 두께가 150  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 동박을 0.5  $\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 60  $^{\circ}\text{C}$  의 오븐 내를 2 분간에 걸쳐 반송함으로써 실시하였다. 그 후, 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 분간 가열 처리하여 부극 원반을 얻었다. 이 부극 원반을 롤 프레스로 압연하여, 부극 활물질층의 두께가 80  $\mu\text{m}$  인 부극을 얻었다.
- [0242] 얻어진 부극에 대하여, 상기 서술한 요령으로 밀착 강도의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0243] (정극의 제조)
- [0244] 정극용의 바인더로서, 유리 전이 온도  $T_g$  가  $-40^{\circ}\text{C}$  이고, 수평균 입자경이 0.20  $\mu\text{m}$  인 아크릴레이트 중합체의 40 % 수분산체를 준비하였다. 상기 아크릴레이트 중합체는, 아크릴산2-에틸헥실 78 중량%, 아크릴로니트릴 20 중량%, 및 메타크릴산 2 중량% 를 함유하는 단량체 혼합물을 유화 중합하여 얻어지는 공중합체이다.
- [0245] 정극 활물질로서 체적 평균 입자경 0.5  $\mu\text{m}$  이고 올리빈 결정 구조를 갖는  $\text{LiFePO}_4$  를 100 부와, 분산제로서 카르복시메틸셀룰로오스의 1 % 수용액 (다이이치 공업 제약 주식회사 제조 「BSH-12」) 을 고형분 상당으로 1 부와, 바인더로서 상기 아크릴레이트 중합체의 40 % 수분산체를 고형분 상당으로 5 부를 혼합하고, 이것에 이온 교환수를 전체 고형분 농도가 40 % 가 되도록 첨가하고, 플래너테리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 조제하였다.
- [0246] 상기 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩트 코터로, 집전체인 두께 20  $\mu\text{m}$  인 동박의 위에, 건조 후의 막 두께가 200  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 동박을 0.5  $\text{m}/\text{분}$ 의 속도로 60  $^{\circ}\text{C}$  의 오븐 내를 2 분간에 걸쳐 반송함으로써 실시하였다. 그 후, 120  $^{\circ}\text{C}$  에서 2 분간 가열 처리하여, 정극을 얻었다.
- [0247] (세퍼레이터의 준비)
- [0248] 단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터 (폭 65 mm, 길이 500 mm, 두께 25  $\mu\text{m}$ , 건식법에 의해 제조, 기공률 55 %) 를, 직경 18 mm 의 원형으로 잘라내었다.
- [0249] (리튬 이온 2 차 전지)
- [0250] 전지의 외장으로서, 알루미늄 포재 외장을 준비하였다. 상기 정극을, 집전체의 표면이 알루미늄 포재 외장에 접하도록 배치하였다. 정극의 정극 활물질층의 면 상에, 세퍼레이터를 배치하였다. 또한, 세퍼레이터 상에, 상기 부극을, 부극 활물질층의 표면이 세퍼레이터를 향하도록 배치하였다. 전해액 (용매 : EC/DEC=1/2, 전해질 : 농도 1M 의  $\text{LiPF}_6$ ) 을 공기가 남지 않게 주입하고, 다시 알루미늄 포재의 개구를 밀봉하기 위해서, 150  $^{\circ}\text{C}$  의 히트 시일을 하여 알루미늄 외장을 폐구하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하였다.
- [0251] 얻어진 전지에 대하여, 상기 서술한 요령으로 고온 보존 특성, 고온 사이클 특성 및 극관 팽창 특성에 의해 내구성을 평가하고, 추가로, 저온 출력 특성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 또, 얻어진 리튬 이온 2 차 전지를 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 최초로 충방전시켰을 때의 용량 (초기 용량) 은 50 mAh 였다.
- [0252] [실시예 2]
- [0253] 교반기가 부착된 5 MPa 내압 용기에, 지방족 공액 디엔 단량체인 1,3-부타디엔 33 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산 1.5 부, 아크릴로니트릴 65.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술포산나트륨 4 부, 이온 교환

수 150 부, 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50 °C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96 % 가 된 시점에서 냉각시키고 반응을 정지시켜, 니트릴부타디엔 고무 (이하, 적절히 「NBR」 라고 한다) 로 이루어지는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 얻었다. 얻어진 바인더의 중량 평균 분자량을 측정 한 결과, 1380000 이었다.

[0254] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 실시예 1 에서 사용한 바인더를 함유하는 수계 분산액 대신에, 상기 NBR 로 이루어지는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0255] [실시예 3]

[0256] 교반기가 부착된 5 MPa 내압 용기에, 아크릴산에스테르인 아크릴산2-에틸헥실 76 부, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산 4 부, 아크릴로니트릴 20 부, 유화제로서 도데실벤젠술포산나트륨 4 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50 °C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96 % 가 된 시점에서 냉각시켜 반응을 정지시키고, 아크릴 고무 (이하, 적절히 「ACR」 이라고 한다) 로 이루어지는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 얻었다. 얻어진 바인더의 중량 평균 분자량을 측정 한 결과, 1280000 이었다.

[0257] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 실시예 1 에서 사용한 바인더를 함유하는 수계 분산액 대신에, 상기 ACR 로 이루어지는 바인더를 함유하는 수계 분산액을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0258] [실시예 4]

[0259] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 20 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 77.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0260] [실시예 5]

[0261] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 25 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 72.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0262] [실시예 6]

[0263] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 40 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 57.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0264] [실시예 7]

[0265] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 45 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 52.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0266] [실시예 8]

[0267] 수용성 중합체의 제조시, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 69 부로 변경하고, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 트리플루오로메틸메타크릴레이트의 양을 1 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

[0268] [실시예 9]

[0269] 수용성 중합체의 제조시, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 65 부로 변경하고, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 트리플루오로메틸메타크릴레이트의 양을 5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.

- [0270] [실시예 10]
- [0271] 수용성 중합체의 제조시, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 61 부로 변경하고, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 트리플루오로메틸메타크릴레이트의 양을 9 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 2 에 나타낸다.
- [0272] [실시예 11]
- [0273] 수용성 중합체의 제조시, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서, 트리플루오로메틸메타크릴레이트 대신 에 트리플루오로메틸아크릴레이트를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0274] [실시예 12]
- [0275] 수용성 중합체의 제조시, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서, 트리플루오로메틸메타크릴레이트 대신 에 퍼플루오로옥틸메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0276] [실시예 13]
- [0277] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 수용성 중합체의 수용액의 양을 고형분 상당으로 0.7 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0278] [실시예 14]
- [0279] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 수용성 중합체의 수용액의 양을 고형분 상당으로 0.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다.
- [0280] [실시예 15]
- [0281] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 부극 활물질로서 인조 흑연을 사용하지 않고 SiOC 를 100 부 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 3 에 나타낸다. 또, 리튬 이온 2 차 전지를 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 최초로 충방전시켰을 때의 용량 (초기 용량) 은 70 mAh 였다.
- [0282] [실시예 16]
- [0283] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 부극 활물질로서 SiOC 를 사용하지 않고 인조 흑연을 100 부 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다. 또, 리튬 이온 2 차 전지를 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 최초로 충방전시켰을 때의 용량 (초기 용량) 은 34.8 mAh 였다.
- [0284] [실시예 17]
- [0285] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 부극 활물질로서 SiOC 를 20 부와 인조 흑연을 80 부 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0286] [실시예 18]
- [0287] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체로서 메타크릴산 대신에 아크릴산을 사용한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.
- [0288] [실시예 19]
- [0289] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 수용성 중합체의 수용액을 고형분 상당으로 1 부 첨가하는 것 대신에, 수용성 중합체의 수용액을 고형분으로 0.5 부와 셀룰로오스계 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스 0.5 부를 조합하여 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하

였다. 결과를 표 4 에 나타낸다.

- [0290] [비교예 1]
- [0291] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 수용성 중합체의 수용액을 고행분 상당으로 1 부 첨가하는 것 대신에 카르복시 메틸셀룰로오스를 1 부 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0292] [비교예 2]
- [0293] 수용성 중합체의 제조시, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 70 부로 변경하고, 불소 함유 (메트)아크릴산에스테르 단량체인 트리플루오로메틸메타크릴레이트를 사용하지 않았던 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0294] [비교예 3]
- [0295] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 10 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 87.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0296] [비교예 4]
- [0297] 수용성 중합체의 제조시, 에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체인 메타크릴산의 양을 60 부로 변경하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체인 아크릴산에틸의 양을 37.5 부로 변경한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.
- [0298] [비교예 5]
- [0299] 부극용 슬러리 조성물의 제조시, 부극 활물질로서 SiOC 를 사용하지 않고 인조 흑연을 100 부 사용한 것, 그리고 수용성 중합체의 수용액을 고행분 상당으로 1 부 첨가하는 것 대신에 카르복시메틸셀룰로오스를 1 부 첨가한 것 이외에는 실시예 1 과 동일하게 하여, 리튬 이온 2 차 전지를 제조하고, 각 평가 항목의 평가를 실시하였다. 결과를 표 5 에 나타낸다.

표 1

[표 1. 실시예 1~5의 결과]

바인더	지방족 공액 디엔 단량체	종류	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
		중합체 100 중량부에 대한 부타디엔 단위의 양 (중량부)	SBR	NBR	ACR	SBR	SBR
수용액 안정화제	에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체	종류	MAA				
		양 (부)	30	30	30	20	25
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	67.5	67.5	67.5	77.5	72.5
		종류	트리플루오로메틸메타크릴레이트				
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		유리 전이 온도 (°C)	35	35	35	21	26
	부극 활물질 100부에 대한 사용량 (부)		1	1	1	1	1
	1% 수용액의 점도 (mPa·s)		1500	1500	1500	550	1120
	셀룰로오스계 증점제의 양 (부)		0	0	0	0	0
	극판 전해질	종류	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C
양 (부)		50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
극판 전이 안정제	필 강도 (N/m)	14.5	14.1	13.7	11.5	14.1	
	핀홀 발생 개수 (개)	1	2	2	4	1	
극판 안정제	고온 보존 특성 (%)	81.6	78	75.4	70.1	79.8	
	고온 사이클 특성 (%)	68.5	64	61.5	60.1	67.1	
	극판 팽창 특성 (%)	8.8	9	11.8	11.8	9.4	
활물질 안정	저온 출력 특성 (mV)	312	412	377	422	325	

[0300]

표 2

[표 2. 실시예 6~10의 결과]

바인더	지방족 공액 디엔 단량체	종류	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10
		중합체 100 중량부에 대한 부타디엔 단위의 양 (중량부)	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
수용액 안정화제	에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체	종류	MAA				
		양 (부)	40	45	30	30	30
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	57.5	52.5	69	65	61
		종류	트리플루오로메틸메타크릴레이트				
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	2.5	2.5	1	5	9
		유리 전이 온도 (°C)	43	51	31	36	41
	부극 활물질 100부에 대한 사용량 (부)		1	1	1	1	1
	1% 수용액의 점도 (mPa·s)		2340	2780	1250	1810	2320
	셀룰로오스계 증점제의 양 (부)		0	0	0	0	0
	극판 전해질	종류	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C
양 (부)		50/50	50/50	50/50	50/50	50/50	
극판 전이 안정제	필 강도 (N/m)	14.8	10.4	13.4	13.1	12.8	
	핀홀 발생 개수 (개)	1	4	2	2	2	
극판 안정제	고온 보존 특성 (%)	80.4	68.5	80	78.8	78.5	
	고온 사이클 특성 (%)	68	59.5	67.3	64.5	64.5	
	극판 팽창 특성 (%)	9.1	13.6	11.1	9.7	8.9	
활물질 안정	저온 출력 특성 (mV)	331	418	345	310	304	

[0301]

표 3

[표 3. 실시예 11~15의 결과]

바인더	지방족 공액 디엔 단량체	종류	실시예 11	실시예 12	실시예 13	실시예 14	실시예 15
		중합체 100 중량부에 대한 부타디엔 단위의 양 (중량부)	SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
수용액 중합체	에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체	종류	MAA				
		양 (부)	30	30	30	30	30
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	67.5	67.5	67.5	67.5	67.5
		종류	트리플루오로 메틸 아크릴레이트	퍼플루오로 옥틸 메타 크릴레이트	트리플루오로 메틸 메타 크릴레이트		
	불소 함유 (메트)아크릴산 에스테르 단량체	양 (부)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
		유리 전이 온도 (°C)	34	37	35	35	35
	부극 활물질 100부에 대한 사용량 (부)	1	1	0.7	0.5	1	
	1% 수용액의 점도 (mPa·s)	1450	1220	1500	1500	1500	
	셀룰로오스계 증점제의 양 (부)	0	0	0	0	0	
	부트렌계 접착제	종류	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC
양 (부)		50/50	50/50	50/50	50/50	100	
기계적 강도	필 강도 (N/m)	13.5	13.9	11.3	10.4	9.5	
내구성	핀홀 발생 개수 (개)	1	1	3	5	6	
내구성	고온 보존 특성 (%)	80.5	80.9	74.1	71.6	82.8	
	고온 사이클 특성 (%)	67.8	68	60.7	59.1	54.3	
	극판 팽창 특성 (%)	8.9	9.2	10.9	13.4	18.5	
출력 특성	저온 출력 특성 (mV)	340	334	311	301	422	

[0302]

표 4

[표 4. 실시예 16~19의 결과]

	종류	실시에 16	실시에 17	실시에 18	실시에 19
		SBR	SBR	SBR	SBR
바인더	지방족 공액 디엔 단량체	33	33	33	33
	중합체 100 중량부에 대한 부타디엔 단위의 양 (중량부)				
수용액 성분제	에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체	MAA		AA	MAA
	양 (부)	30	30	30	30
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	67.5	67.5	67.5	67.5
	양 (부)				
	불소 함유 (메트)아크릴산 에스테르 단량체	트리플루오로메틸메타크릴레이트			
	양 (부)	2.5	2.5	2.5	2.5
	유리 전이 온도 (°C)	35	35	35	35
	부크 활동질 100부에 대한 사용량 (부)	1	1	1	0.5
	1% 수용액의 점도 (mPa·s)	1500	1500	1850	1500
	셀룰로오스계 증점제의 양 (부)	0	0	0	0.5
카기 제매제	종류	C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C
	양 (부)	100	20/80	50/50	50/50
규화 조건	필 강도 (N/m)	14.8	12.7	13.7	11.7
내마모	핀홀 발생 개수 (개)	3	5	2	3
전구체	고온 보존 특성 (%)	94.5	81.5	78.1	68.9
	고온 사이클 특성 (%)	91.3	80.9	69.8	57.4
	극판 팽창 특성 (%)	1.5	4.5	9.5	12.9
제어도	저온 출력 특성 (mV)	211	255	356	377

[0303]

표 5

[표 5. 비교예 1~5의 결과]

비교예	종류	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5
		SBR	SBR	SBR	SBR	SBR
바인더	지방족 공액 디엔 단량체	33	33	33	33	33
	중합체 100 중량부에 대한 부타디엔 단위의 양 (중량부)					
수업성 전해질	에틸렌성 불포화 카르복실산 단량체	-	MAA	MAA	MAA	-
	양 (부)	-	30	10	60	-
	(메트)아크릴산 에스테르 단량체	-	70	87.5	37.5	-
	양 (부)	-				
	불소 함유 (메트)아크릴산 에스테르 단량체	-	-	트리플루오로메틸 메타크릴레이트	트리플루오로메틸 메타크릴레이트	-
	양 (부)	-	0	2.5	2.5	-
	유리 전이 온도 (°C)	-	30	-21	63	-
	부극 활물질 100부에 대한 사용량 (부)	0	1	1	1	0
	1% 수용액의 점도 (mPa·s)	-	1800	15	5400	-
	셀룰로오스계 증점제의 양 (부)	1	0	0	0	1
부극 전해질	종류	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	SiOC/C	C
	양 (부)	50/50	50/50	50/50	50/50	100
기계적 강도	필 강도 (N/m)	7.4	7.9	8.1	8.8	11.1
연속 작동	핀홀 발생 개수 (개)	16	16	25	14	9
부극성	고온 보존 특성 (%)	55.6	58.5	58.8	59.5	90.8
	고온 사이클 특성 (%)	43.9	44.2	44.8	46.1	84.1
	극판 팽창 특성 (%)	21.5	20.1	20.1	19.5	4.8
출력 특성	저온 출력 특성 (mV)	558	540	550	515	378

[0304]

[0305] [검토]

[0306] 표 1 ~ 표 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 실시예에 있어서는, 충방전에 수반하는 부극의 팽창을 억제할 수 있고, 고온 환경에서 보존한 경우에도 용량이 잘 저하되지 않는 2 차 전지를 실현할 수 있고, 또한 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있기 때문에, 내구성이 우수한 2 차 전지를 실현할 수 있다. 종래 검토되어 있던 2 차 전지에서는, 불소를 함유하는 중합체를 전극에 함유시키는 경우, 전극 활물질의 밀착성 향상 및 레이트 특성의 개선 등을 목적으로 하는 경우가 많았던 것을 감안하면, 상기와 같은 팽창의 억제, 그리고 고온 보존 특성 및 고온 사이클 특성의 향상이 가능한 것은, 종래 검토되어 있던 효과와는 이질적인 효과라고 할 수 있다.

[0307] 또, 실시예에 있어서는, 필 강도가 크기 때문에 부극 활물질층의 집전체에 대한 밀착성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 실시예에 있어서는, 핀홀 발생 개수가 적기 때문에 부극용 슬러리 조성물의 도공성이 우수한 것을 알 수 있다. 또한, 실시예에 있어서는, 저온 출력 특성이 우수하기 때문에, 고출력인 2 차 전지를 실현할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0308] 따라서, 본 발명에 의해 얻어지는 2 차 전지는, 실용상 우수한 성능을 발휘하는 2 차 전지이다.