

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-537232

(P2019-537232A)

(43) 公表日 令和1年12月19日(2019.12.19)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
HO 1 M 4/62 (2006.01)		HO 1 M 4/62	Z	5 H O 5 O
HO 1 M 4/134 (2010.01)		HO 1 M 4/134		
HO 1 M 4/133 (2010.01)		HO 1 M 4/133		
HO 1 M 4/38 (2006.01)		HO 1 M 4/38	Z	
HO 1 M 4/36 (2006.01)		HO 1 M 4/36	E	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 23 頁) 最終頁に続く				

(21) 出願番号 特願2019-548849 (P2019-548849)
 (86) (22) 出願日 平成30年3月29日 (2018. 3. 29)
 (85) 翻訳文提出日 令和1年5月29日 (2019. 5. 29)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/003746
 (87) 国際公開番号 W02018/182343
 (87) 国際公開日 平成30年10月4日 (2018. 10. 4)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0042131
 (32) 優先日 平成29年3月31日 (2017. 3. 31)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0035834
 (32) 優先日 平成30年3月28日 (2018. 3. 28)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

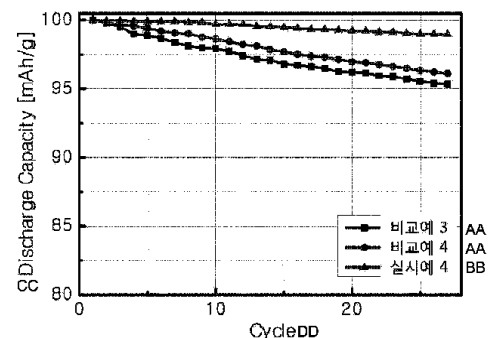
(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポグ, ヨイデロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ジ・ヒ・ユン
 大韓民国・テジョン・34122・ユソン
 -グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用バインダー組成物、それを含む二次電池用電極、およびリチウム二次電池

(57) 【要約】

本発明は、(イ)ビニル系単量体から誘導される単位、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位、および(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位からなる群から選択される1種以上の単位、および(ニ)水溶性重合体から誘導される単位を含む共重合体バインダーを含み、前記共重合体バインダーが0.02MPa以上の湿潤強度(wet modulus)を有する、二次電池用バインダー組成物、およびそれを含むリチウム二次電池用負極、並びにリチウム二次電池に関する。



AA ... Comparative example
 BB ... Example
 CC ... Discharge capacity [mAh/g]
 DD ... Cycle

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(イ) ビニル系単量体から誘導される単位、(ロ) 共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位、および(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位からなる群から選択される 1 種以上の単位、および(ニ) 水溶性重合体から誘導される単位を含む共重合体バインダーを含み、

前記共重合体バインダーが 0.02 MPa 以上の湿潤強度 (wet modulus) を有する、二次電池用バインダー組成物。

【請求項 2】

前記共重合体は、総重量 100 重量部を基準として、(イ) ビニル系単量体から誘導される単位 1 重量部～70 重量部、(ロ) 共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位 10 重量部～97 重量部、(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位 1 重量部～30 重量部、および(ニ) 水溶性重合体から誘導される単位 1 重量部～70 重量部を含む、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

10

【請求項 3】

前記共重合体は、総重量 100 重量部を基準として、(イ) ビニル系単量体から誘導される単位 30 重量部～60 重量部、(ロ) 共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位 15 重量部～30 重量部、(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位 4 重量部～8 重量部、および(ニ) 水溶性重合体から誘導される単位 2 重量部～50 重量部を含む、請求項 2 に記載の二次電池用バインダー組成物。

20

【請求項 4】

前記共重合体バインダーが粒子状であり、100 nm～1 μm の平均粒径 (D_{50}) を有する、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

【請求項 5】

前記ビニル系単量体は、スチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、およびジビニルベンゼンからなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

【請求項 6】

前記共役ジエン系単量体は、1,3-ブタジエン、イソプレン、クロロプレン、またはピペリレンであり、

30

前記共役ジエン系重合体は、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から選択される 2 種以上の単量体の重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、アクリレート-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン系重合体、およびこれらが部分的に水素化、エポキシ化、または臭化された重合体からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

【請求項 7】

前記水溶性重合体は、(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位、(メタ)アクリルアミド系単量体から誘導される単位、不飽和カルボン酸系単量体およびビニルアセテート単量体から誘導される単位からなる群から選択される 1 種以上の単位を含む、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

40

【請求項 8】

前記水溶性重合体は、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリアクリル酸 (PAA)、およびポリアクリルアミド (PAM) からなる群から選択される 1 種以上である、請求項 1 に記載の二次電池用バインダー組成物。

【請求項 9】

前記(メタ)アクリル酸エステル系単量体は、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

50

キシルアクリレート、2 - エチルヘキシルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、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、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、メタアクリルオキシエチルエチレン尿素、 β - カルボキシエチルアクリレート、脂肪族モノアクリレート、ジプロピレンジアクリレート、ジトリメチルプロパンテトラアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ラウリルアクリレート、セリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメタアクリレート、およびステアリルメタアクリレートからなる群から選択される1種以上である、請求項7に記載の二次電池用バインダー組成物。

10

【請求項10】

前記(メタ)アクリルアミド系単量体は、アクリルアミド、n - メチロールアクリルアミド、n - ブトキシメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、n - メチロールメタクリルアミド、n - ブトキシメチルメタクリルアミドからなる群から選択される1種以上である、請求項7に記載の二次電池用バインダー組成物。

【請求項11】

前記不飽和カルボン酸系単量体は、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸、アクリル酸、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から選択される1種以上である、請求項7に記載の二次電池用バインダー組成物。

20

【請求項12】

シリコン系負極活物質と、請求項1に記載の二次電池用バインダー組成物と、を含む、リチウム二次電池用負極。

【請求項13】

炭素系負極活物質をさらに含み、

前記シリコン系負極活物質を全負極活物質中に1重量% ~ 30重量%で含む、請求項12に記載のリチウム二次電池用負極。

30

【請求項14】

請求項12に記載のリチウム二次電池用負極を含むリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2017年3月31日付けの韓国特許出願第10 - 2017 - 0042131号および2018年3月28日付けの韓国特許出願第10 - 2018 - 0035834号に基づく優先権の利益を主張し、該当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、およびそれを含む二次電池用電極、並びにリチウム二次電池に関し、より詳細には、適当な湿潤強度を有するバインダー組成物、それを含む二次電池用電極、およびリチウム二次電池に関する。

40

【背景技術】

【0003】

モバイル機器に関する技術開発と需要の増加に伴い、エネルギー源としての二次電池の需要が急激に増加している。このような二次電池の中でも、高いエネルギー密度と作動電位を示し、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が商用化されて広く用いられている。

【0004】

50

リチウム二次電池の電極は、正極活物質または負極活物質とバインダー（binder）樹脂成分を混合し、溶媒に分散させてスラリー（slurry）を製造し、それを電極集電体の表面に塗布して乾燥した後、合剤層を形成させることで製作される。

【0005】

バインダーは、活物質と活物質との間、活物質と電極集電体との間の接着力または結着力を確保するために用いられるものであるが、電極集電体と活物質との間の接着力を向上させるためには、過量のバインダーが要求される。しかし、過量のバインダーは、電極の容量および伝導性を低下させるという問題がある。一方、不十分な接着力は、電極の乾燥、圧延（pressing）などの工程で電極剥離現象を誘発し、電極不良率を高める原因となる。また、接着力の低い電極は、外部衝撃によって剥離される恐れがあり、このよ

10

【0006】

特に、リチウム二次電池の充放電時には、リチウムとの反応による負極活物質の体積変化が生じ、継続的な充放電時に、負極活物質が集電体から脱離したり、活物質同士の接触界面の変化による抵抗の増加により、充放電サイクルが進むにつれて容量が急激に低下し、サイクル寿命が短くなるという問題を有している。また、放電容量を増大させるために、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用いる場合、リチウムとの反応により、シリコン、スズなどがさらに大きい体積変化を起こすため、このような問題がさらに顕著となる。

20

【0007】

したがって、より優れた接着力を提供し、電極の剥離、活物質の集電体からの脱離、または活物質同士の接触界面の変化による電気化学的性能低下の問題を解決することで、性能が向上した二次電池を提供することができるバインダー、およびそれを用いて製造された二次電池用電極の開発が求められつつある。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明が解決しようとする課題は、より優れた接着力を提供し、且つ電解液への含浸後にも高い機械的物性を維持することで、電池の寿命性能を向上させ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ある。

30

【0009】

本発明が解決しようとする他の課題は、前記二次電池用バインダー組成物を含む二次電池用電極を提供することにある。

【0010】

本発明が解決しようとするさらに他の課題は、前記二次電池用電極を含むリチウム二次電池を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

本発明は、上記の課題を解決するために、（イ）ビニル系単量体から誘導される単位、（ロ）共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位、および（ハ）（メタ）アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位からなる群から選択される1種以上の単位、および（ニ）水溶性重合体から誘導される単位を含む共重合体バインダーを含み、前記共重合体バインダーが0.02MPa以上の湿潤強度（wet modulus）を有する、二次電池用バインダー組成物を提供する。

40

【0012】

本発明は、上記の他の課題を解決するために、シリコン系負極活物質と、前記二次電池用バインダー組成物と、を含む、リチウム二次電池用負極を提供する。

【0013】

本発明は、上記のさらに他の課題を解決するために、前記リチウム二次電池用電極を含

50

むリチウム二次電池を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明による二次電池用バインダー組成物は、親水性官能基を含む共重合体バインダーを含み、前記共重合体バインダーが所定値以上の湿潤強度 (wet modulus) を有するため、前記共重合体バインダーが、向上した接着力を発揮するとともに、電解液への含浸後にも高い機械的物性を維持することで、電池の寿命性能を向上させることができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】実験例1で用いられた試験片の図案および規格を示した図である。

【図2】実施例4、および比較例3および4で製造されたりチウム二次電池に対して、充放電電流密度0.5Cの条件で、30サイクルまでの放電容量の変化を測定した結果を示したグラフである。

【図3】実施例5～7で製造されたりチウム二次電池に対して、充放電電流密度1Cの条件で、130サイクルまでの放電容量の変化を測定した結果を示したグラフである。

【図4】実施例8および比較例5で製造されたりチウム二次電池に対して、充放電電流密度0.33Cの条件で、200サイクルまでの放電容量の変化を測定した結果を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明が容易に理解されるように、本発明をより詳細に説明する。

【0017】

本明細書および請求の範囲で用いられている用語や単語は、通常のものもしくは辞書的な意味に限定して解釈してはならず、発明者らは、自分の発明を最善の方法で説明するために、用語の概念を適切に定義することができるという原則に則って、本発明の技術的思想に合致する意味と概念で解釈すべきである。

【0018】

本発明によるリチウム二次電池用バインダー組成物は、(イ)ビニル系単量体から誘導される単位、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位、および(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位からなる群から選択される1種以上の単位、および(ニ)水溶性重合体から誘導される単位を含む共重合体バインダーを含み、前記共重合体バインダーが0.02MPa以上の湿潤強度 (wet modulus) を有する。

【0019】

前記共重合体バインダーは、0.02MPa以上、具体的には0.1MPa以上、より具体的には0.3MPa～0.5MPaの湿潤強度を有してもよい。前記共重合体バインダーが前記範囲の湿潤強度を有する場合、電解液による膨潤が適切に抑制されることができ、適当な機械的物性を維持し、それを含む電極および二次電池の寿命特性が改善されることができ。

【0020】

前記湿潤強度は、前記共重合体バインダーをリチウム二次電池に用いられる通常の電解液に含浸させた後、前記共重合体バインダーに荷重を加え、応力歪み曲線 (Stress - Strain curve) から、前記共重合体バインダーの内部に生じる引張強度 (Stress) と引張歪み (Strain) の関係を把握することで測定可能である。

【0021】

前記湿潤強度は、前記共重合体バインダーが実際のリチウム二次電池の駆動環境と同様に電解液に含浸された状態での強度を示す。したがって、実際のリチウム二次電池の駆動環境で、前記共重合体バインダーがどのような強度を示すのであろうかを、乾燥強度 (dry modulus) に比べてより直接的に反映するという点から、前記乾燥強度が高

10

20

30

40

50

いこととは、異なる意味を有する。

【0022】

前記共重合体バインダーの湿潤強度値は、共重合体バインダーの親水性官能基の含量を調節することで達成されることができ、具体的に、前記共重合体バインダーに含まれる前記(二)水溶性重合体から誘導される単位の含量を適宜調節することで、前記共重合体バインダーが適当な湿潤強度値を有するようにすることができる。

【0023】

前記共重合体は、総重量100重量部を基準として、(イ)ビニル系単量体から誘導される単位1重量部～70重量部、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位10重量部～97重量部、(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位1重量部～30重量部、および(ニ)水溶性重合体から誘導される単位1重量部～70重量部を含んでもよい。

10

【0024】

また、具体的に、前記共重合体は、総重量100重量部を基準として、(イ)ビニル系単量体から誘導される単位20重量部～70重量部、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位10重量部～60重量部、(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位1重量部～20重量部、および(ニ)水溶性重合体から誘導される単位1重量部～60重量部を含んでもよい。

【0025】

また、さらに具体的に、前記共重合体は、総重量100重量部を基準として、(イ)ビニル系単量体から誘導される単位30重量部～60重量部、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位15重量部～30重量部、(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位4重量部～8重量部、および(ニ)水溶性重合体から誘導される単位2重量部～50重量部を含んでもよい。

20

【0026】

前記共重合体が、前記(イ)ビニル系単量体から誘導される単位、(ロ)共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位、および(ハ)(メタ)アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位をそれぞれ前記範囲で含む場合、前記共重合体バインダーが優れた接着力および強度を発揮することができる。

【0027】

また、前記共重合体が、前記(ニ)水溶性重合体から誘導される単位を前記含量範囲で含む場合、前記共重合体バインダーが優れた湿潤強度値を有することができる。

30

【0028】

前記共重合体バインダーは粒子状であり、100nm～1μm、具体的には300nm～500nmの平均粒径(D_{50})を有してもよい。

【0029】

前記共重合体バインダーが前記平均粒径(D_{50})を有する場合、適当な接着力を発揮することができ、電解液膨潤現象が少なく、適切な弾力性を発揮することで、電極の厚さ変化を収容し、ガス発生現象を減少させることができる。

【0030】

本発明において、前記平均粒径(D_{50})は、粒径分布の50%基準での粒径と定義することができる。前記平均粒径は、特に制限されないが、例えば、レーザー回折法(laser diffraction method)または走査型電子顕微鏡(SEM)写真を用いて測定することができる。前記レーザー回折法は、通常、サブミクロン(submicron)領域から数mm程度の粒径の測定が可能であり、高再現性および高分解性を有する結果を得ることができる。

40

【0031】

前記共重合体バインダーが含む単位は、以下のとおりである。

【0032】

前記(イ)ビニル系単量体から誘導される単位において、前記ビニル系単量体は、スチ

50

レン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、p-t-ブチルスチレン、およびジビニルベンゼンからなる群から選択される１種以上であってもよい。

【００３３】

前記（ロ）共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体から誘導される単位において、前記共役ジエン系単量体は、１，３-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、またはピペリレンであり、前記共役ジエン系重合体は、１，３-ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、およびピペリレンからなる群から選択される２種以上の単量体の重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、スチレン-イソブレン共重合体、アクリレート-ブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエン系重合体、およびこれらが部分的に水素化、エポキシ化、または臭化された重合体からなる群から選択される１種以上であってもよい。

10

【００３４】

前記（ハ）（メタ）アクリル酸エステル系単量体は、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、2-ヒドロキシエチルアクリレート、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、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、メタアクリルオキシエチルエチレン尿素、 β -カルボキシエチルアクリレート、脂肪族モノアクリレート、ジプロピレンジアクリレート、ジトリメチルプロパンテトラアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ラウリルアクリレート、セリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメタアクリレート、およびステアリルメタアクリレートからなる群から選択される１種以上であってもよい。

20

【００３５】

前記（ニ）水溶性重合体から誘導される単位において、前記水溶性重合体は、（メタ）アクリル酸エステル系単量体から誘導される単位、（メタ）アクリルアミド系単量体から誘導される単位、不飽和カルボン酸系単量体およびビニルアセテート単量体から誘導される単位からなる群から選択される１種以上の単位を含む共重合体であってもよく、製造方法は特に制限されないが、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、またはシード重合法などにより製造されてもよい。

30

【００３６】

前記（メタ）アクリル酸エステル系単量体は、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、2-ヒドロキシエチルアクリレート、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、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、メタアクリルオキシエチルエチレン尿素、 β -カルボキシエチルアクリレート、脂肪族モノアクリレート、ジプロピレンジアクリレート、ジトリメチルプロパンテトラアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ラウリルアクリレート、セリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ラウリルメタアクリレート、セチルメタアクリレート、お

40

50

よびステアリルメタクリレートからなる群から選択される１種以上であってもよい。

【００３７】

前記（メタ）アクリルアミド系単量体は、アクリルアミド、*n*-メチロールアクリルアミド、*n*-ブトキシメチルアクリルアミド、メタクリルアミド、*n*-メチロールメタクリルアミド、*n*-ブトキシメチルメタクリルアミドからなる群から選択される１種以上であってもよい。

【００３８】

前記不飽和カルボン酸系単量体は、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸、アクリル酸、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から選択される１種以上であってもよい。

10

【００３９】

前記水溶性重合体は、具体的に、ポリビニルアルコール（*PVA*）、ポリアクリル酸（*PAA*）、およびポリアクリルアミド（*PAM*）からなる群から選択される１種以上であってもよく、より具体的には、ポリアクリル酸（*PAA*）であってもよい。

【００４０】

前記共重合体バインダーは、特に制限されないが、例えば、懸濁重合法、乳化重合法、またはシード重合法などにより製造されてもよく、具体的に、乳化重合法により製造されてもよい。

【００４１】

一方、前記共重合体バインダーは、必要に応じて、重合開始剤、架橋剤、バッファー、分子量調節剤、乳化剤などのその他の成分を１つ以上含んでもよい。

20

【００４２】

本発明の一例による二次電池用バインダー組成物を製造する方法において、例えば、前記共重合体バインダーを乳化重合法により製造する場合を挙げて説明すると、前記ビニル系単量体、前記共役ジエン系単量体または共役ジエン系重合体、および前記水溶性重合体と架橋剤を用いて乳化重合法により製造しながら、重合過程に、重合開始剤、バッファー、分子量調節剤、乳化剤などのその他の成分をそれに添加してもよい。前記共重合体バインダーの粒子サイズは、乳化剤の含量によって調節可能であり、具体的に、乳化剤の含量が増加すると、粒子の平均粒径を小さくすることができ、乳化剤の含量が減少すると、粒子の平均粒径を大きくすることができる。

30

【００４３】

重合温度および重合時間は、重合方法や重合開始剤の種類などによって適宜決定し、例えば、重合温度は５０～３００であってもよく、重合時間は１時間～２０時間であってもよいが、特に制限されない。

【００４４】

前記重合開始剤としては、無機または有機過酸化物が使用でき、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、または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が挙げられる。一方、前記重合開始剤の開始反応を促進させるために、活性化剤がともに用いられてもよい。前記活性化剤としては、ホルムアルデヒドスルホキシレート（*sodium formaldehyde sulfoxylate*）、エチレンジアミン四酢酸塩ナトリウム（*sodium ethylenediaminetetraacetate*）、硫酸第一鉄、およびデキストロスからなる群から選択される１種以上が挙げられる。

40

【００４５】

前記架橋剤は、前記バインダーの架橋を促進させるために用いられるものであって、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシレンジアミン、イソホロンジアミンなどのアミン類、ドデセニルコハク酸無水物（*dodecyl succinic anhydride*）、フタル酸無水物などの酸無水物、ポリアミド樹脂、ポリスルフィド樹脂、フェノール樹脂、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメ

50

タクリレート、1,3-ブタンジオールジメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールメタントリアクリレート、グリシジルメタアクリレートなどが挙げられる。一方、グラフト剤がともに用いられてもよく、例えば、アリアルメタクリレート(AMA)、トリアリアルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリアルアミン(TAA)、またはジアリアルアミン(DAA)などが挙げられる。

【0046】

前記バッファーとしては、例えば、 NaHCO_3 、 NaOH 、または NH_4OH が挙げられる。

【0047】

前記分子量調節剤としては、例えば、メルカプタン類またはテルピノレン、ジペンテン、t-テルピエンなどのテルピン類や、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素が挙げられる。

【0048】

前記乳化剤は、アニオン性乳化剤、ノニオン性乳化剤、またはこれらの混合物であってもよく、アニオン性乳化剤にノニオン性乳化剤をともに用いる場合、アニオン性乳化剤の静電氣的安定化に加え、高分子粒子のファンデルワールス力によるコロイド形態のさらなる安定化を提供することができる。

【0049】

前記アニオン性乳化剤としては、例えば、ホスフェート系、カルボキシレート系、サルフェート系、サクシネート系、スルホサクシネート系、スルホネート系、またはジスルホネート系乳化剤が挙げられ、特に制限されないが、具体的に、ナトリウムアルキルサルフェート、ナトリウムポリオキシエチレンサルフェート、ナトリウムラウリルエーテルサルフェート(Sodium lauryl ether sulfate)、ナトリウムポリオキシエチレンラウリルエーテルサルフェート、ナトリウムラウリルサルフェート、ナトリウムアルキルスルホネート、ナトリウムアルキルエーテルスルホネート、ナトリウムアルキルベンゼンスルホネート、ナトリウム直鎖状アルキルベンゼンスルホネート(sodium linear alkyl benzene sulfonate)、ナトリウムアルファ-オレフィンスルホネート、ナトリウムアルコールポリオキシエチレンエーテルスルホネート、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ナトリウムパーフルオロオクタンスルホネート、ナトリウムパーフルオロブタンスルホネート、アルキルジフェニルオキシドジスルホネート、ナトリウムジオクチルスルホサクシネート、ナトリウムアルキル-アリアルホスフェート、ナトリウムアルキルエーテルホスフェート、またはナトリウムラウロイルサルコシネートが挙げられる。

【0050】

前記ノニオン性乳化剤としては、例えば、エステル型、エーテル型、エステル-エーテル型乳化剤が挙げられ、特に制限されないが、具体的に、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシエチレングリコールメチルエーテル、ポリオキシエチレンモノアリルエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノール-Aエーテル、ポリプロピレングリコール、ポリオキシエチレンネオペンチルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチルオレイルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテルが挙げられる。

【0051】

前記二次電池用バインダー組成物は、リチウム二次電池用電極の製造においてバインダーとして使用可能であり、特に、負極活物質としてシリコン系負極活物質が用いられる場合に有用に使用できる。

【0052】

したがって、本発明は、シリコン系負極活物質と、前記二次電池用バインダー組成物と、を含むリチウム二次電池用負極を提供する。

10

20

30

40

50

【0053】

前記シリコン系負極活物質としては、例えば、Si、シリコン酸化物粒子 (SiO_x 、 $0 < x < 2$)、Si-金属合金、およびSiとシリコン酸化物粒子 (SiO_x 、 $0 < x < 2$) の合金からなる群から選択される1種以上を含むものが挙げられ、前記シリコン酸化物粒子 (SiO_x 、 $0 < x < 2$) は、結晶型 SiO_2 および非定型 Si で構成された複合物であってもよい。また、前記負極活物質としては、前記シリコン系負極活物質の他に、通常、リチウムイオンが吸蔵および放出可能な炭素材、リチウム金属、またはスズなどを用いてもよい。好ましくは炭素材が使用できるが、炭素材としては、低結晶性炭素および高結晶性炭素などの何れを用いてもよい。低結晶性炭素としては、ソフトカーボン (soft carbon) およびハードカーボン (hard carbon) が代表的であり、高結晶性炭素としては、天然黒鉛、キッシュ黒鉛 (kish graphite)、熱分解炭素 (pyrolytic carbon)、メソフェーズピッチ系炭素繊維 (mesophase pitch based carbon fiber)、メソカーボンマイクロビーズ (meso-carbon microbeads)、メソフェーズピッチ (mesophase pitches)、および石油と石炭系コークス (petroleum or coal tar pitch derived cokes) などの高温焼成炭素が代表的である。

10

【0054】

本発明の一例によるリチウム二次電池用負極において、前記リチウム二次電池用負極は、炭素系負極活物質をさらに含んでもよく、この際、前記シリコン系負極活物質は、全負極活物質中に1重量%~30重量%、具体的には5重量%~10重量%で含まれてもよい。前記炭素系負極活物質は、具体的に、天然黒鉛、人造黒鉛、またはこれらの混合物であってもよい。

20

【0055】

前記リチウム二次電池用負極がシリコン系負極活物質を含む場合、前記負極の負極活物質層の形成に用いられる前記二次電池用バインダーが0.02MPa以上、具体的には0.1MPa以上、より具体的には0.3MPa~0.5MPaの湿潤強度を有すると、電解液による膨潤が適切に抑制されることができ、適当な機械的物性を維持することで、それを含む負極および二次電池の寿命特性が改善されることができる。

30

【0056】

前記リチウム二次電池は、前記負極と、正極と、前記負極と正極との間に介在されたセパレータと、を含んでもよい。

【0057】

前記負極は、当該分野において公知の通常の方法により製造され、例えば、負極活物質および上述のバインダー、および導電材などの添加剤を混合および攪拌して負極活物質スラリーを製造した後、それを負極集電体に塗布し、乾燥してから圧縮することで製造することができる。

【0058】

前記負極を形成するための溶媒としては、NMP (N-メチルピロリドン)、DMF (ジメチルホルムアミド)、アセトン、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒または水などが挙げられ、これらの溶媒は、単独で用いても、または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮し、前記負極活物質、バインダー、導電材を溶解および分散させることができる程度であれば十分である。

40

【0059】

前記二次電池用バインダー組成物は、負極活物質用スラリーの全重量中に10重量%以下で含まれてもよく、具体的には0.1重量%~10重量%、より具体的には0.5重量%~4重量%で含まれてもよい。前記バインダーの含量が0.1重量%未満であると、バインダーの使用による効果が微少であって好ましくなく、10重量%を超えると、バインダーの含量増加によって活物質の含量が相対的に減少するため、体積当たりの容量が低下する恐れがあって好ましくない。

50

【 0 0 6 0 】

前記導電材は、該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、前記導電材の例としては、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛；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、ランブブラック、サーマルブラックなどのカーボンブラック；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；またはポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが挙げられる。前記導電材は、負極活物質用スラリーの全重量に対して1重量%～9重量%の量で用いられてもよい。

【 0 0 6 1 】

本発明の一例による前記負極に用いられる負極集電体は、 $3\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ の厚さを有してもよい。前記負極集電体としては、該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、銅、金、ステンレス鋼、アルミニウム、ニッケル、チタン、焼成炭素、銅やステンレス鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したもの、アルミニウム-カドミウム合金などが用いられてもよい。また、表面に微細な凹凸を形成することで、負極活物質の結合力を強化させてもよく、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態が可能である。

【 0 0 6 2 】

前記活物質スラリーには、必要に応じて、粘度調節剤および/または充填剤が含まれてもよい。

【 0 0 6 3 】

前記粘度調節剤は、カルボキシメチルセルロース、またはポリアクリル酸などであってもよく、それを添加することで、前記活物質スラリーの製造と、前記電極集電体上における塗布工程が容易となるように、活物質スラリーの粘度が調節されることができる。

【 0 0 6 4 】

前記充填剤は、電極の膨張を抑制する補助成分であって、該電池に化学的变化を誘発しない繊維状材料であれば特に制限されるものではなく、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であってもよい。

【 0 0 6 5 】

前記正極は、当該分野において公知の通常の方法により製造することができる。例えば、正極活物質に、溶媒、上述のバインダー、導電材、分散剤を混合および攪拌してスラリーを製造した後、それを金属材料の集電体に塗布（コーティング）および圧縮してから乾燥することで、正極を製造することができる。

【 0 0 6 6 】

前記金属材料の集電体は、伝導性の高い金属であって、前記正極活物質のスラリーが容易に接着可能な金属であり、電池の電圧範囲で該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ高い導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、ステンレス鋼、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鋼の表面にカーボン、ニッケル、チタン、銀などで表面処理を施したものなどが用いられてもよい。また、集電体の表面に微細な凹凸を形成することで、正極活物質の接着力を高めてもよい。集電体は、フィルム、シート、箔、網、多孔質体、発泡体、不織布体などの様々な形態で使用可能であり、 $3 \sim 500\mu\text{m}$ の厚さを有するものであってもよい。

【 0 0 6 7 】

前記正極活物質としては、例えば、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)； $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$ （前記式中、 M^1 は、Al、Ga、およびInからなる群から選択される何れか1つまたはこれらのうち2種以上の元素であり、 $0.3 \leq a < 1.0$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $0 \leq c \leq 0.5$ 、 $0 \leq d \leq 0.1$ 、 $a + b + c + d = 1$ である）； $\text{Li}(\text{Li}_e\text{M}^2_f - e - f, \text{M}^3_{f'})$

10

20

30

40

50

$O_{2-g}A_g$ (前記式中、 $0 \leq g \leq 0.2$ 、 $0.6 \leq f \leq 1$ 、 $0 \leq f' \leq 0.2$ 、 $0 \leq g \leq 0.2$ であり、 M^2 は、 Mn と、 Ni 、 Co 、 Fe 、 Cr 、 V 、 Cu 、 Zn 、および Ti からなる群から選択される1種以上を含み、 M^3 は、 Al 、 Mg 、および B からなる群から選択される1種以上であり、 A は、 P 、 F 、 S 、および N からなる群から選択される1種以上である)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;
 $Li_{1+h}Mn_{2-h}O_4$ (前記式中、 $0 \leq h \leq 0.33$)、 $LiMnO_3$ 、 $LiMn_2O_3$ 、 $LiMnO_2$ などのリチウムマンガ氧化物; リチウム銅氧化物(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 、 V_2O_5 、 $Cu_2V_2O_7$ などのバナジウム氧化物; 化学式 $LiNi_{1-i}M^4_iO_2$ (前記式中、 M^4 は、 Co 、 Mn 、 Al 、 Cu 、 Fe 、 Mg 、 B 、または Ga であり、 $0 \leq i \leq 0.3$)で表される Ni サイト型リチウムニッケル氧化物; 化学式 $LiMn_{2-j}M^5_jO_2$ (前記式中、 M^5 は、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Zn 、または Ta であり、 $0 \leq j \leq 0.1$)または $Li_2Mn_3M^6O_8$ (前記式中、 M^6 は、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、または Zn)で表されるリチウムマンガ複合氧化物; 化学式の Li の一部がアルカリ土金属イオンで置換された $LiMn_2O_4$; ジスルフィド化合物; $LiFe_3O_4$ 、 $Fe_2(MoO_4)_3$ などが挙げられるが、これらのみに限定されるものではない。

10

20

30

40

50

【0068】

前記正極を形成するための溶媒としては、 NMP (N -メチルピロリドン)、 DMF (ジメチルホルムアミド)、アセトン、ジメチルアセトアミドなどの有機溶媒または水などが挙げられ、これらの溶媒は、単独で用いても、または2種以上を混合して用いてもよい。溶媒の使用量は、スラリーの塗布厚さ、製造収率を考慮し、前記正極活物質、バインダー、導電材を溶解および分散させることができる程度であれば十分である。

【0069】

前記導電材としては、該電池に化学的变化を誘発することなく、且つ導電性を有するものであれば特に制限されるものではなく、例えば、天然黒鉛や人造黒鉛などの黒鉛; 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、サーマルブラックなどのカーボンブラック; 炭素繊維や金属繊維などの導電性繊維; カーボンナノチューブなどの導電性チューブ; フルオロカーボン、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氧化物; ポリフェニレン誘導体などの導電性素材などが用いられてもよい。前記導電材は、正極スラリーの全重量に対して1重量%~20重量%の量で用いられてもよい。

【0070】

前記分散剤としては、水系分散剤または N -メチル-2-ピロリドンなどの有機分散剤を用いてもよい。

【0071】

一方、セパレータとしては、従来にセパレータに用いられていた通常の多孔性高分子フィルム、例えば、エチレン単独重合体、プロピレン単独重合体、エチレン-ブテン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、およびエチレン-メタクリレート共重合体などのようなポリオレフィン系高分子で製造した多孔性高分子フィルムを、単独でまたはそれらを積層して用いてもよい。または、通常の多孔性不織布、例えば、高融点のガラス繊維、ポリエチレンテレフタレート繊維などからなる不織布を用いてもよいが、これに限定されるものではない。

【0072】

本発明で用いられる電解質として含まれ得るリチウム塩としては、リチウム二次電池用電解質に通常用いられるものなどが制限されずに使用可能であり、例えば、前記リチウム塩のアニオンとしては、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 $N(CN)_2^-$ 、 BF_4^- 、 ClO_4^- 、 PF_6^- 、 $(CF_3)_2PF_4^-$ 、 $(CF_3)_3PF_3^-$ 、 $(CF_3)_4PF_2^-$ 、 $(CF_3)_5PF^-$ 、 $(CF_3)_6P^-$ 、 $CF_3SO_3^-$ 、 $CF_3CF_2SO_3^-$ 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $(FSO_2)_2N^-$ 、 $CF_3CF_2(CF_3)_2C$

O^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ 、 $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$ 、 CF_3
 $(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 SCN^- 、および $(\text{CF}_3\text{C}$
 $\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ からなる群から選択される何れか1つであってもよい。

【0073】

本発明で用いられる電解液において、電解液に含まれる有機溶媒としては、二次電池用電解液に通常用いられるものなどが制限されずに使用可能であり、代表的に、プロピレンカーボネート(propylene carbonate、PC)、エチレンカーボネート(ethylene carbonate、EC)、ジエチルカーボネート(diethyl carbonate、DEC)、ジメチルカーボネート(dimethyl carbonate、DMC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、メチルプロピルカーボネート、ジプロピルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ビニレンカーボネート、スルホラン、ガンマ-ブチロラクトン、プロピレンサルファイト、およびテトラヒドロフランからなる群から選択される何れか1つまたはこれらのうち2種以上の混合物などが代表的に使用できる。具体的に、前記カーボネート系有機溶媒の中でも、環状カーボネートであるエチレンカーボネートおよびプロピレンカーボネートは、高粘度の有機溶媒であって、誘電率が高く電解質中のリチウム塩をよく解離させるため好ましく使用できる。かかる環状カーボネートにジメチルカーボネートおよびジエチルカーボネートなどのような低粘度、低誘電率の直鎖状カーボネートを適当な割合で混合して用いると、高い電気伝導率を有する電解液を作製することができるため、さらに好ましく使用できる。

【0074】

選択的に、本発明により貯蔵される電解液は、通常の電解液に含まれる過充電防止剤などのような添加剤をさらに含んでもよい。

【0075】

本発明のリチウム二次電池の外形は特に制限されないが、缶を用いた円筒形、角形、パウチ(pouch)形、またはコイン(coin)形などが可能である。

【0076】

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用いられる電池セルに用いられ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の単位電池としても好ましく用いられることができる。

【0077】

〔実施例〕

以下、本発明を具体的に説明するために実施例および実験例を挙げてより詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例および実験例によって制限されるものではない。本発明による実施例は、様々な他の形態に変形可能であり、本発明の範囲が下記で詳述する実施例に限定されると解釈されてはならない。本発明の実施例は、当業界において平均的な知識を有する者に本発明をより完全に説明するために提供されるものである。

【0078】

〔共重合体バインダーの製造〕

実施例 1

スチレン60g、1,3-ブタジエン30g、ブチルアクリレート8g、ポリアクリル酸2gとともに、重合開始剤として過硫酸カリウム、および乳化剤としてナトリウムラウリルサルフェートの少量を蒸留水に添加し、5時間70℃を維持しながら反応させることで、平均粒径(D_{50})が200nmの共重合体バインダーを得た。

【0079】

実施例 2

前記実施例1において、ポリアクリル酸を42gに変更して使用したことを除き、実施例1と同様の方法により、平均粒径(D_{50})が350nmの共重合体バインダーを得た。

【0080】

実施例 3

前記実施例 1 において、ポリアクリル酸を 98 g に変更して使用したことを除き、実施例 1 と同様の方法により、平均粒径 (D_{50}) が 450 nm の共重合体バインダーを得た。

【0081】

比較例 1

スチレン 40 g、1,3-ブタジエン 40 g、ブチルアクリレート 20 g とともに、重合開始剤として過硫酸カリウム、および乳化剤としてナトリウムラウリルサルフェートの少量を蒸留水に添加し、5 時間 70 を維持しながら反応させることで、平均粒径 (D_{50}) が 200 nm の共重合体バインダーを得た。

10

【0082】

比較例 2

1,3-ブタジエンおよびブチルアクリレートをそれぞれ 50 g および 10 g の量に変更したことを除き、前記比較例 1 と同様の方法により、平均粒径 (D_{50}) が 200 nm の共重合体バインダーを得た。

【0083】

〔負極およびリチウム二次電池の製造〕

実施例 4

< 負極の製造 >

人造黒鉛：天然黒鉛：シリコン系負極活物質 (SiO) が 84.5 : 10.5 : 5 の重量比で混合された混合負極活物質、増粘剤 (カルボキシメチルセルロース)、導電材としてカーボンブラック、前記実施例 2 で製造されたバインダーを、98 : 1 : 1 : 2 の重量比で TK ミキサーを用いて混合し負極スラリーを製造した。前記負極スラリーを 20 μm の銅箔に 120 μm の厚さでコーティングした後、真空オーブンにて 100 で 12 時間乾燥してから、適当な厚さに圧延することで、負極を製造した。

20

【0084】

< 正極の製造 >

正極活物質として $LiCoO_2$ 96 g、アセチレンブラック 2 g、バインダーとしてポリビニリデンフルオライド (PVdF) 2 g を、溶媒としての N-メチル-2-ピロリドン (NMP) に添加して正極用スラリーを製造した後、前記正極用スラリーを、アルミニウム (Al) 薄膜に 350 μm の厚さでコーティングし、乾燥して正極を製造した後、ロールプレス (roll press) を行って正極を製造した。

30

【0085】

< リチウム二次電池の製造 >

上記で製造された負極を、表面積 13.33 cm^2 となるように打ち抜き、上記で製造された正極を、表面積 12.60 cm^2 となるように打ち抜いて単一セル (mono-cell) を製作した。タップ (tap) を前記正極および負極の上部に付着し、負極と正極との間にポリオレフィン微多孔膜からなるセパレータを介在させ、前記結果物をアルミニウムパウチに積載した後、電解液 500 mg をパウチの内部に注入した。電解液は、EC (エチレンカーボネート) : DEC (ジエチルカーボネート) : PC (プロピレンカーボネート) = 4 : 3 : 3 (体積比) の混合溶媒を用いて、 $LiPF_6$ 電解質を 1 M の濃度で溶解させて製造した。

40

【0086】

その後、真空包装機を用いて前記パウチを密封し、常温で 12 時間維持させた。その後、約 0.05 C の割合で定電流充電し、電流の約 1/6 になるまで電圧を維持させる定電圧充電過程を経た。この際、セルの内部にガスが発生するため、脱ガス (degassing) と再シール (resealing) 過程を行ってリチウム二次電池を完成した。

【0087】

実施例 5

前記実施例 4 において、負極の製造時に、バインダーとして実施例 1 の共重合体バイン

50

ダーを使用し、人造黒鉛：天然黒鉛：シリコン系負極活物質が 80 : 10 : 10 の重量比で混合された混合負極活物質を使用したことを除き、前記実施例 4 と同様の過程を経て負極、正極、およびリチウム二次電池を製造した。

【0088】

実施例 6 および 7

前記実施例 4 において、負極の製造時に、人造黒鉛：天然黒鉛：シリコン系負極活物質が 80 : 10 : 10 の重量比で混合された混合負極活物質を使用し、また、それぞれ実施例 2 および 3 の共重合体バインダーを使用したことを除き、前記実施例 4 と同様の過程を経て、負極、正極、およびリチウム二次電池をそれぞれ製造した。

【0089】

10

実施例 8

前記実施例 4 において、負極の製造時に、人造黒鉛：シリコン系負極活物質が 70 : 30 の重量比で混合された混合負極活物質を使用し、また、実施例 3 の共重合体バインダーを使用したことを除き、前記実施例 4 と同様の過程を経て負極、正極、およびリチウム二次電池を製造した。

【0090】

比較例 3 および 4

前記実施例 4 において、負極の製造時に、バインダーとしてそれぞれ比較例 1 および 2 で製造された共重合体バインダーを使用したことを除き、前記実施例 4 と同様の過程を経て負極、正極、およびリチウム二次電池を製造した。

20

【0091】

比較例 5

前記実施例 4 において、負極の製造時に、人造黒鉛：シリコン系負極活物質が 70 : 30 の重量比で混合された混合負極活物質を使用し、また、比較例 1 で製造された共重合体バインダーを使用したことを除き、前記実施例 4 と同様の過程を経て負極、正極、およびリチウム二次電池を製造した。

【0092】

〔実験例〕

実験例 1：モジュラス (modulus) および電解液膨潤の測定

実施例 1～3、および比較例 1 および 2 で製造された共重合体バインダーに対して、UTM (universal testing machine) 装置を用いてバインダーに荷重を加え、応力歪み曲線 (Stress-Strain curve) から、内部に生じる引張強度 (Stress) と引張歪み (Strain) の関係を把握することで、乾燥強度 (dry modulus) および湿潤強度 (wet modulus) を測定した。

30

【0093】

具体的に、実施例 1～3、および比較例 1 および 2 で製造された溶媒に分散されているバインダーを、テフロン (登録商標) がコーティングされている皿 (dish) に一定の厚さで塗布および乾燥した後、バインダーフィルムを下記図 1 に示したような規格で切断して試験片を製造し、実験を進行させた。

40

【0094】

乾燥強度は前記試験片を用いて測定し、湿潤強度は、 $EC/DEC/PC = 3:2:5$ (体積比) の混合溶媒に 48 時間含浸させた後、常温で 5 分乾燥した試験片を用いて測定した。この際、前記試験片と前記含浸後の試験片の長さを比較し、含浸後における長さ増加の程度を計算して電解液膨潤の程度を評価した。その結果を下記表 1 に示した。

【0095】

実験例 2：容量維持率の測定

< 0.5C 容量維持率の測定 >

実施例 4、および比較例 3 および 4 で製造されたリチウム二次電池に対して、それぞれ充放電電流密度を 0.5C とし、充電終止電圧を 4.2V (Li/Li⁺)、放電終止電

50

圧を $3\text{ V (Li/Li}^+)$ とした充放電試験を 30 回行った。

【0096】

全ての充電は定電流/定電圧で行い、定電圧充電の終止電流は 0.05 C とした。総 30 サイクルの試験を完了した後、初期放電容量を 100% としたときに、各サイクルで測定された放電容量を図 2 に示した。

【0097】

< 1 C 容量維持率の測定 >

実施例 5 ~ 7 で製造されたリチウム二次電池に対して、それぞれ充放電電流密度を 1 C とし、充電終止電圧を $4.2\text{ V (Li/Li}^+)$ 、放電終止電圧を $3\text{ V (Li/Li}^+)$ とした充放電試験を 130 回行った。

10

【0098】

全ての充電は定電流/定電圧で行い、定電圧充電の終止電流は 0.05 C とした。総 130 サイクルの試験を完了した後、初期放電容量を 100% としたときに、各サイクルで測定された放電容量を図 3 に示した。

【0099】

< 0.33 C 容量維持率の測定 >

実施例 8 および比較例 5 で製造されたリチウム二次電池に対して、それぞれ充放電電流密度を 0.33 C とし、充電終止電圧を $4.2\text{ V (Li/Li}^+)$ 、放電終止電圧を $3\text{ V (Li/Li}^+)$ とした充放電試験を 200 回行った。

20

【0100】

全ての充電は定電流/定電圧で行い、定電圧充電の終止電流は 0.05 C とした。総 200 サイクルの試験を完了した後、初期放電容量を 100% としたときに、各サイクルで測定された放電容量を図 4 に示した。

【0101】

【表 1】

	乾燥強度 (dry modulus) [MPa]	湿潤強度 (wet modulus) [MPa]	電解液膨潤 (%)
実施例 1	0.417	0.026	38
実施例 2	0.132	0.105	18
実施例 3	1.360	0.392	9
比較例 1	0.077	測定不能	120
比較例 2	0.051	0.011	45

30

【0102】

表 1 および図 2 を参照すると、湿潤強度が低い比較例 1 および 2 の共重合体バインダーは、湿潤強度が高い実施例 2 の共重合体バインダーに比べて、共重合体バインダー自体が電解液によって大きく膨潤 (swelling) されていることを確認することができる。また、それを用いて製造された比較例 3 および 4 の負極および二次電池は、実施例 2 の共重合体バインダーを用いて製造された実施例 4 の負極および二次電池に比べて、容量維持率が良くないことを確認することができた。一方、図 3 から、使用された共重合体バインダーの湿潤強度による、二次電池の容量維持率を確認することができる。図 3 を参照すると、共重合体バインダーの湿潤強度が増加するほど、それを用いて製造された負極および二次電池の容量維持率に優れることを確認することができ、特に、湿潤強度が 0.1 以上であると、優れた二次電池の容量維持率を発揮することができ、 0.3 以上で、最も優

40

50

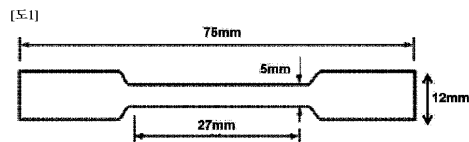
れた二次電池の容量維持率を発揮することができることを確認することができた。

【 0 1 0 3 】

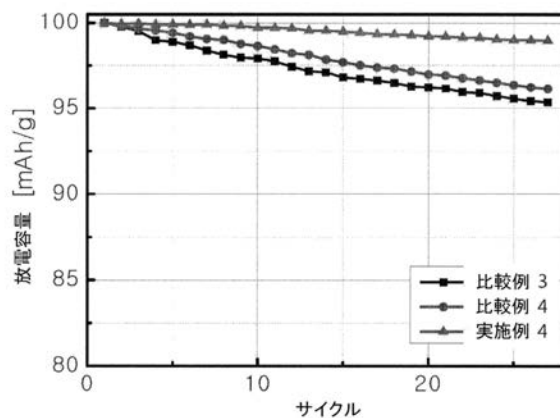
また、図 4 には、人造黒鉛とシリコン系負極活物質が 70 : 30 の重量比で混合された負極活物質を用いて負極を製造した時に、共重合体バインダーの種類による効果の差を比較するための実験結果が示されている。図 4 を参照すると、実施例 3 の共重合体バインダーを含む実施例 8 の負極および二次電池は、比較例 1 の共重合体バインダーを含む比較例 5 の負極および二次電池に比べて優れた容量維持率を発揮していることを確認することができる。このことから、充放電による体積変化が大きいシリコン系負極活物質を含む負極に対して、0.02 MPa 以上の湿潤強度を有する本発明の共重合体バインダーを適用する場合、前記共重合体バインダーが、向上した接着力を発揮し、高い機械的物性を維持するため、二次電池の寿命性能を向上させることができることを確認することができた。

10

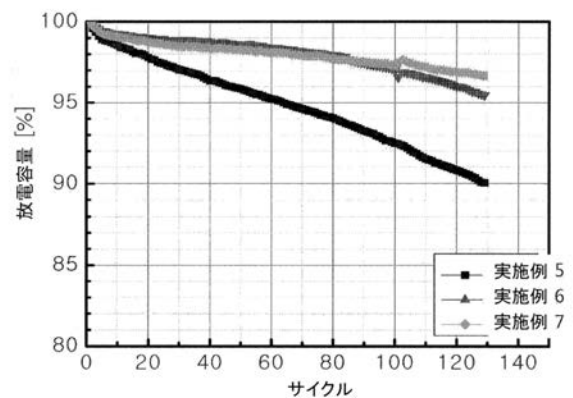
【 図 1 】



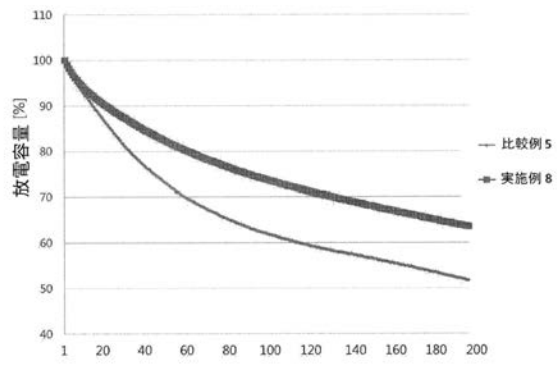
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/003746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, C08L 33/08(2006.01)i, C08L 25/10(2006.01)i, C08L 29/04(2006.01)i, C08L 33/26(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/62; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/131; H01M 4/133; H01M 4/36; C08L 33/08; C08L 25/10; C08L 29/04; C08L 33/26 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: lithium secondary battery, binder, copolymer, water soluble polymer, wet strength, conjugated diene based monomer, (meth)acrylic acid ester-based monomer, vinyl based monomer		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0019630 A (LG CHEM, LTD.) 25 February 2009 See claims 1, 2, 4, 5, 10-14; and paragraphs [0026]-[0028], [0035], [0036], [0043], [0049].	1-8, 12-14
Y		9-11
Y	KR 10-2016-0015222 A (ZEON CORPORATION) 12 February 2016 See claim 1; and paragraphs [0074], [0082]-[0087], [0120], [0121].	9-11
Y	KR 10-0767966 B1 (LG CHEM, LTD.) 17 October 2007 See claims 1-13; and paragraphs [0017]-[0025], [0041].	1-14
Y	KR 10-2016-0047237 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 02 May 2016 See claims 1, 5, 7, 8, 11; and paragraphs [0026], [0040], [0043], [0045].	1-14
A	KR 10-0582518 B1 (NIPPON ZEON CO., LTD.) 24 May 2006 See the entire document.	1-14
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 27 JULY 2018 (27.07.2018)		Date of mailing of the international search report 30 JULY 2018 (30.07.2018)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/003746

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0019630 A	25/02/2009	KR 10-1113043 B1	27/02/2012
KR 10-2016-0015222 A	12/02/2016	CN 105247718 A	13/01/2016
		US 2016-0126551 A1	05/05/2016
		US 9882216 B2	30/01/2018
		WO 2014-196547 A1	11/12/2014
KR 10-0767966 B1	17/10/2007	CN 101156264 A	02/04/2008
		CN 101156264 B	25/05/2011
		JP 2008-537841 A	25/09/2008
		KR 10-2006-0107341 A	13/10/2006
		US 2006-0257739 A1	16/11/2006
		US 2012-0330589 A1	27/12/2012
		US 8277976 B2	02/10/2012
		US 8758937 B2	24/06/2014
		WO 2006-107173 A1	12/10/2006
KR 10-2016-0047237 A	02/05/2016	NONE	
KR 10-0582518 B1	24/05/2006	JP 4473967 B2	02/06/2010
		KR 10-2000-0075953 A	26/12/2000
		US 2003-0113626 A1	19/06/2003
		US 7052629 B2	30/05/2006
		WO 98-39808 A1	11/09/1998

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2018/003746
A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/133(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, C08L 33/08(2006.01)i, C08L 25/10(2006.01)i, C08L 29/04(2006.01)i, C08L 33/26(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/62; H01M 10/0525; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 4/134; H01M 4/131; H01M 4/133; H01M 4/36; C08L 33/08; C08L 25/10; C08L 29/04; C08L 33/26 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eCOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬이차전지, 마인더, 공중합체, 수용성 중합체, 습윤장도, 공액디엔계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 비닐계 단량체		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0019630 A (주식회사 엘지화학) 2009.02.25 청구항 1, 2, 4, 5, 10-14; 및 단락 [0026]-[0028], [0035], [0036], [0043], [0049] 참조.	1-8, 12-14
Y		9-11
Y	KR 10-2016-0015222 A (제온 코포레이션) 2016.02.12 청구항 1; 및 단락 [0074], [0082]-[0087], [0120], [0121] 참조.	9-11
Y	KR 10-0767966 B1 (주식회사 엘지화학) 2007.10.17 청구항 1-13; 및 단락 [0017]-[0025], [0041] 참조.	1-14
Y	KR 10-2016-0047237 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2016.05.02 청구항 1, 5, 7, 8, 11; 및 단락 [0026], [0040], [0043], [0045] 참조.	1-14
A	KR 10-0582518 B1 (니폰제온 가부시키가이샤) 2006.05.24 문헌 전체 참조.	1-14
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “B” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 07월 27일 (27.07.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 07월 30일 (30.07.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/003746

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0019630 A	2009/02/25	KR 10-1113043 B1	2012/02/27
KR 10-2016-0015222 A	2016/02/12	CN 105247718 A	2016/01/13
		US 2016-0126551 A1	2016/05/05
		US 9882216 B2	2018/01/30
		WO 2014-196547 A1	2014/12/11
KR 10-0767966 B1	2007/10/17	CN 101156264 A	2008/04/02
		CN 101156264 B	2011/05/25
		JP 2008-537841 A	2008/09/25
		KR 10-2006-0107341 A	2006/10/13
		US 2006-0257739 A1	2006/11/16
		US 2012-0330589 A1	2012/12/27
		US 8277976 B2	2012/10/02
		US 8758937 B2	2014/06/24
		WO 2006-107173 A1	2006/10/12
KR 10-2016-0047237 A	2016/05/02	없음	
KR 10-0582518 B1	2006/05/24	JP 4473967 B2	2010/06/02
		KR 10-2000-0075953 A	2000/12/26
		US 2003-0113626 A1	2003/06/19
		US 7052629 B2	2006/05/30
		WO 98-39808 A1	1998/09/11

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
H 0 1 M 4/48 (2010.01)		H 0 1 M 4/36		B
		H 0 1 M 4/48		

(81) 指定国・地域 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

(72) 発明者 ジュン・ウ・ユ
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

(72) 発明者 ジェ・ヨン・キム
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

F ターム(参考) 5H050 AA07 AA14 BA16 BA17 CA01 CA02 CA07 CA08 CA09 CA19
CB02 CB07 CB08 CB09 CB11 CB12 CB29 DA03 DA11 EA28
HA01 HA05 HA15