

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7618343号
(P7618343)

(45)発行日 令和7年1月21日(2025.1.21)

(24)登録日 令和7年1月10日(2025.1.10)

(51)国際特許分類		F I		
H 0 1 M	4/62 (2006.01)	H 0 1 M	4/62	Z
H 0 1 M	4/587(2010.01)	H 0 1 M	4/587	
H 0 1 M	4/48 (2010.01)	H 0 1 M	4/48	

請求項の数 11 (全25頁)

(21)出願番号	特願2023-532618(P2023-532618)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和3年12月17日(2021.12.17)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2023-552170(P2023-552170 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和5年12月14日(2023.12.14)	(72)発明者	ジュンウン・ウ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/019280	(72)発明者	ミン・ア・カン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2022/131852		最終頁に続く
(87)国際公開日	令和4年6月23日(2022.6.23)		
審査請求日	令和5年5月29日(2023.5.29)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0178282		
(32)優先日	令和2年12月18日(2020.12.18)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		

(54)【発明の名称】 二次電池用バインダー組成物および電極合剤

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

コア-シェル構造の乳化重合体粒子を含み、
前記乳化重合体粒子のコアは、共役ジエン系単量体由来繰返し単位100重量部に対して、芳香族ビニル系単量体由来繰返し単位50~100重量部、アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰返し単位5~50重量部、および不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位1~20重量部を含み、
前記乳化重合体粒子のシェルは、アルキル(メタ)アクリレート系繰返し単位100重量部に対して、不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位5~100重量部、および芳香族ビニル系単量体由来繰返し単位5~70重量部を含み、
前記乳化重合体粒子は、コアおよびシェルを含む総重量に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位の相対含有量が5wt%以上であり、
前記乳化重合体粒子全体重量に対する、前記乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位の重量比率が2wt%以上であり、
前記乳化重合体粒子は、下記関係式1を満たし、表面酸度値が0.3~2.0mmol/gである、

二次電池電極用バインダー組成物：

[関係式1]

$$A C - C o r e < A C - S h e l l$$

前記関係式で、A C - C o r e は、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単

量体由来繰り返し単位の相対含有量 (wt%) であり、AC-Shell は、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (wt%) である。

【請求項 2】

下記関係式 2 を満たす、請求項 1 に記載の二次電池電極用バインダー組成物：

[関係式 2]

$$2 \times AC - Core < AC - Shell$$

前記関係式で、AC-Core は、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (wt%) であり、AC-Shell は、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (wt%) である。

10

【請求項 3】

前記乳化重合体粒子のシェルは、架橋剤により形成された架橋結合を含む、請求項 1 に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 4】

前記架橋剤は、分子内にアクリロイルグループおよびエチレン性不飽和結合を両方含む化合物である、請求項 3 に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

【請求項 5】

下記数式 1 で表される電解液含浸性が 200% 以下である、請求項 1 に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

20

[数式 1]

$$\text{電解液含浸性 (\%)} = \left(\frac{M_b}{M_a} \right)^3 - 1 \times 100$$

前記数式 1 中、

M_a は、バインダー 20 g を取り、異形処理された四角形モールドの表面に塗布し、これを 25 で 24 時間、および 80 で 24 時間順次に乾燥した後に剥離して、フィルム形態に製造し、これを横長が長い長方形の形態に試片を裁断して測定した横長であり、 M_b は、前記長さ測定が完了したフィルムを約 15 g の電解液に 25 で 48 時間浸漬させた後、浸漬された試片の横長である。

【請求項 6】

前記乳化重合体粒子の表面酸度値が 0.3 ~ 1.5 mmol/g である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の二次電池電極用バインダー組成物。

30

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の二次電池電極用バインダー組成物および電極活物質を含む、

二次電池電極合剤。

【請求項 8】

導電材をさらに含む、請求項 7 に記載の二次電池電極合剤。

【請求項 9】

請求項 7 又は 8 に記載の二次電池電極合剤を含む、電極合剤層；および電極集電体を含む；

40

二次電池電極。

【請求項 10】

請求項 9 に記載の二次電池電極を含む、二次電池。

【請求項 11】

炭素系活物質およびケイ素系活物質からなる群より選択された 1 種以上の負極活物質を含む、請求項 10 に記載の二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

関連出願(ら)との相互引用

50

本出願は、2020年12月18日付韓国特許出願第10-2020-0178282号に基づいた優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、二次電池用バインダー組成物およびこれを含む電極合剤に関する。

【背景技術】

【0003】

化石燃料の使用の急激な増加により代替エネルギーや再生エネルギーの使用に対する要求が増加しており、その一環として最も活発に研究されている分野が電気化学を利用した二次電池分野である。

10

【0004】

最近では携帯用コンピュータ、携帯用電話、カメラなどの携帯用機器に対する技術開発と需要が増加することに伴い、エネルギー源として二次電池の需要が急激に増加しており、そのような二次電池のうち、高いエネルギー密度と作動電位を有し、サイクル寿命が長く、自己放電率が低いリチウム二次電池に対して多くの研究が行われており、また商用化されて広く使用されている。

【0005】

また、環境問題に対する関心が高まることによって大気汚染の主要原因の一つである化石燃料エンジンを代替できる電気自動車やハイブリッド自動車などに対する多くの研究が行われており、リチウム二次電池はこのような電気自動車、ハイブリッド自動車などの動力源としても使用されている。

20

【0006】

リチウム二次電池では、一般的にリチウム遷移金属酸化物が正極活物質として使用され、黒鉛系物質が負極活物質として使用されている。リチウム二次電池の電極は、このような活物質とバインダー成分を混合し、溶媒に分散させてスラリーを作った後、これを集電体表面に塗布して合剤層を形成させる方法により製造される。

【0007】

一般的に、リチウム二次電池は、正極のリチウムイオンが負極に挿入され、脱離される過程を反復しながら充電と放電が行われるが、この反復過程で電極活物質または導電材間の結合が緩くなり、粒子間の接触抵抗が増加して、電極自体の抵抗も増加することがある。

30

【0008】

したがって、電極に使用されるバインダーは、電極活物質と集電体との間の結着力を優れるように維持することができながらも、電極でリチウムイオンの挿入、脱離による電極活物質の膨張、収縮に対する緩衝作用が可能でなければならない。

【0009】

特に、最近では、電極の放電容量を高めるために、理論的放電容量が372mAh/gである天然黒鉛に放電容量が大きいシリコン、スズ、シリコン-スズ合金などのような材料を複合して使用する場合が多いが、そのために、充電および放電が反復することによって、材料の体積膨脹率が顕著に増加するようになり、これによって負極材の離脱が発生し、その結果、電池の容量が急激に低下し、寿命が短くなるという問題が発生している。

40

【0010】

また、リチウムイオン電池は、電池内部電解質の分解時に発生するガスにより膨らむ、スウェリング現象が発生することがあるが、電子製品の使用により、電池の温度が上昇すれば、電解質の分解が促進されることで、スウェリング現象が加速化し、電池の安定性が低下するという問題点が発生することがある。

【0011】

したがって、電極活物質間または電極活物質と集電体との間の分離を防止することができる程度に、優れた結着力を実現することができると共に、反復的な充放電サイクルにも電極の構造的安定性を維持することができる、バインダーおよび電極材料に対する研究が

50

切実に要求される実情である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本明細書は、結着力、機械的物性などにおいて優れた特性を有しながらも、反復的な充放電サイクルにも電極の構造的安定性を維持することができる、二次電池用バインダー組成物を提供することにその目的がある。

【0013】

また、本明細書は、前記二次電池用バインダー組成物を含む、二次電池電極合剤を提供することにその目的がある。

【0014】

また、本明細書は、前記二次電池電極合剤を含む二次電池電極を提供することにその目的がある。

【0015】

また、本明細書は、前記二次電池電極を含む、二次電池を提供することにその目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0016】

本発明の一側面によれば、コア-シェル構造の乳化重合体粒子を含み、前記乳化重合体粒子は、下記関係式1を満たし、表面酸度値が0.15~2.0mmol/gである、二次電池用バインダー組成物が提供される。

[関係式1]

$$AC - Core < AC - Shell$$

【0017】

前記関係式で、AC-Coreは、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)であり、AC-Shellは、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)である。

【0018】

より具体的に、前記二次電池用バインダー組成物は、下記関係式2を満たすものであり得る。

[関係式2]

$$2 \times AC - Core < AC - Shell$$

【0019】

前記関係式で、AC-Coreは、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)であり、AC-Shellは、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)である。

【0020】

発明の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子のコアは、共役ジエン系単量体由来繰り返し単位、芳香族ビニル系単量体由来繰り返し単位、アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰り返し単位、および不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位を含むことができる。

【0021】

この時、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記芳香族ビニル系単量体由来繰り返し単位を約50~約100重量部で含むことができ、その下限は約50重量部以上、または約60重量部以上、または約65重量部以上であり得、その上限は約100重量部以下、または約90重量部以下、または約80重量部以下であり得る。

【0022】

10

20

30

40

50

そして、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰返し単位 100 重量部に対して、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰返し単位を約 5 ~ 約 50 重量部で含むことができ、その下限は約 5 重量部以上、または約 10 重量部以上、または約 15 重量部以上であり得、その上限は約 50 重量部以下、または約 40 重量部以下、または約 30 重量部以下であり得る。

【0023】

そして、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰返し単位 100 重量部に対して、前記不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位を約 1 ~ 約 20 重量部で含むことができ、その下限は約 1 重量部以上、または約 5 重量部以上、または約 8 重量部以上であり得、その上限は約 20 重量部以下、または約 15 重量部以下、または約 12 重量部以下であり得る。

10

【0024】

発明の他の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子のシェルは、アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰返し単位および不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位を含むことができる。

【0025】

この時、前記乳化重合体粒子のシェルは、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰返し単位 100 重量部に対して、前記不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位を約 5 ~ 約 100 重量部で含むことができ、その下限は約 5 重量部以上、または約 7 重量部以上、または約 10 重量部以上であり得、その上限は約 100 重量部以下、または約 80 重量部以下、または約 70 重量部以下であり得る。

20

【0026】

この時、前記乳化重合体粒子のシェルは、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰返し単位 100 重量部に対して、選択的に芳香族ビニル系単量体由来繰返し単位約 5 ~ 約 70 重量部をさらに含むことができる。その下限は約 5 重量部以上、または約 10 重量部以上、または約 15 重量部以上であり得、その上限は約 70 重量部以下、または約 50 重量部以下、または約 40 重量部以下であり得る。

【0027】

前記共役ジエン系単量体の代表的な例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンおよびピペリレンからなる群より選択された 1 種以上が挙げられ、好ましくは 1,3-ブタジエンであり得る。

30

【0028】

そして、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、n-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、n-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、セチルメタクリレート、およびステアリルメタクリレートからなる群より選択された 1 種以上を含むことができる。

40

【0029】

そして、前記芳香族ビニル系単量体は、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンおよびジビニルベンゼンからなる群より選択された 1 種以上を含むことができる。

【0030】

そして、前記不飽和カルボン酸系単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、クロトン酸、イソクロトン

50

酸、およびナジック酸からなる群より選択された1種以上を含むことができる。

【0031】

そして前記乳化重合体粒子のシェルは、架橋剤により形成された架橋結合を含むことができる。

【0032】

この時、前記架橋剤は、分子内にアクリロイルグループおよびエチレン性不飽和結合を両方含む化合物であり得る。

【0033】

発明の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子全重量に対する、前記乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位の重量比率が約2wt%以上であり得、好ましくは約2.5wt%以上、または約3wt%以上であり得、約20wt%以下、または約17wt%以下、または約15wt%以下であり得る。

10

【0034】

発明の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子は、コアおよびシェルを含む総重量に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰返し単位の相対含有量は約5wt%以上であり得、好ましくは約6wt%以上、または約20wt%以下、または約15wt%以下であり得る。

【0035】

そして、前記二次電池用バインダー組成物は、電解液含浸性が200%以下、具体的にその下限は約1%以上、あるいは約10%以上、あるいは約30%以上であり、その上限は約200%以下、あるいは約170%以下、あるいは約150%以下、あるいは約100%以下、あるいは約70%以下であり得る。

20

【0036】

そして、前記乳化重合体粒子は、表面酸度値が約0.15~約2.0mmol/g、または約0.15mmol/g以上、または約0.2mmol/g以上、または約0.3mmol/g以上、または約2.0mmol/g以下、または約1.5mmol/g以下であり得る。

【0037】

一方、本発明の他の一側面によれば、前述した二次電池用バインダー組成物および電極活物質を含む、二次電池電極合剤が提供される。

30

【0038】

この時、前記二次電池電極合剤は、導電材をさらに含むこともできる。

【0039】

一方、本発明の他の一側面によれば；前述した二次電池電極合剤を含む、電極合剤層；および電極集電体を含む；二次電池電極が提供される。

【0040】

一方、本発明のまた他の一側面によれば；前述した二次電池電極を含む、二次電池が提供される。

【0041】

本発明において、第1、第2などの用語は多様な構成要素を説明することに使用され、前記用語は一つの構成要素を他の構成要素と区別するための目的のみで使用される。

40

【0042】

また、本明細書で使用される用語は、単に例示的な実施例を説明するために使用されたものであり、本発明を限定しようとする意図はない。

【0043】

単数の表現は、文脈上明白に異なって意味しない限り、複数の表現を含む。

【0044】

本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、段階、構成要素またはこれらを組み合わせを説明するためのものであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や数字、段階、構成要素、これらの組み合わせまたは付加可

50

能性を排除するものではない。

【0045】

また本明細書において、各層または要素が各層または要素の「上に」に形成されるものと言及される場合には、各層または要素が直接各層または要素の上に形成されることを意味したり、他の層または要素が各層の間、対象体、基材の上に追加的に形成され得ることを意味する。

【0046】

本発明は、多様な変更を加えることができ、多様な形態を有することができるところ、特定の実施例を例示して下記で詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に限定するのではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれる全ての変更、均等物乃至代替物を含むものと理解されなければならない。

10

【0047】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0048】

まず、本発明の一側面によれば、コア - シェル構造の乳化重合体粒子を含み、前記乳化重合体粒子は、下記関係式1を満たし、表面酸度値が0.15 ~ 2.0 mmol/gである、二次電池用バインダー組成物が提供される。

[関係式1]

$AC - Core < AC - Shell$

【0049】

前記関係式で、AC - Coreは、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)であり、AC - Shellは、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量(wt%)である。

20

【0050】

本発明の発明者らは、アクリレート系単量体などを乳化重合して製造する乳化重合体粒子(ラテックス粒子)のエマルジョンを含む二次電池用バインダー組成物において、ラテックス粒子をコア - シェル構造で製造する一方で、コアおよびシェルのそれぞれの製造過程で不飽和カルボン酸系単量体の使用量を調節して、前述した関係式1を満たすようにする場合、バインダーの接着力が大きく向上して電極活物質間または電極活物質と集電体との間に脱離を防止し、安定した結着を実現することができるという点を発見して、本発明を完成するに至った。

30

【0051】

本発明の一実施形態による二次電池用バインダー組成物は、特定の単量体の乳化重合体粒子、つまり、ラテックス粒子を含み、各単量体は、各ラテックス粒子内で単量体由来する繰り返し単位の形態で存在することができる。

【0052】

単量体

まず、前記ラテックス粒子は、前述のようにコア - シェル構造からなることができ、このようなラテックス粒子は、コア形成のための第1重合段階およびシェル形成のための第2重合段階を別途に経て製造され得る。この時、前記コアおよびシェルは、後述する粒子安定性および電池バインダーとしての特性を考慮すると、互いに異なる成分で構成されることが好ましい。

40

【0053】

コア

前記ラテックス粒子のコアを製造するための第1乳化重合には、共役ジエン系単量体を使用され、そのために、前記ラテックス粒子のコアは、共役ジエン系単量体由来する繰り返し単位を含む。

【0054】

このような共役ジエン系単量体がラテックス粒子の成分として含まれる場合、これによ

50

って製造されるバインダーは、高温で電解液スウェリング現象が抑制され、ゴム成分による弾力性を有するようになることで、電極の厚さを減らすことができ、ガス発生現象を減少させることができるだけでなく、電極活物質と集電体との間の結着力が維持できるように接着力も向上させる役割を果たすことができる。

【0055】

前記共役ジエン系単量体の代表的な例としては、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレンおよびピペリレンからなる群より選択された1種以上であり得、好ましくは1,3-ブタジエンであり得る。

【0056】

そして、前記ラテックス粒子のコアを製造するための第1乳化重合には、芳香族ビニル系単量体をさらに使用することができ、そのために、前記ラテックス粒子は、芳香族ビニル系単量体由来する繰り返し単位をさらに含むことができる。

10

【0057】

前記芳香族ビニル系単量体は、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、クロロスチレン、ビニル安息香酸、ビニル安息香酸メチル、ビニルナフタレン、クロロメチルスチレン、ヒドロキシメチルスチレンおよびジビニルベンゼンからなる群より選択された1種以上の単量体であり得、好ましくは、スチレンであり得る。

【0058】

この時、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記芳香族ビニル系単量体由来繰り返し単位を約50~約100重量部で含むことができ、その下限は約50重量部以上、または約60重量部以上、または約65重量部以上であり得、その上限は約100重量部以下、または約90重量部以下、または約80重量部以下であり得る。

20

【0059】

そして、前記ラテックス粒子のコアを製造するための第1乳化重合には、アルキル(メタ)アクリレート系単量体をさらに使用することができ、そのために、前記ラテックス粒子のコアは、アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来する繰り返し単位をさらに含むことができる。

【0060】

アルキル(メタ)アクリレート系単量体を使用される場合、製造された電極で相対的にスウェリング度が高い特徴があるため、電極の抵抗を減少させることができ、イオンの伝導度を増加させることができる。

30

【0061】

前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体は、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、*n*-アミルアクリレート、イソアミルアクリレート、*n*-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、*n*-アミルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、*n*-ヘキシルメタクリレート、*n*-エチルヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルアクリレート、セチルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタクリレート、セチルメタクリレート、およびステアリルメタクリレートからなる群より選択された1種以上を含むことができる。

40

【0062】

そして、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰り返し単位を約5~約50重量部で含むことができ、その下限は約5重量部以上、または約10重量部以上、または約15重量部以上であり得、その上限は約50重量部以下、または約40重量部以下、または約30重量部以下であり得る。

50

【 0 0 6 3 】

そして、前記ラテックス粒子のコアを製造するための第1乳化重合には、不飽和カルボン酸系単量体をさらに使用することができ、そのために、前記ラテックス粒子のコアは、不飽和カルボン酸系単量体に由来する繰り返し単位をさらに含むことができる。

【 0 0 6 4 】

前記不飽和カルボン酸系単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、グルタル酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、およびナジック酸からなる群より選択された1種以上を含むことができる。

【 0 0 6 5 】

そして、前記乳化重合体粒子のコアは、前記共役ジエン系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位を約1～約20重量部で含むことができ、その下限は約1重量部以上、または約5重量部以上、または約8重量部以上であり得、その上限は約20重量部以下、または約15重量部以下、または約12重量部以下であり得る。

10

【 0 0 6 6 】

前記不飽和カルボン酸系単量体が過度に多く使用される場合、重合過程で凝集物発生が増加する問題点が発生することがあり、前記不飽和カルボン酸系単量体が過度に少なく使用される場合、後で製造されるバインダーの電解液含浸性が高まる問題点が発生することがある。

【 0 0 6 7 】

それ以外にも前記ラテックス粒子を製造するための乳化重合には、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート系単量体をさらに使用することもでき、そのために、前記ラテックス粒子はこのような単量体に由来する繰り返し単位を含むことができる。

20

【 0 0 6 8 】

シェル

前記ラテックス粒子のシェルを製造するための第2乳化重合には、アルキル(メタ)アクリレート系単量体を使用され、そのために、前記ラテックス粒子のシェルは、アルキル(メタ)アクリレート系単量体に由来する繰り返し単位を含む。

【 0 0 6 9 】

アルキル(メタ)アクリレート系単量体に対する具体的な内容は前述したとおりである。

30

【 0 0 7 0 】

そして、前記ラテックス粒子のシェルを製造するための第2乳化重合には、不飽和カルボン酸系単量体をさらに使用することができ、そのために、前記ラテックス粒子のシェルは、不飽和カルボン酸系単量体に由来する繰り返し単位をさらに含むことができる。

【 0 0 7 1 】

不飽和カルボン酸系単量体に対する具体的な内容は前述したとおりである。

【 0 0 7 2 】

そして、前記乳化重合体粒子のシェルは、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位を約5～約100重量部で含むことができ、その下限は約5重量部以上、または約10重量部以上、または約12重量部以上であり得、その上限は約100重量部以下、または約80重量部以下、または約70重量部以下であり得る。

40

【 0 0 7 3 】

前記不飽和カルボン酸系単量体が過度に多く使用される場合、重合過程で凝集物発生が増加する問題点が発生することがあり、前記不飽和カルボン酸系単量体が過度に少なく使用される場合、後で製造されるバインダーの電解液含浸性が高まる問題点が発生することがある。

【 0 0 7 4 】

そして、前記ラテックス粒子のシェルを製造するための第2乳化重合には、芳香族ビニル系単量体をさらに使用することができ、そのために、前記ラテックス粒子のシェルは、

50

芳香族ビニル系単量体に由来する繰り返し単位をさらに含むことができる。

【0075】

芳香族ビニル系単量体に対する具体的な内容は前述したとおりである。

【0076】

この時、前記乳化重合体粒子のシェルは、前記アルキル(メタ)アクリレート系単量体由来繰り返し単位100重量部に対して、前記芳香族ビニル系単量体由来繰り返し単位を約5~約70重量部で含むことができ、その下限は約5重量部以上、または約10重量部以上、または約15重量部以上であり得、その上限は約70重量部以下、または約50重量部以下、または約40重量部以下であり得る。

【0077】

それ以外にも前記ラテックス粒子のシェルを製造するための第2乳化重合には、架橋剤をさらに使用することができる。そのために、前記乳化重合体粒子のシェルは、架橋剤により形成された架橋結合を含むことができる。

【0078】

このような架橋剤は、分子内にアクリロイルグループおよびエチレン性不飽和結合を両方含む化合物であり得、より具体的にアリル(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0079】

このような架橋剤が使用されることによって製造されるラテックス粒子のシェルにおいて、粒子の安定性がより高くなり得る。

【0080】

前記架橋剤が使用される場合、シェルに含まれる単量体成分総100重量部に対して、約0.01~約5重量部、または約0.05~約1重量部で使用され得る。

【0081】

乳化重合

このようなラテックス粒子は、一般的に知られた乳化重合方法で製造され得、前述のように、コア-シェル形態で製造される。ラテックス粒子をコア-シェル形態に製造するために、前記乳化重合は、コアを形成するための第1乳化重合および前記コアの表面を囲んだシェルを形成するための第2乳化重合により、少なくとも2回にわたって行われ得る。

【0082】

この時、第1および第2それぞれの乳化重合において、重合温度および重合時間は場合によって適切に決定することができる。例えば、重合温度は約50~約200、あるいは約50~約100であり得、重合時間は約0.5時間~約20時間、あるいは約1~約10時間であり得る。

【0083】

前記乳化重合時に使用可能な重合開始剤としては、無機または有機過酸化物を使用することができる。例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどを含む水溶性開始剤と、クメンヒドロペルオキシド、ベンゾイルペルオキシドなどを含む油溶性開始剤を使用することができる。

【0084】

また、前記重合開始剤と共に過酸化物の反応開始を促進させるために活性化剤をさらに含むことができ、このような活性化剤としては、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート、ナトリウムエチレンジアミンテトラアセテート、硫酸第一鉄、およびデキストロースからなる群より選択された1種以上を使用することができる。

【0085】

乳化重合で使用される乳化剤としては、陰イオン系乳化剤、陽イオン系乳化剤、および非イオン系乳化剤からなる群より選択された1種以上の乳化剤が挙げられる。

【0086】

このような乳化剤は、親水性(hydrophilic)基と疎水性(hydrophobic)基を同時に有している物質であり、乳化重合過程で、ミセル(micelle)構造を形成し、ミセル構造内部で各単量体の重合が起こり得るようにする。

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

乳化重合に一般的に使用される乳化剤は、陰イオン系乳化剤、陽イオン系乳化剤、および非イオン系乳化剤などに区分され得るが、乳化重合での重合安定性の側面から2種以上を互いに混合して使用されたりもする。

【 0 0 8 8 】

具体的に、前記陰イオン系乳化剤の場合、ナトリウムドデシルジフェニルエーテルジスルホネート、ナトリウムポリオキシエチレンアルキルエーテルスルフェート、ナトリウムラウリルスルフェート、ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、ジオクチルナトリウムスルホサクシネートなどが挙げられる。

【 0 0 8 9 】

そして、前記非イオン系乳化剤は、ポリエチレンオキシドアルキルアリアルエーテル、ポリエチレンオキシドアルキルアミン、ポリエチレンオキシドアルキルエステルであり得るが、これらは単独あるいは2種以上混合して使用することができ、陰イオン系乳化剤と非イオン系乳化剤を混合して使用する場合より効果的であり得るが、本発明は必ずしもこのような乳化剤の種類に制限されるのではない。

【 0 0 9 0 】

そして、前記乳化剤は、例えば、前記ラテックス粒子の製造に使用される単量体成分総100重量部に対して、約0.01～約10重量部、約0.05～約10重量部、または約0.05～約7重量部、または約0.1～約5重量部で使用することができる。

【 0 0 9 1 】

乳化剤が過度に多く使用される場合、ラテックス粒子の粒径が小さくなり、バインダーの接着力が低下する問題点が発生することがあり、乳化剤が過度に少なく使用される場合、乳化重合反応で重合の安定性が低下し、生成されるラテックス粒子の安定性も低下する問題点が発生することがある。

【 0 0 9 2 】

一方、前述のように、本発明の一側面による二次電池用バインダー組成物に含まれるラテックス粒子は、コア-シェル構造であり、次の関係式1を満たす。

[関係式 1]

$$A C - C o r e < A C - S h e l l$$

【 0 0 9 3 】

前記関係式で、A C - C o r e は、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) であり、A C - S h e l l は、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) である。

【 0 0 9 4 】

つまり、本発明の一側面による二次電池用バインダー組成物に含まれるラテックス粒子は、コアおよびシェルのそれぞれで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の含有量が互いに異なり、シェルでの不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) 、つまり、シェルに含まれている全体の単量体由来繰り返し単位に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率が、コアでの不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) 、つまり、コアに含まれている全体の単量体由来繰り返し単位に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率より大きい特徴がある。

【 0 0 9 5 】

より具体的に、前記二次電池用バインダー組成物は、下記関係式2を満たすものであり得る。

[関係式 2]

$$2 \times A C - C o r e < A C - S h e l l$$

【 0 0 9 6 】

前記関係式で、A C - C o r e は、前記乳化重合体粒子のコアで不飽和カルボン酸系単

10

20

30

40

50

量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) であり、A C - S h e l l は、前記乳化重合体粒子のシェルで不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) である。

【 0 0 9 7 】

つまり、本発明の一実施例による二次電池用バインダー組成物に含まれるラテックス粒子は、シェルでの不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) 、つまり、シェルに含まれている全体の単量体由来繰り返し単位に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率が、コアでの不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (w t %) 、つまり、コアに含まれている全体の単量体由来繰り返し単位に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率より 2 倍以上大きい特徴がある。

10

【 0 0 9 8 】

不飽和カルボン酸系単量体は、カルボキシルグループの存在により極性が高い特徴がある。このような不飽和カルボン酸系単量体がバインダー成分として使用される場合、製造されるバインダーの表面で電極と電解液の結合を防止することで、電極膨張を抑制する効果を実現することができる。

【 0 0 9 9 】

しかし、このような極性単量体を高含有量にして乳化重合を進行する場合、各単量体間の重合速度の差により凝集物の発生が増加するようになり、これに伴う重合反応制御が難しくなる問題点がある。

20

【 0 1 0 0 】

しかし、本発明の一実施例による場合、二回の重合によりコア - シェル形態を製造し、第 1 重合では相対的に少量の不飽和カルボン酸系単量体を使用し、ラテックス粒子のコアを安定的に形成する一方で、第 2 重合では相対的に多量の不飽和カルボン酸系単量体を使用することで、粒子表面のカルボキシル基の比率を増加させて、前述した有利な効果を実現することができる。

【 0 1 0 1 】

したがって、このようなコア - シェル構造のラテックス粒子を製造するためには、第 1 および第 2 乳化重合時に、各単量体の使用量を調節する必要がある。

【 0 1 0 2 】

例えば、前記第 1 乳化重合で使用される単量体全体、つまり、共役ジエン系単量体、アルキル (メタ) アクリレート系単量体、芳香族ビニル系単量体、および不飽和カルボン酸系単量体の使用量は、特別な事情がない限り、それぞれラテックス粒子コアの繰り返し単位の含有量にそのまま反映されるため、ラテックス粒子のコアで各繰り返し単位の相対的含有量は各単量体の相対的使用量を通じて調節することができる。

30

【 0 1 0 3 】

具体的に、i) コアを作るための第 1 乳化重合で使用される単量体全体、つまり、共役ジエン系単量体、アルキル (メタ) アクリレート系単量体、芳香族ビニル系単量体、および不飽和カルボン酸系単量体のうちの不飽和カルボン酸系単量体の相対的な使用量 (w t %) よりも、i i) シェルを作るための第 2 乳化重合で使用される単量体全体、つまり、アルキル (メタ) アクリレート系単量体、芳香族ビニル系単量体、および不飽和カルボン酸系単量体のうちの不飽和カルボン酸系単量体の相対的な使用量 (w t %) がより多くなるように調節することができる。

40

【 0 1 0 4 】

より好ましくは、i) コアを作るための第 1 乳化重合で使用される単量体全体、つまり、共役ジエン系単量体、アルキル (メタ) アクリレート系単量体、芳香族ビニル系単量体、および不飽和カルボン酸系単量体のうちの不飽和カルボン酸系単量体の相対的な使用量 (w t %) よりも、i i) シェルを作るための第 2 乳化重合で使用される単量体全体、つまり、アルキル (メタ) アクリレート系単量体、芳香族ビニル系単量体、および不飽和カルボン酸系単量体のうちの不飽和カルボン酸系単量体の相対的な使用量 (w t %) が 2 倍

50

以上より大きくなるように調節することが好ましい。

【0105】

そして、前記ラテックス粒子でコア：シェルの重量比は、約8：2～約6：4の比率で形成され得る。

【0106】

そして、前記ラテックス粒子の平均粒径 (Intensity average particle size、Di) は、約50～約200nmであり得る。

【0107】

前記のような単量体の使用量調節により、前記乳化重合体粒子内、つまり、乳化重合体粒子のコアおよびシェル全体中、前記不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量 (wt%) は約1～約20wt%、または約1wt%以上、または約3wt%以上、または約5wt%以上、または約9wt%以上であり得、約20wt%以下、または約17wt%以下、または約15wt%以下であり得る。

10

【0108】

発明の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子全体重量に対する、前記乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量比率が約2wt%以上であり得、好ましくは約2.5wt%以上、または約3wt%以上であり得、約20wt%以下、または約17wt%以下、または約15wt%以下であり得る。

【0109】

乳化重合体粒子全体重量に対して、前記乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量比率は、直接電気伝導滴定法 (direct conductometric titration) を利用して、塩基水溶液で滴加しながら電気伝導度値の変化を測定して、ラテックス粒子の表面に分布するカルボキシルグループのモル数を算出し、これから、ラテックス粒子の表面に分布する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量を算出した後、これをコアおよびシェルを含むラテックス粒子全体重量に対する%比率 (wt%) で計算して導き出すことができる。

20

【0110】

前記のような比率は、実際に乳化重合体粒子の表面に位置する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率を示すものであるところ、乳化重合体粒子のコア重合、あるいはシェル重合に使用された不飽和カルボン酸系単量体の使用比率とは変わり得、実際にラテックス粒子の表面特性を変化させることができる、表面不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率を示すことができるという点で意味がある。

30

【0111】

具体的に、コアシェル構造でない乳化重合体粒子の場合、乳化重合過程で極性が高い酸系の単量体が、重合体と水などの重合溶液の界面に集中されることがある。したがって、実際に乳化重合に投入した不飽和カルボン酸系単量体の使用量を考慮した時、これから予想されることよりさらに高い比率で不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位が乳化重合体の表面に位置するようになり、本願発明のようなコアシェル乳化重合体粒子とは異なる値を有するようになる。

【0112】

乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量比率が過度に高い場合、凝集物が発生することがあり、電解液含浸性が高まる問題点が発生することがあり、乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量比率が過度に低い場合、乳化重合体粒子の安定性が低下して電解液内で粒子が崩壊するなどの問題点が発生することがある。

40

【0113】

発明の一実施例によれば、前記乳化重合体粒子は、コアおよびシェルを含む総重量に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の相対含有量は、約5wt%以上であり得、好ましくは約6wt%以上、または約20wt%以下、または約15wt%以下であり得る。

50

【0114】

全体の不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の含有量が過度に少ないか、過度に多い場合、電解液に対する含浸性が高まり、電解液内で粒子の形態が維持されない問題点が発生することがある。

【0115】

そして、前記乳化重合体粒子は、表面酸度値が約0.15～約2.0 mmol/g、または約0.15 mmol/g以上、または約0.2 mmol/g以上、または約0.3 mmol/g以上、または約2.0 mmol/g以下、または約1.5 mmol/g以下であり得る。

【0116】

表面酸度値が過度に低いか、過度に高い場合、電解液に対する含浸性が高まる問題点が発生することがある。

【0117】

そして、前記二次電池用バインダー組成物は、電解液含浸性が約200%以下であり得る。ここで電解液含浸性は、前記バインダー組成物を乾燥フィルム形態に製造した後、これを約25で約48時間電解液に含浸した時、前記乾燥フィルムの体積増加量を意味する。この時、電解液は、アルキレンカーボネート系電解液であり得、より具体的には、エチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/プロピルプロピオネート(EC / PC / PP の混合体積比 = 3 / 1 / 6) 混合の電解液であり得る。

【0118】

前記電解液含浸性は、具体的にその下限は約1%以上、あるいは約10%以上、あるいは約30%以上であり、その上限は約200%以下、あるいは約170%以下、あるいは約150%以下、あるいは約100%以下、あるいは約70%以下で、相対的に低い電解液含浸性を示すことができる。

【0119】

溶媒

発明の一実施例によれば、前記二次電池用バインダー組成物は、前述した乳化重合体粒子、つまり、ラテックス粒子以外に溶媒をさらに含むこともできる。

【0120】

溶媒、または分散媒として使用される物質は、特に制限されないが、例えば、水；メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、ペンタノール、イソペンタノール、ヘキサノールなどのアルコール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ*n*-アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、メチルプロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルブチルエーテル、エチルイソアミルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類； γ -ブチロラクトン、 ϵ -ブチロラクトンなどのラクトン類； γ -ラクタムなどのラクタム類；シクロペンタン、シクロヘキサン、シクロヘプタンなどの環状脂肪族類；ベンゼン、トルエン、*o*-キシレン、*m*-キシレン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、プロピルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ブチルベンゼン、などの芳香族炭化水素類；ヘプタン、オクタン、ノナン、デカンなどの脂肪族炭化水素類；ジメチルホルムアミド、*N*-メチルピロリドンなどの鎖状および環状のアミド類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸プロピル、乳酸ブチル、安息香酸メチルなどのエステル類；などが挙げられるが、これらの中でも沸点80以上、好ましくは85以上の分散媒を使用することが工程上好ましい。

【0121】

この時、前記溶媒は、ラテックス粒子の安定性および粘度調節の側面から、前記ラテックス粒子100重量部に対して、約50～約1,000重量部、好ましくは約100～約300重量部で使用することができ、例えば、バインダー組成物総量を基準にした時、全固形分含有量(total solid content、TSC)が約5～約70重量%

10

20

30

40

50

に調節されるように使用することができる。

【0122】

溶媒が過度に少なく使用される場合、ラテックス粒子の安定性が低下する問題点が発生することがあり、溶媒が過度に多く使用される場合、粘度が低下して、コーティング性が弱くなることがあり、そのために電池の諸般性能が低下する問題点が発生することがある。

【0123】

電極合剤および電極

一方、本発明の他の一側面によれば、前述した二次電池用バインダー組成物および電極活物質を含む、二次電池電極合剤が提供される。

【0124】

そして、本発明のまた他の一側面によれば、このような二次電池電極合剤を含む電極合剤層；および電極集電体を含む、二次電池電極が提供される。

【0125】

前述したバインダーを除き、本発明の電極合剤および電極に使用される電極活物質、電極集電体などは、それぞれ、一般的に知られた構成要素を含むことができる。

【0126】

例えば、前記電極合剤は、負極の製造に使用することができる。つまり、前記電極合剤は、負極合剤であり得、前記電極活物質は、負極活物質であり得る。

【0127】

ここで、前記バインダーは、前記負極合剤全重量（100重量%）中、1重量%～10重量%、具体的に1重量%～5重量%で含まれ得る。これを満たす時、前記負極活物質の含有量を相対的に高めることができ、電極の放電容量をより向上させることができる。

【0128】

一方、前記バインダーは、結着力、機械的物性などにおいて優れた特性を有するため、前記負極合剤の負極活物質として黒鉛系負極活物質が使用される場合はもちろん、それより高容量である負極活物質が使用されても、負極活物質と負極活物質との間、負極活物質と負極集電体との間などの結着力を維持することができ、それ自体の機械的物性により負極活物質の膨張を抑制することができる。

【0129】

このように前記バインダーは、黒鉛系負極活物質だけでなく、それより高容量である負極活物質と共に適用されるに適したものであるため、本発明の一実施形態では前記負極活物質の種類を特に制限しない。

【0130】

具体的に、前記負極活物質としては、例えば、天然黒鉛、人造黒鉛、炭素繊維、難黒鉛化性炭素などの炭素および黒鉛材料；リチウムと合金が可能なAl、Si、Sn、Ag、Bi、Mg、Zn、In、Ge、Pb、Pd、Pt、Tiなどの金属およびこのような元素を含む化合物；金属およびその化合物と炭素および黒鉛材料の複合物；リチウム含有窒化物；チタン酸化物；リチウムチタン酸化物などが挙げられるが、これらだけに限定されるのではない。その中でも炭素系活物質、ケイ素系活物質、スズ系活物質、またはケイ素-炭素系活物質がより好ましく、これらは単独または2種以上の組み合わせで使用することもできる。

【0131】

ここで、前記炭素系活物質は、先に例示した、天然黒鉛、人造黒鉛、キッシュ黒鉛、熱分解炭素、メソフェーズピッチ、メソフェーズピッチ系炭素繊維、炭素微小球体、石油または石炭系コークス、軟化炭素、および硬化炭素からなる群より選択された1種以上の物質である。そして、前記ケイ素系活物質は、Siを含む化合物、つまり、Si、Si-C複合体、 SiO_x （ $0 < x < 2$ ）、前記Si-Q合金、これらの混合物、またはこれらの中の少なくとも一つと SiO_2 の混合物を含むことができる。

【0132】

負極集電体は、一般的に3～500μmの厚さに作られる。このような負極集電体は、

10

20

30

40

50

当該電池に化学的变化を誘発しないが導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、銅、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したもの、アルミニウム-カドミウム合金などを使用することができる。また、正極集電体と同様に、表面に微細な凹凸を形成して負極活物質の結合力を強化させることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態に使用することができる。

【0133】

前記負極は、負極集電体上に負極活物質、および前記バインダーを含む電極合剤を塗布した後に乾燥および圧延して製造され、必要に応じて、導電材、充填材などをさらに添加して製造され得る。

10

【0134】

前記導電材は、当該電池に化学的变化を誘発しないが導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、チャンネルブラック、ファーンズブラック、ランプブラック、サマーブラックなどのカーボンブラック；炭素ナノチューブ、炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維；フッ化カーボン、アルミニウム、ニッケル粉末などの金属粉末；酸化亜鉛、チタン酸カリウムなどの導電性ウイスキー；酸化チタンなどの導電性金属酸化物；ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などを使用することができる。

【0135】

前記充填材は、負極の膨張を抑制する成分であり、選択的に使用され、当該電池に化学的变化を誘発しないが繊維状材料であれば特に制限されず、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのオレフィン系重合体；ガラス繊維、炭素繊維などの繊維状物質を使用することができる。

20

【0136】

一方、前記電極合剤は、負極用に制限されず、正極の製造に使用されることもできる。つまり、前記電極合剤は、正極合剤であり得、前記電極活物質は、正極活物質であり得る。

【0137】

前記正極活物質は、リチウムコバルト酸化物 (LiCoO_2)、リチウムニッケル酸化物 (LiNiO_2) などの層状化合物や1またはそれ以上の遷移金属で置換された化合物；化学式 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (ここで、 x は $0 \sim 0.33$ である)、 LiMnO_3 、 LiMn_2O_3 、 LiMnO_2 などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (Li_2CuO_2)； LiV_3O_8 、 LiFe_3O_4 、 V_2O_5 、 $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ などのバナジウム酸化物；化学式 $\text{Li}_{1+a}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4 - b\text{A}_b$ (ここで、 M は Mn 、 Ni 、 Co 、 Cu 、 Sc 、 Ti 、 Cr 、 V および Zn からなる群より選択されたいずれか一つ以上であり、 A は S 、 Se 、 F 、 Cl および I からなる群より選択されたいずれか一つ以上であり、 $-0.5 < a < 0.5$ 、 $0 < x < 0.5$ 、 $0 < b < 0.1$ である) で表現されるリチウムリン酸鉄系；化学式 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Mn 、 Al 、 CuFe 、 Mg 、 B または Ga であり、 $x = 0.01 \sim 0.3$ である) で表現される Ni サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (ここで、 $M = \text{Co}$ 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn または Ta であり、 $x = 0.01 \sim 0.1$ である)、 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (ここで、 $M = \text{Fe}$ 、 Co 、 Ni 、 Cu または Zn である) で表現されるリチウムマンガン複合酸化物または $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ で表現されるスピネル構造のリチウムマンガン複合酸化物；化学式 $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (ここで、 $0 < p < 1$ 、 $0 < q < 1$ 、 $0 < r1 < 1$ 、 $p + q + r1 = 1$) で表現されるリチウム-ニッケル-マンガン-コバルト系酸化物、または $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (ここで、 $0 < p1 < 2$ 、 $0 < q1 < 2$ 、 $0 < r2 < 2$ 、 $p1 + q1 + r2 = 2$ など) で表現されるリチウム-ニッケル-マンガンコバルト系酸化物、または $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (ここで、 M は Al 、 Fe 、 V 、 Cr 、 Ti 、 Ta 、 Mg および Mo からなる群より選択され、 $p2$ 、 $q2$ 、 $r3$ および $s2$ は、それぞれ独立的な元素の原子分率であって、 $0 < p2 < 1$ 、 $0 < q2 < 1$ 、 $0 < r3 < 1$ 、 $0 < s2 < 1$ 、 $p2 + q2 + r3 + s2 = 1$ である)

30

40

50

で表現されるリチウム - ニッケル - コバルト - 遷移金属 (M) 酸化物などが挙げられるが、これらだけに限定されるのではない。

【 0 1 3 8 】

前記正極集電体は、一般的に 3 ~ 5 0 0 μ m の厚さに作る。このような正極集電体は、当該電池に化学的变化を誘発しないが高い導電性を有するものであれば特に制限されず、例えば、ステンレススチール、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、またはアルミニウムやステンレススチールの表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理したものなどを使用することができる。集電体は、その表面に微細な凹凸を形成して正極活物質の接着力を高めることもでき、フィルム、シート、ホイル、ネット、多孔質体、発泡体、不織布体など多様な形態が可能である。

10

【 0 1 3 9 】

前記負極および前記正極のうち、前述したバインダーが使用されない電極には、一般的に知られたバインダーを使用することができる。その代表的な例として、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ポリ塩化ビニル、カルボキシ化ポリ塩化ビニル、ポリビニルフルオライド、エチレンオキシドを含むポリマー、ポリビニルピロリドン、ポリウレタン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、ポリエチレン、ポリプロピレン、スチレン - ブタジエンラバー、アクリル化スチレン - ブタジエンラバー、エポキシ樹脂、ナイロンなどを使用することができるが、これに限定されない。

【 0 1 4 0 】

前記負極と前記正極は、それぞれ活物質およびバインダー、場合によっては導電材、充填材などを溶媒中で混合してスラリー状の電極合剤として製造し、この電極合剤をそれぞれの電極集電体に塗布して製造され得る。このような電極製造方法は、当該分野に広く知られた内容であるため、本明細書で詳細な説明は省略する。

20

【 0 1 4 1 】

電池

一方、本発明の他の一側面によれば、前記二次電池電極を含む、二次電池が提供される。このような電池は、具体的に、正極；電解質；および負極を含む形態であり得る。

【 0 1 4 2 】

前記二次電池は、リチウム二次電池に実現され得る。

30

【 0 1 4 3 】

前記リチウム二次電池は、正極、分離膜、および負極を含む電極組立体に非水系電解質を含浸させて製造することができる。

【 0 1 4 4 】

前記正極および前記負極は、前述したとおりである。

【 0 1 4 5 】

具体的に、前記負極は、炭素質物質およびケイ素化合物からなる群より選択された 1 種以上の負極活物質を含むことができる。

【 0 1 4 6 】

前記分離膜の場合、負極と正極を分離し、リチウムイオンの移動通路を提供するものであり、リチウム電池で通常使用されるものであれば全て使用可能である。つまり、電解質のイオン移動に対して低抵抗でありながら、電解液含湿能力に優れたものを使用することができる。例えば、ガラス繊維、ポリエステル、テフロン (登録商標)、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリテトラフルオロエチレン (P T F E) またはこれらの調合物の中で選択されたものであり、不織布または織布形態でも関係ない。例えば、リチウムイオン電池にはポリエチレン、ポリプロピレンなどのようなポリオレフィン系高分子セパレータが主に使用され、耐熱性または機械的強度の確保のためにセラミック成分または高分子物質が含まれているコーティングされたセパレータを使用することもでき、選択的に単層または多層構造で使用することができる。

40

【 0 1 4 7 】

50

場合によって、前記分離膜上には電池の安全性を高めるために、ゲルポリマー電解質がコーティングされ得る。このようなゲルポリマーの代表的な例としては、ポリエチレンオキシド、ポリビニリデンフルオライド、ポリアクリロニトリルなどが挙げられる。

【0148】

ただし、前記非水電解質でなく、固体電解質が使用される場合には、固体電解質が分離膜を兼ねることもできる。

【0149】

前記非水電解質は、前記電解質は、非水性有機溶媒とリチウム塩を含む液体電解質であり得る。前記非水性有機溶媒は、電池の電気化学的反応に關与するイオンが移動できる媒質の役割を果たす。

10

【0150】

前記非水電解質としては、非水電解液、有機固体電解質、無機固体電解質などが使用される。

【0151】

前記非水電解液としては、例えば、N-メチル-2-ピロリジノン、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキセン、ジエチルエーテル、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、アセトニトリル、ニトロメタン、ギ酸メチル、酢酸メチル、リン酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、メチルスルホラン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エーテル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの非プロトン性有機溶媒を使用することができる。

20

【0152】

前記有機固体電解質としては、例えば、ポリエチレン誘導体、ポリエチレンオキシド誘導体、ポリプロピレンオキシド誘導体、リン酸エステルポリマー、ポリアジテーションリシン (agitation lysine)、ポリエステルスルフィド、ポリビニルアルコール、ポリフッ化ビニリデン、イオン性解離基を含む重合体などを使用することができる。

30

【0153】

前記無機固体電解質としては、例えば、 Li_3N 、 LiI 、 Li_5NI_2 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 LiSiO_4 、 $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 Li_2SiS_3 、 Li_4SiO_4 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ などのLiの窒化物、ハロゲン化物、硫酸塩などを使用することができる。

【0154】

前記リチウム塩は、前記非水系電解質に溶解しやすい物質であって、例えば、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiPF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiSCN 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、クロロポランリチウム、低級脂肪族カルボン酸リチウム、4フェニルホウ酸リチウムなどを使用することができる。

40

【0155】

また、電解液には、充放電特性、難燃性などの改善を目的で、例えば、ピリジン、トリエチルホスファート、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グリライム (glyme)、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノン、N,N-置換イミダゾリジン、エチレングリコールジアルキルエーテル、アンモニウム塩、ピロール、2-メトキシエタノール、三塩化アルミニウムなどが添加されることもできる。場合によっては、不燃性を付与するために

50

、四塩化炭素、三フッ化エチレンなどのハロゲン含有溶媒をさらに含ませることもでき、高温保存特性を向上させるために二酸化炭素ガスをさらに含ませることもでき、FEC（フルオロ-エチレンカーボネート：fluoro-ethylene carbonate）、PRS（プロペンスルトン：propene sulfone）、FPC（フルオロ-プロピレンカーボネート：fluoro-propylene carbonate）などをさらに含ませることができる。

【0156】

本発明によるリチウム二次電池は、小型デバイスの電源として使用される電池セルに使用することができるだけでなく、多数の電池セルを含む中大型電池モジュールに単位電池でも使用することができる。

10

【発明の効果】

【0157】

本発明の二次電池用バインダー組成物は、結着力、機械的物性などにおいて優れた特性を有しながらも、反復的な充放電サイクルにも電極の構造的安定性を維持することができるため、二次電池の性能を向上させることができる。

【発明を実施するための形態】

【0158】

以下、発明の具体的な実施例を通じて、発明の作用および効果をより詳細に説明する。ただし、このような実施例は、発明の例示に提示されたものに過ぎず、これによって発明の権利範囲が決められるのではない。

20

【0159】

<実施例1>

凝集物含有量の測定

下記の実施例および比較例で得られたバインダーに対して、凝集物含有量を次のような方法で測定した。

【0160】

下記の実施例および比較例で得られたバインダー100gに水300gを入れ、ミキサー（Eurostar40、IKA社製）を利用してヘッド（head）がバインダーに浸るように固定した後、150rpmで約10分間せん断（shear）を加え、その後、これを取り出して200メッシュ（mesh）篩で濾過し、篩に残された凝集物（Coagulum）の量を測定した。

30

【0161】

測定された凝集物の含有量を測定対象バインダー重量に対するppm単位で算出した。

【0162】

一般的に、中和前凝集物の含有量が1000ppm未満である場合、中和後凝集物の含有量が100ppm未満である場合、良好であると評価する。

【0163】

電解液含浸性の測定

下記の実施例および比較例で得られたバインダーに対して、電解液含浸性を次のような方法で測定した。

40

【0164】

下記の実施例および比較例で得られたバインダー20gを取り、異形処理された四角形モールドの表面に塗布し、これを25℃で24時間、および80℃で24時間順次に乾燥した後に剥離して、フィルム形態に製造した。これを横長が長い長方形の形態に試片を裁断して正確な横長を測定した。（Ma）

【0165】

前記長さ測定が完了したフィルムを約15gの電解液に25℃で48時間浸漬させた後、浸漬された試片の横長を測定した。（Mb）

【0166】

この時、電解液はエチレンカーボネート/プロピレンカーボネート/プロピルプロピオ

50

ネット（EC / PC / PPの混合体積比 = 3 / 1 / 6）を混合して製造した。

【0167】

電解液含浸性は、下記数式1を通じて計算した。

[数式1]

$$\text{電解液含浸性}(\%) = ((M_b / M_a)^3 - 1) \times 100$$

【0168】

粒子の粒径測定

下記の実施例および比較例で得られたバインダー0.02gを蒸留水20gに入れて希釈した後、粒径測定器（NICOMP 380、Entegris社製）を利用して平均粒径（Di）値を測定した。（Intensity average particle size, Di）

10

【0169】

コア-シェル構造の乳化重合体粒子の製造

実施例1：

製造例1：第1重合（コア形成）

コア形成のための単量体としては、1,3-ブタジエン50g、スチレン35g、メチルメタクリレート10g、アクリル酸とイタコン酸を5：5に混合した混合物5gを使用した。

【0170】

溶媒として前記単量体成分総100重量部に対して約400重量部の水を使用した。

20

【0171】

窒素置換された重合反応器に、水、前記単量体、および乳化剤成分として単量体成分総100重量部に対して約3重量部のナトリウムラウリルスルフェートを投入し、約75まで昇温させた後、重合開始剤として、0.005モルの過硫酸カリウムを入れて乳化重合を開始した。

【0172】

温度を約75に維持しながら、約7時間重合反応を進行して、エマルジョン形態のバインダーを得た。

【0173】

製造例2：第2重合（シェル形成）

シェル形成のための追加の単量体としては、n-ブチルアクリレート74.9g、スチレン15g、メタクリル酸10g、アリルメタクリレート0.1gを使用し、前記製造例1で得られた乳化重合体粒子エマルジョン933.3g（固形分基準233.3g）を使用した。

30

【0174】

溶媒として約105gの水を使用した。

【0175】

窒素置換された重合反応器に、水、前記単量体、製造例1のラテックス粒子コア、および乳化剤成分として単量体成分総100重量部に対して約0.2重量部のナトリウムポリオキシエチレンラウリルエーテルスルフェートを投入し、温度を約80に維持しながら、重合開始剤として、単量体成分100重量部に対して0.33重量部の過硫酸アンモニウムを投入し、乳化重合を開始した。

40

【0176】

温度を約80に維持しながら、約5時間反応を進行して、コア-シェル構造の乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。（平均粒径：73nm；凝集物含有量：130ppm；電解液含浸性：167%；）

【0177】

水酸化ナトリウム水溶液を利用してpHを6に調節した。（中和後の凝集物含有量：10ppm）

【0178】

50

実施例 2 :

第 2 重合時、単量体として、n - ブチルアクリレート 69.9 g、メタクリル酸 30 g、アリルメタクリレート 0.1 g を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で進行して、コア - シェル構造の乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。

(平均粒径 : 78 nm ; 中和前の凝集物含有量 : 900 ppm ; 中和後の凝集物 40 ppm ; 電解液含浸性 95%)

【 0 1 7 9 】

実施例 3 :

第 2 重合時、単量体として、n - ブチルアクリレート 59.9 g、メタクリル酸 40 g、アリルメタクリレート 0.1 g を使用したことを除き、実施例 1 と同様な方法で進行して、コア - シェル構造の乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。

(平均粒径 : 101 nm ; 中和前の凝集物含有量 : 550 ppm ; 中和後の凝集物含有量 : 60 ppm ; 電解液含浸性 29%)

【 0 1 8 0 】

比較例 1 :

単量体としては、n - ブチルアクリレート 64.9 g、スチレン 25 g、メタクリル酸 10 g、アリルメタクリレート 0.1 g を使用した。

【 0 1 8 1 】

溶媒としては、約 90 g の水を使用した。

【 0 1 8 2 】

窒素置換された重合反応器に、水、前記単量体、および乳化剤成分として単量体成分総 100 重量部に対して約 0.8 重量部のナトリウムポリオキシエチレンラウリルエーテルスルフェート、約 0.4 重量部のナトリウムドデシルジフェニルエーテルジスルホネートを投入し、温度を約 80 に維持しながら、重合開始剤として、単量体成分 100 重量部に対して 0.85 重量部の過硫酸アンモニウムを投入し、乳化重合を開始した。

【 0 1 8 3 】

温度を約 80 に維持しながら、約 8 時間反応を進行して、アクリレート系乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。(平均粒径 : 123 nm ; 凝集物含有量 : 30 ppm、電解液含浸性 : 523%)

【 0 1 8 4 】

水酸化ナトリウム水溶液を利用して pH を 6 に調節した。(中和後の凝集物含有量 : 90 ppm)

【 0 1 8 5 】

比較例 2 :

単量体として、n - ブチルアクリレート 60 g、スチレン 20 g、メタクリル酸 20 g を使用したことを除き、比較例 1 と同様な方法で進行して、アクリレート系乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。

(平均粒径 : 118 nm ; 中和前の凝集物含有量 : 150 ppm ; 中和後の凝集物含有量 : 210 ppm ; 電解液含浸性 : 446%)

【 0 1 8 6 】

比較例 3 :

ポリアクリル酸高分子水溶液 (C) の製造

単量体としては、アクリル酸 100 g を使用した。

【 0 1 8 7 】

窒素置換された重合反応器に、水と前記単量体を投入し、温度を約 80 に維持しながら、重合開始剤として、単量体成分 100 重量部に対して 0.16 重量部の過硫酸アンモニウムを投入し、重合を開始した。

【 0 1 8 8 】

温度を約 80 に維持しながら、約 5 時間反応を進行して、水溶液形態のバインダー (C) を得た。

10

20

30

40

50

【0189】

前記得られたポリアクリル酸高分子水溶液（C）を水酸化ナトリウムを利用してpHを7に調節した。

（凝集物含有量：0 ppm；電解液含浸性：0%）

【0190】

比較例4：

製造例3：第1重合（コア形成）

コア形成のための単量体としては、1,3-ブタジエン51.5g、スチレン36.5g、メチルメタクリレート10g、アクリル酸とイタコン酸を5：5に混合した混合物2gを使用した。

10

【0191】

溶媒として前記単量体成分総100重量部に対して約400重量部の水を使用した。

【0192】

窒素置換された重合反応器に、水、前記単量体、および乳化剤成分として単量体成分総100重量部に対して約3重量部のナトリウムラウリルスルフェートを投入し、約75まで昇温させた後、重合開始剤として、0.005モルの過硫酸カリウムを入れて乳化重合を開始した。

【0193】

温度を約75に維持しながら、約7時間重合反応を進行して、エマルジョン形態のバインダーを得た。

20

【0194】

製造例4：第2重合（シェル形成）

シェル形成のための追加の単量体としては、n-ブチルアクリレート74.9g、スチレン21.4g、メタクリル酸4g、アシルメタクリレート0.1gを使用し、前記製造例3で得られた乳化重合体粒子エマルジョン933.3g（固形分基準233.33g）を使用した。

【0195】

溶媒として、約115gの水を使用した。

【0196】

窒素置換された重合反応器に、水、前記単量体、製造例3のラテックス粒子コア、および乳化剤成分として単量体成分総100重量部に対して約0.5重量部のナトリウムポリオキシエチレンラウリルエーテルスルフェートを投入し、温度を約75に維持しながら、重合開始剤として、単量体成分100重量部に対して0.35重量部の過硫酸カリウムを投入し、乳化重合を開始した。

30

【0197】

単量体および開始剤を全て投入した後、温度を約80に維持し、約5時間反応を進行して、コア-シェル構造の乳化重合体粒子を含むエマルジョン形態のバインダーを得た。（平均粒径：75nm；凝集物含有量：10ppm；電解液含浸性：測定不可）

【0198】

水酸化ナトリウム水溶液を利用してpHを6に調節した。（中和後の凝集物含有量：10ppm）

40

【0199】

負極合剤の製造

水を分散媒として全体固形分100g重量基準に、人造黒鉛81.2g、シリコンオキシド14.3g、アセチレンブラック1.0g、前記で製造したバインダー2.3g、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース1.2gを混合し、全固形分含有量が42重量%になるように負極用スラリーを製造した。

【0200】

負極の製造

コンマコーターを利用して、前記負極合剤を銅箔に約130μmの厚さに塗布し、80

50

のドライオープンで10分間乾燥した後、最終厚さが95 μmになるようにロールプレス(roll-press)した後、120の真空オープンで12時間乾燥して負極を得た。

【0201】

電極接着力のテスト

電極合剤と集電体間の接着力を測定するために、前記実施例および比較例で製造した電極それぞれの表面を切断してスライドガラスに固定した後、集電体を剥がしながら、180度剥離強度を測定した。

【0202】

各電極当たり3回測定した後、平均値を求めた。

10

【0203】

電極脱離量の測定

前記実施例、参考例、および比較例で製造した電極のそれぞれに対して、打抜機(31mm x 43mm)を利用して打抜した時、側面に脱離により生成された物質の有無を確認し、脱離が発生していない場合は良好、脱離が発生した場合は不良に評価した。

【0204】

表面酸度および、乳化重合体粒子の表面に存在する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の比率測定(直接電気伝導滴定、direct conductometric titration)

固形分1gを含むエマルジョン形態のバインダーに0.05Mの塩酸水溶液5mlを添加した。

20

【0205】

直接電気伝導滴定法(direct conductometric titration)を利用して、0.05M NaOH水溶液で滴加しながら電気伝導度値の変化を測定して、ラテックス粒子の表面に分布するカルボキシルグループのモル数がを算出し、これから、ラテックス粒子の表面に分布する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の重量を算出した後、これをコアおよびシェルを含むラテックス粒子全重量に対する%比率(wt%)で計算して示した。

【0206】

具体的な実験および計算原理は次の論文に整理されている。(Journal of Applied Polymer、volume 23、issue 3、February 1、1979、893-901)

30

【0207】

前記測定結果を下記表に整理した。

【0208】

【表1】

	ラテックス(バインダー)				フィルム 電解液含 侵性(%)	電極特性	
	表面酸度 値 (mmol/g)	全重量に対す る表面カルボキ シルグループの 含有量(wt%)	中和前 の凝集 物	中和後 の凝集 物		接着力 (gf/cm)	電極脱 離
実施例1	0.34	2.9	良好	良好	167	17	良好
実施例2	1.03	8.8	良好	良好	52	19	良好
実施例3	1.37	12	良好	良好	29	19	良好
比較例1	0.94	8.1	良好	良好	523	19	良好
比較例2	2.14	18	良好	不良	446	20	良好
比較例3	-	-	良好	良好	0	2	不良
比較例4	0.14	1.2	良好	良好	測定不可	19	良好

40

【0209】

50

前記表 1 をみると、実施例の場合、比較例より電解液含浸性が少ないことを明確に確認できる。そのために、前記実施例のバインダーを二次電池に適用する場合、反復する充放電過程で電極膨張を効果的に抑制できると考えられる。

【 0 2 1 0 】

実施例 2 ~ 3 は、比較例 2 に比べて粒子表面の酸含有量が相対的に高いにも関わらず、中和段階で凝集物の生成が少ないことを明確に確認でき、比較例 3 のように不飽和カルボン酸系単量体の比率が極端的に高まる場合、電解液含浸性はある程度改善されるが、接着力が低下し、コーティングされた電極の側面部に脱離現象が発生することを確認できる。

【 0 2 1 1 】

参考までに、前記比較例 4 は、表面酸度値が過度に低く、全体の粒子重量に対する不飽和カルボン酸系単量体由来繰り返し単位の含有量が過度に低いため、電解液含浸性の測定過程で粒子が良好な形態を維持することができずに崩壊し、測定が不可能であった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- ・ケム・リサーチ・パーク
(72)発明者 ジョン・マン・ソン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 スンジン・イ
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- (72)発明者 ソン・ヒ・ハン
大韓民国・テジョン・34122・ユソン-グ・ムンジ-ロ・188・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク
- 審査官 片山 真紀
- (56)参考文献 国際公開第2020/175025(WO, A1)
国際公開第2016/035286(WO, A1)
国際公開第2019/208419(WO, A1)
国際公開第2020/203371(WO, A1)
韓国公開特許第10-2017-53615(KR, A)
韓国公開特許第2016-110363(KR, A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
H01M4/00-4/62, 10/00-10/39