



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월05일

(11) 등록번호 10-2777026

(24) 등록일자 2025년02월28일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C08F 265/00* (2006.01)
H01G 11/38 (2013.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/622 (2013.01)
C08F 265/00 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7035170
(22) 출원일자(국제) 2019년06월24일
심사청구일자 2022년05월13일
- (85) 번역문제출일자 2020년12월07일
(65) 공개번호 10-2021-0023836
(43) 공개일자 2021년03월04일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/024968
(87) 국제공개번호 WO 2020/004332
국제공개일자 2020년01월02일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-124643 2018년06월29일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020080005375 A*
WO2015064411 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
니폰 세온 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
- (72) 발명자
메스다 마키
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 세온 가부시카이가이사 내
이토 유키에
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
니폰 세온 가부시카이가이사 내
- (74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 장정아

(54) 발명의 명칭 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물, 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물, 전기 화학 소자용 전극, 및 전기 화학 소자

(57) 요약

본 발명은, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수하고, 또한, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성 가능한 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 결합제와 유기 용매를 포함하고, 상기 결합제는, 입자상 중합체 A와 중합체 B를 포함하고, 상기 입자상 중합체 A는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고, 상기 셸부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가, -50°C 이상 20°C 이하이고, 상기 중합체 B를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가, $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이하인 것을 특징으로 한다.

(52) CPC특허분류

H01G 11/38 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

결착제와 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물로서,

상기 결착제는 입자상 중합체 A와 중합체 B를 포함하고,

상기 입자상 중합체 A는 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고,

상기 셸부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 -50°C 이상 20°C 이하이고,

상기 입자상 중합체 A를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이하이고,

상기 중합체 B를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $1000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이하인, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 결착제에 있어서의 상기 중합체 B의 함유 비율이, 60 질량% 이상 95 질량% 이하인, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 중합체 B가, 시아노기 함유 단량체 단위를 60 질량% 이상의 비율로 포함하는, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 코어부를 구성하는 중합체가, 가교성 단량체 단위를 0.01 질량% 이상 4.00 질량% 이하의 비율로 포함하는, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 결착제를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가, $5,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이상인, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물.

청구항 6

전극 활물질과, 제1항 또는 제2항에 기재된 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 포함하는, 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물.

청구항 7

제6항에 기재된 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성된 전극 합재층을 구비하는, 전기 화학 소자용 전극.

청구항 8

제7항에 기재된 전기 화학 소자용 전극을 구비하는, 전기 화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물, 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물, 전기 화학 소자용 전극, 및 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터 등의 전기 화학 소자는, 소형이며 경량, 또한, 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다.

[0003] 여기서, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지용의 전극은, 통상, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극 합재층(정극 합재층 또는 부극 합재층)을 구비하고 있다. 그리고, 이 전극 합재층은, 예를 들어, 전극 활물질과, 결합재를 포함하는 바인더 조성물 등을 포함하는 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하고, 도포한 슬러리 조성물을 건조시킴으로써 형성된다.

[0004] 이에, 근년에는, 전기 화학 소자의 가일층의 성능의 향상을 달성하기 위하여, 전극 합재층의 형성에 사용되는 바인더 조성물의 개량이 시도되고 있다.

[0005] 예를 들어, 특허문헌 1에서는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖는 제1 입자상 중합체를 포함하는 이차 전지 전극용 바인더 조성물을 사용함으로써, 우수한 레이트 특성 및 사이클 특성을 발휘할 수 있는 이차 전지를 제작하는 것이 제안되어 있다. 여기서, 특허문헌 1에서는, 상기 코어부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 -60°C 이상 -15°C 이하이고, 상기 셸부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 40°C 이상 200°C 이하인 것이 바람직하다는 취지가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 국제 공개 제2016/035286호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 그런데, 전기 화학 소자의 성능을 높이는 관점에서, 전극 합재층은, 필 강도(전극 합재층 중의 성분끼리의 밀착 강도, 및 전극 합재층과 집전체의 밀착 강도)가 우수한 것이 요구되고 있다.

[0008] 또한, 전기 화학 소자의 제조 프로세스에 있어서는, 전해액에 침지하기 전의 전극을 원하는 사이즈로 절단하는 경우가 있다. 이 때, 전극 합재층에 포함되는 결합재의 결합성이 불충분하면, 전극 합재층을 구성하는 전극 활물질 등이 전극 합재층으로부터 탈락할(이하, 「가루떨어짐」이라고도 한다) 우려가 있고, 그 후의 전기 화학 소자의 작동 환경 하에 있어서 전기 화학 소자의 성능의 저하를 일으킬 우려가 있다. 따라서, 전극 합재층에는, 가루가 떨어지기 어려운 것, 즉, 우수한 내가루떨어짐성도 필요시되고 있다.

[0009] 또한, 예를 들어, 전동 공구 및 전기 자동차 등의 재빠른 충방전이 요구되는 용도로 사용되는 경우, 전기 화학 소자는 높은 레이트 특성을 발휘할 필요가 있다.

[0010] 여기서, 근년, 전기 화학 소자를 고용량화하기 위하여, 전극 합재층을 고밀도화 및 고단위면적당중량화하는 것이 요구되고 있다.

[0011] 그러나, 상기 종래 기술의 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여, 고밀도화 및 고단위면적당중량화된 전극 합재층을 형성하여, 전기 화학 소자의 고용량화를 시도한 경우, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 전기 화학 소자의 레이트 특성이 불충분해지는 일이 있었다. 따라서, 상기 종래 기술의 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에는, 고밀도화 및 고단위면적당중량화한 경우라도, 얻어지는 전극 합재층에

우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 발휘시키고, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 높이는 점에 있어서 개선의 여지가 있었다.

[0012] 이에, 본 발명은, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수하고, 또한, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성 가능한 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물 및 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0013] 또한, 본 발명은, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수하고, 또한, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 당해 전극을 구비하고, 높은 레이트 특성을 갖는 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 소정의 셀부를 갖는 코어셀 구조의 입자상 중합체와, 소정의 성상을 갖는 중합체를 함유하는 결합재, 및 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 사용하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수하고, 또한, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성 가능한 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0016] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 결합재와 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물로서, 상기 결합재는, 입자상 중합체 A와 중합체 B를 포함하고, 상기 입자상 중합체 A는, 코어부와, 상기 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 셀부를 구비하는 코어셀 구조를 갖고, 상기 셀부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가, -50°C 이상 20°C 이하이고, 상기 중합체 B를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가, $100\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이상 $10,000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이하인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 상기 소정의 유리 전이 온도를 갖는 셀부를 구비하는 코어셀 구조의 입자상 중합체 A와, 상기 소정의 성상을 갖는 중합체 B를 함유하는 결합재, 및 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 사용하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성할 수 있다.

[0017] 한편, 「유리 전이 온도」, 및 「전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0018] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 상기 결합재에 있어서의 상기 중합체 B의 함유 비율이, 60 질량% 이상 95 질량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 결합재에 있어서의 상기 중합체 B의 함유 비율이 상기 소정의 범위 내이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있는 동시에, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 상기 중합체 B가, 시아노기 함유 단량체 단위를 60 질량% 이상의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 중합체 B가, 시아노기 함유 단량체 단위를 상기 소정의 비율로 포함하면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있는 동시에, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 상기 코어부를 구성하는 중합체가, 가교성 단량체 단위를 0.01 질량% 이상 4.00 질량% 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. 상기 코어부를 구성하는 중합체가, 가교성 단량체 단위를 상기 소정의 비율로 포함하면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있는 동시에, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 상기 결합재를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가, $5000\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 이상인 것이 바람직하다. 상기 결합재를 농도 8 질량%로 상기 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 상기 소정값 이상이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있는 동시에, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.

[0022] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물은, 전극 활물질과, 상술한 어느 하나의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 전극 활물질과, 상술한 어느 하나의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 포함하는 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 사용하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성할 수 있다.

[0023] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자용 전극은, 상술한 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성된 전극 합재층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 이러한 전기 화학 소자용 전극은, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 구비한다.

[0024] 그리고, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자는, 상술한 전기 화학 소자 전극용 전극을 구비하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 전기 화학 소자는, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 전극 합재층을 구비하고, 높은 레이트 특성을 발휘할 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 의하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성 가능한 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물 및 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.

[0026] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자용 전극을 제공할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 의하면, 당해 전극을 구비하고, 높은 레이트 특성을 발휘할 수 있는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0029] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물(이하, 간단히 「바인더 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다.)은, 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물(이하, 간단히 「슬러리 조성물」이라고 칭하는 경우가 있다.)을 조제할 때에 사용할 수 있다. 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 사용하여 조제한 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물은, 리튬 이온 이차 전지 등의 전기 화학 소자의 전극을 제조할 때에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자용 전극(이하, 간단히 「전극」이라고 칭하는 경우가 있다.)은, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자는, 본 발명의 전기 화학 소자용 전극을 구비하는 것을 특징으로 한다.

[0030] (전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물)

[0031] 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 결합제와 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물이다. 그리고, 상기 결합제는, 유리 전이 온도가 소정의 범위에 있는 셀부를 갖는 코어셀 구조의 입자상 중합체 A와, 소정의 성상을 갖는 중합체 B를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 상기 결합제 및 유기 용매에 더하여, 임의의 그 밖의 성분을 함유하고 있어도 된다.

[0032] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물은, 유리 전이 온도가 상기 소정의 범위에 있는 셀부를 갖는 코어셀 구조의 입자상 중합체 A와, 상기 소정의 성상을 갖는 중합체 B를 함유하는 결합제, 및 유기 용매를 포함하고 있기 때문에, 본 발명의 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하면, 예를 들어 고밀도이고 고단위면적당중량의 전극 합재층을 형성한 경우라도, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 따라서, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수하고, 또한, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성할 수 있다. 그 이유는 분명하지는 않지만, 이하와 같다고 추찰된다.

[0033] 즉, 바인더 조성물이, 소정의 유리 전이 온도의 셀부를 갖는 코어셀 구조의 입자상 중합체 A를 포함함으로써, 이러한 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 전극 합재층을 형성할 때, 전극의 프레스 후의 입자상 중합체 A의 접착 면적이 증대되기 때문에, 얻어지는 전극 합재층에 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을

부여할 수 있다고 추찰된다. 또한, 바인더 조성물이, 소정의 성상의 중합체 B를 포함함으로써, 이러한 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에 적당한 점도를 부여함으로써, 슬러리 조성물의 도공성을 높여, 얻어지는 전극 합재층에 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 부여할 수 있다고 추찰된다. 덧붙여, 바인더 조성물이, 당해 중합체 B를 포함함으로써, 슬러리 조성물 중에 전극 활물질 등을 침강시키지 않고 충분한 고형분 농도로 배합할 수 있기 때문에, 얻어지는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다고 추찰된다.

[0034] <결착재>

[0035] 결착재는, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 집전체 상에 전극 합재층을 형성함으로써 제조한 전극에 있어서, 전극 합재층에 포함되는 성분이 전극 합재층으로부터 탈리하지 않도록 유지하는 성분이다. 여기서, 본 발명의 바인더 조성물은, 결착재로서, 유리 전이 온도가 소정의 범위에 있는 셀부를 구비하는 코어셀 구조의 입자상 중합체 A와, 소정의 성상을 갖는 중합체 B를 함유한다.

[0036] <<입자상 중합체 A>>

[0037] 입자상 중합체 A는, 바인더 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층에 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 부여할 수 있는 성분이다.

[0038] [입자상 중합체 A의 구조]

[0039] 여기서, 입자상 중합체 A는, 코어부와, 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 셀부를 구비하는 코어셀 구조를 갖고 있다. 즉, 입자상 중합체 A의 셀부는, 코어부의 외표면의 일부를 덮고 있어도 되고, 코어부의 외표면의 전체를 덮고 있어도 된다.

[0040] 한편, 입자상 중합체 A는, 소기의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 상술한 코어부 및 셀부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 입자상 중합체 A는, 코어부의 내부에, 코어부와는 다른 중합체로 형성된 부분을 갖고 있어도 된다. 구체예를 들면, 입자상 중합체 A를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가, 코어부의 내부에 잔류하고 있어도 된다. 단, 소기의 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 입자상 중합체 A는 코어부 및 셀부만을 구비하는 것이 바람직하다.

[0041] -코어부-

[0042] =조성=

[0043] 코어부를 구성하는 중합체는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 산기 함유 단량체 단위, (메트)아크릴산 에스테르 단량체 단위, 및 가교성 단량체 단위 등을 포함할 수 있다.

[0044] 한편, 본 명세서에 있어서, 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 반복 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다.

[0045] ==산기 함유 단량체 단위==

[0046] 산기 함유 단량체 단위는, 산기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 코어부를 구성하는 중합체가, 산기 함유 단량체 단위를 함유하고 있으면, 우수한 결착력을 발휘할 수 있기 때문에, 얻어지는 전극 합재층은, 더욱 우수한 필 강도를 발휘할 수 있다.

[0047] 여기서, 산기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 및 인산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

[0048] 카르복실산기 함유 단량체로는, 모노카르복실산 및 그 유도체, 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0049] 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.

[0050] 모노카르복실산 유도체로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, α -아세톡시아크릴산, β -trans-아릴옥시아크릴산, α -클로로- β -E-메톡시아크릴산 등을 들 수 있다.

[0051] 디카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0052] 디카르복실산 유도체로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산모노에스테르를

들 수 있다.

- [0053] 디카르복실산의 산 무수물로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0054] 또한, 카르복실산기 함유 단량체로는, 가수분해에 의해 카르복실기를 생성하는 산 무수물도 사용할 수 있다.
- [0055] 또한, 술폰산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0056] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.
- [0057] 또한, 인산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0058] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0059] 이들 산기 함유 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그리고, 이들 산기 함유 단량체 중에서도, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도를 한층 더 높이는 관점에서, 카르복실산기 함유 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 및 푸마르산을 사용하는 것이 바람직하며, 메타크릴산을 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- [0060] 그리고, 코어부를 구성하는 중합체 중의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 코어부를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 한 경우에, 1.00 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.50 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.00 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 3.00 질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 4.00 질량% 이상인 것이 가장 바람직하며, 10.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 8.00 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 6.00 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 5.00 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층의 필 강도를 한층 더 높일 수 있다.
- [0061] ==가교성 단량체 단위==
- [0062] 가교성 단량체 단위는, 가교성 단량체 유래의 반복 단위이다. 가교성 단량체란, 중합하였을 때에 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체이다. 그리고, 코어부를 구성하는 중합체가, 가교성 단량체 단위를 함유하고 있으면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있는 동시에, 입자상 중합체 A의 전해액 팽윤도를 낮게 할 수 있다. 따라서, 전해액 중에 있어서 입자상 중합체 A의 과도한 팽윤에 의해, 전극 합재층의 공극 부분이 줄어드는 것을 억제하여, 전기 화학 소자의 내부 저항을 저감함으로써, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다. 가교성 단량체의 예로는, 1 분자당 2 이상의 반응성기를 갖는 단량체를 들 수 있다.
- [0063] 보다 구체적으로는, 가교성 단량체로는, 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 다관능 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 단량체를 들 수 있다.
- [0064] 분자 중에 2개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 2관능 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 단량체로는, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 에틸렌디아크릴레이트, 에틸렌디메타크릴레이트, 2-하이드록시-3-아크릴로일옥시프로필메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 프로폭시화 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 9,9-비스[4-(2-아크릴로일옥시에톡시)페닐]플루오렌, 프로폭시화 비스페놀 A 디아크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디아크릴레이트, 1,10-데칸디올디아크릴레이트, 1,6-헥산디올디아크릴레이트, 1,9-노난디올디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에톡시화 비스페놀 A 디메타크릴레이트, 트리스클로데칸디메탄올디메타크릴레이트, 1,10-데칸디올디메타크릴레이트, 1,6-헥산디올디메타크릴레이트, 1,9-노난디올디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 에톡시화 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 및 글리세린디메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0065] 분자 중에 3개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 3관능 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 단량체로는, 에톡시화 이소시아누르산트리아크릴레이트, ϵ -카프로락톤 변성 트리스-(2-아크릴옥시에틸)이소시아누레이트, 에톡시화 글리세린트리아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 및 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트 등을 들 수 있다.

- [0066] 분자 중에 4개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 4관능 이상의 에틸렌성 불포화 카르복실산에스테르 단량체로는, 디트리메틸올프로판테트라아크릴레이트, 에톡시화 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨폴리아크릴레이트, 및 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0067] 이들 중에서도, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높이는 관점에서, 알릴메타크릴레이트(2관능), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(2관능), 트리메틸올프로판트리아크릴레이트(3관능), 및 에톡시화 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(4관능)를 사용하는 것이 바람직하고, 알릴메타크릴레이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0068] 그리고, 코어부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 코어부를 구성하는 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 하여, 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.02 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 4.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.00 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.40 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있는 동시에, 결합제의 전해액 팽윤도를 더욱 낮게 할 수 있기 때문에, 얻어지는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 내부 저항을 더욱 저감하여, 이러한 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높일 수 있다. 또한, 코어부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써, 코어부를 구성하는 중합체의 조제시에 있어서의 중합 반응을 양호하게 행할 수 있다.
- [0069] ==(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위==
- [0070] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 유래의 반복 단위이다. 여기서, 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 또는 메타크릴을 의미한다. 그리고, 코어부를 구성하는 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 함유하고 있으면, 얻어지는 전극 합재층에 적당한 전해액과의 친화성을 부여할 수 있어, 이러한 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.
- [0071] (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 에틸렌성 불포화 결합의 수가 1개인 (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체를 들 수 있다. (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체로는, 직쇄형 알킬기를 갖는 것과 분기쇄형 알킬기를 갖는 것을 들 수 있다. 예를 들어, (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 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. 이들 중에서도, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높이는 관점에서, 부틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 이들은 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0072] 그리고, 코어부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 코어부를 구성하는 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 하여, 30.00 질량% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 40.50 질량% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하며, 98.00 질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 95.60 질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 코어부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 전극 합재층에 적당한 전해액과의 친화성을 부여할 수 있어, 이러한 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높일 수 있다.
- [0073] ==그 밖의 단량체 단위==
- [0074] 또한, 코어부를 구성하는 중합체는, 상술한 바와 같은 각종 단량체와 공중합 가능한 그 밖의 단량체 유래의, 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 그러한 그 밖의 단량체 단위를 형성할 수 있는 그 밖의 단량체로는, 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물 중의 결합성 성분의 제조에 사용될 수 있는 기지의 단량체를 사용할 수 있다. 보다 구체적으로는, 예를 들어, 그 밖의 단량체로는, 스티렌, α-메틸스티렌, 부톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, 2-시아노에틸아크릴레이트, 2-시아노에틸메타크릴레이트 등의 시아노기 함유 단량체; 아크릴아미드, 디메틸아크릴아미드, 하이드록시에틸아크릴아

미드 등의 아미드기 함유 단량체; 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0075] 그리고, 코어부를 구성하는 중합체 중의 그 밖의 단량체 단위의 함유 비율은, 코어부를 구성하는 중합체 중의 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 한 경우에, 50.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.00 질량%여도 된다.

[0076] =유리 전이 온도=

[0077] 코어부를 구성하는 중합체는, 유리 전이 온도가 -40°C 이상인 것이 바람직하고, -15°C 이상인 것이 보다 바람직하며, 80°C 이하인 것이 바람직하고, 35°C 이하인 것이 보다 바람직하고, 26°C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한값 이상이면, 입자상 중합체 A의 전해액 팽윤도를 낮게 할 수 있다. 따라서, 전해액 중에 있어서 입자상 중합체 A의 과도한 팽윤에 의해, 전극 합제층의 공극 부분이 줄어드는 것을 억제하여, 전기 화학 소자의 내부 저항을 저감함으로써, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 높일 수 있다. 또한, 코어부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 전극 합제층의 프레스성을 양호한 것으로 하여, 프레스에 의해 효과적으로 전극 합제층을 고밀도화할 수 있다. 한편, 코어부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도는, 통상, 후술하는 셀부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도보다 높은 것으로 한다. 또한, 코어부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 코어부를 구성하는 중합체의 조제에 사용하는 단량체 조성물 중에 있어서, (메트)아크릴산에스테르 단량체의 종류 및/또는 배합량을 변경하는 것, 그 밖의 단량체의 종류 또는 비율을 변경하는 것 등에 의해 제어할 수 있다.

[0078] -셀부-

[0079] =유리 전이 온도=

[0080] 셀부를 구성하는 중합체는, 통상, 상술한 코어부를 구성하는 중합체와는 다른 중합체이다. 그리고, 셀부를 구성하는 중합체는, 유리 전이 온도가, -50°C 이상일 필요가 있고, -40°C 이상인 것이 바람직하고, -35°C 이상인 것이 보다 바람직하며, 20°C 이하일 필요가 있고, 10°C 이하인 것이 바람직하고, 4°C 이하인 것이 보다 바람직하고, -10°C 이하인 것이 더욱 바람직하다. 셀부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 상기 하한값 이상이면, 입자상 중합체 A의 전해액 팽윤도를 낮게 할 수 있다. 따라서, 전해액 중에 있어서 입자상 중합체 A의 과도한 팽윤에 의해, 전극 합제층의 공극 부분이 줄어드는 것을 억제하여, 전기 화학 소자의 내부 저항을 저감함으로써, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 높일 수 있다. 또한, 셀부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도가 상기 상한값 이하이면, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 높일 수 있다.

[0081] 한편, 셀부를 구성하는 중합체의 유리 전이 온도는, 예를 들어, 후술하는 셀부를 구성하는 중합체의 조제에 사용하는 단량체 조성물 중에 있어서, (메트)아크릴산에스테르 단량체의 종류 및/또는 배합량을 변경하는 것, 그 밖의 단량체의 종류 및/또는 비율을 변경하는 것 등에 의해 제어할 수 있다.

[0082] =조성=

[0083] 셀부를 구성하는 중합체는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, 수산기 함유 단량체 단위, 가교성 단량체 단위 등을 포함할 수 있다.

[0084] ==(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위==

[0085] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는 (메트)아크릴산에스테르 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 셀부를 구성하는 중합체가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하고 있으면, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.

[0086] (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용할 수 있다. 그리고, 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높이는 관점에서, (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 부틸아크릴레이트 및 메틸메타크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.

[0087] 한편, 셀부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 셀부를 구성하는 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 하여, 40.00 질량% 이상인 것이 바람직하고, 78.00 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 92.00 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 99.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 98.00 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95.00 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 셀부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있다.

- [0088] ==산기 함유 단량체 단위==
- [0089] 산기 함유 단량체 단위는, 산기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 셀부를 구성하는 중합체가 산기 함유 단량체 단위를 포함하고 있으면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.
- [0090] 산기 함유 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 산기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그리고, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높이는 관점에서, 산기 함유 단량체로는, 아크릴산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0091] 한편, 셀부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 셀부를 구성하는 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 하여, 0.50 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.00 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.50 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.60 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 10.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 7.00 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.00 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 셀부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있다.
- [0092] ==수산기 함유 단량체 단위==
- [0093] 수산기 함유 단량체 단위는, 수산기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 셀부를 구성하는 중합체가 수산기 함유 단량체 단위를 포함하고 있으면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.
- [0094] 수산기 함유 단량체 단위로는, 예를 들어, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시프로필아크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, 2-하이드록시프로필메타크릴레이트 등을 들 수 있다. 그리고, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높이는 관점에서, 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0095] 한편, 셀부를 구성하는 중합체 중에 있어서의 수산기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 본 발명의 원하는 효과가 얻어지는 범위 내에서 임의로 조절할 수 있다.
- [0096] ==가교성 단량체 단위==
- [0097] 가교성 단량체 단위는, 가교성 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 셀부를 구성하는 중합체가, 가교성 단량체 단위를 함유하고 있으면, 입자상 중합체 A의 전해액 팽윤도를 낮게 할 수 있다. 따라서, 전해액 중에 있어서 입자상 중합체 A의 과도한 팽윤에 의해, 전극 합재층의 공극 부분이 줄어드는 것을 억제하여, 전기 화학 소자의 내부 저항을 저감함으로써, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다. 한편, 가교성 단량체로는, 「코어부」의 항에서 상술한 가교성 단량체를 사용할 수 있다.
- [0098] 그리고, 셀부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 셀부를 구성하는 중합체에 함유되는 전체 반복 단위를 100.00 질량%로 하여, 0.01 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.02 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.40 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 4.00 질량% 이하인 것이 바람직하고, 1.00 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 셀부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율을 상기 하한값 이상으로 함으로써, 결정체의 전해액 팽윤도를 더욱 낮게 할 수 있기 때문에, 얻어지는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 내부 저항을 더욱 저감하여, 이러한 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높일 수 있다. 또한, 셀부를 구성하는 중합체 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율을 상기 상한값 이하로 함으로써, 셀부를 구성하는 중합체의 조제시에 있어서의 중합 반응을 양호하게 행할 수 있다.
- [0099] -코어부와 셀부의 질량비-
- [0100] 입자상 중합체 A에 있어서의 코어부와 셀부의 질량비는 특별히 한정되지 않지만, 입자상 중합체 A에 있어서의 셀부의 질량 비율은, 입자상 중합체 A 전체를 100 질량%로 하여, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 30 질량% 이하인 것이 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 입자상 중합체 A에 있어서의 셀부의 질량 비율이 상기 하한 이상이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다. 한편, 셀부의 질량 비율이 상기 상한 이하이면, 입자상 중합체 A의 전해액 팽윤도를 낮게 하여, 얻어지는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다.

- [0101] [입자상 중합체 A의 점도]
- [0102] 입자상 중합체 A는, 입자상 중합체 A를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하고, $500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 보다 바람직하며, $150 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다. 입자상 중합체 A와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에 충분한 고형분 농도로 전극 활물질을 배합할 수 있기 때문에, 이러한 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합제층을 구비하는 전기 화학 소자에 더욱 우수한 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0103] [입자상 중합체 A의 유기 용매 불용해분량]
- [0104] 입자상 중합체 A를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하였을 때의 불용해분량은, 70 질량% 이상인 것이 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 94 질량% 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 100 질량%, 즉, 유기 용매에 대하여 불용이어도 된다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다. 입자상 중합체 A의 유기 용매 불용해분량이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 전극 합제층을 구비하는 이차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 유기 용매 불용해분량은, 입자상 중합체 A의 조제에 사용하는 단량체 조성물 중에 있어서, 가교성 단량체의 배합량을 조절함으로써 제어할 수 있다. 또한, 상기 불용해분량은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0105] [입자상 중합체 A의 조제 방법]
- [0106] 그리고, 상술한 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체 A는, 예를 들어, 코어부의 중합체를 형성하는 단량체와, 셸부의 중합체를 형성하는 단량체를 사용하고, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 입자상 중합체 A는, 앞선 단계의 중합체를 뒤의 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 것과 같은 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.
- [0107] 이에, 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체 A를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.
- [0108] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서, 예를 들어, 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면 활성제, 또는 옥타데실아민아세트산염 등의 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로서, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 쿠멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.
- [0109] 그리고, 중합 순서로는, 먼저, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 일괄적으로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 얻는다. 또한, 이 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 존재 하에 셸부를 형성하는 단량체의 중합을 행함으로써, 상술한 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체 A를 얻을 수 있다.
- [0110] 이 때, 코어부의 외표면을 셸부에 의해 부분적으로 덮는 관점에서, 셸부의 중합체를 형성하는 단량체는, 복수회로 분할하거나, 또는, 연속하여 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 셸부의 중합체를 형성하는 단량체를 중합계에 분할하거나, 또는, 연속으로 공급함으로써, 셸부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셸부를 형성할 수 있다.
- [0111] [입자상 중합체 A의 함유 비율]
- [0112] 결합재 중에 있어서의 입자상 중합체 A의 함유 비율은, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결합재 중에 있어서의 입자상 중합체 A의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다. 한편, 결합재 중에 있어서의 입자상 중합체 A의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 슬러리 조성물의 도공성을 충분히 높게 확보할 수 있다.
- [0113] <<중합체 B>>

- [0114] 중합체 B는, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에 적당한 점도를 부여할 수 있는 성분이다. 이에 의해, 이러한 슬러리 조성물의 도공성을 높여, 얻어지는 전극 합제층에 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 부여할 수 있다. 또한, 슬러리 조성물 중에 전극 활물질 등을 침강시키지 않고 충분한 고형분 농도로 배합할 수 있기 때문에, 얻어지는 전극 합제층을 구비하는 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 부여할 수도 있다.
- [0115] [점도]
- [0116] 중합체 B는, 중합체 B를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상일 필요가 있고, $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 바람직하고, $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $4,720 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 더욱 바람직하며, $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하일 필요가 있고, $9,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하고, $8,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $5,300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다. 중합체 B와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물은 도공성이 우수하기 때문에, 얻어지는 전극 합제층은 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 발휘할 수 있다. 한편, 중합체 B와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에 충분한 고형분 농도로 전극 활물질을 배합할 수 있기 때문에, 이러한 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합제층을 구비하는 전기 화학 소자에 우수한 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0117] [구조]
- [0118] 중합체 B는, 상술한 소정의 성상을 갖는 한, 특별히 한정되는 일은 없고, 유기 용매 중에 있어서, 입자상이어도 되고, 비입자상이어도 되는데, 통상은 비입자상이다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다.
- [0119] [조성]
- [0120] 중합체 B는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 시아노기 함유 단량체 단위, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 산기 함유 단량체 단위, 및 아미드기 함유 단량체 단위 등을 포함할 수 있다.
- [0121] -시아노기 함유 단량체 단위-
- [0122] 시아노기 함유 단량체 단위는, 시아노기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 중합체 B가 시아노기 함유 단량체 단위를 포함하고 있으면, 중합체 B의 전해액 팽윤도를 낮게 할 수 있다. 따라서, 전해액 중에 있어서 중합체 B의 과도한 팽윤에 의해, 전극 합제층의 공극 부분이 줄어드는 것을 억제하여, 전기 화학 소자의 내부 저항을 저감함으로써, 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다. 또한, 중합체 B가 시아노기 함유 단량체 단위를 포함하고 있으면, 중합체 B의 폴리머 강도가 향상되기 때문에, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수도 있다.
- [0123] 시아노기 함유 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 시아노기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그리고, 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높이는 관점에서, 시아노기 함유 단량체로는, 아크릴로니트릴을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0124] 중합체 B 중에 있어서의 시아노기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 B에 함유되는 전체 반복 단위를 100.0 질량%로 하여, 60.0 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65.0 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 80.0 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 90.0 질량% 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 99.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 95.0 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 93.0 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체 B 중에 있어서의 시아노기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 하한 이상이면, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있는 동시에, 이러한 전극 합제층을 구비하는 전기 화학 소자의 레이트 특성을 한층 더 높일 수 있다. 한편, 중합체 B 중에 있어서의 시아노기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 얻어지는 전극 합제층의 프레스성을 양호한 것으로 하여, 프레스에 의해 효과적으로 전극 합제층을 고밀도화할 수 있다.
- [0125] -(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0126] (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 중합체 B가 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하고 있으면, 얻어지는 전극 합제층의 프레스성을 양호한 것

으로 하여, 프레스에 의해 효과적으로 전극 합재층을 고밀도화할 수 있다.

- [0127] (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용할 수 있다. 그리고, 전극 합재층의 프레스성을 높이는 관점에서, (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 부틸아크릴레이트를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0128] 중합체 B 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 B에 함유되는 전체 반복 단위를 100 질량%로 하여, 1.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2.0 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 2.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 4.0 질량% 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 60.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 40.0 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 32.0 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10.0 질량% 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 중합체 B 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 얻어지는 전극 합재층의 프레스성을 더욱 양호한 것으로 하여, 프레스에 의해 효과적으로 전극 합재층을 더욱 고밀도화할 수 있다.
- [0129] -산기 함유 단량체 단위-
- [0130] 산기 함유 단량체 단위는, 산기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 그리고, 중합체 B가 산기 함유 단량체 단위를 포함하고 있으면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.
- [0131] 산기 함유 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 산기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그리고, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높이는 관점에서, 산기 함유 단량체로는, 아크릴산을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0132] 중합체 B 중에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 중합체 B에 함유되는 전체 반복 단위를 100 질량%로 하여, 0.5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1.0 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.0 질량% 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 40.0 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20.0 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 5.0 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체 B 중에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있다.
- [0133] -아미드기 함유 단량체 단위-
- [0134] 아미드기 함유 단량체 단위는, 아미드기 함유 단량체 유래의 반복 단위이다. 아미드기 함유 단량체로는, 「입자상 중합체 A」의 항에서 상술한 아미드기 함유 단량체를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 아미드기 함유 단량체로는, 아크릴아미드를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0135] 한편, 중합체 B 중에 있어서의 아미드기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 본 발명의 원하는 효과가 얻어지는 범위 내에서 임의로 조정할 수 있다.
- [0136] [중합체 B의 유기 용매 불용해분량]
- [0137] 중합체 B를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하였을 때의 불용해분량은, 50 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 중합체 B를 유기 용매와 혼합하였을 때의 불용해분량은, 0.1 질량% 이상이어도 된다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다. 중합체 B의 유기 용매 불용해분량이 상기 상한값 이하이면, 바인더 조성물을 사용하여 조제한 슬러리 조성물의 고형분 농도를 더욱 높일 수 있다. 이것은, 바인더 조성물 중에 있어서 중합체 B가 전극 활물질 등의 고형분이 서로 응집하는 것을 억제하도록 작용하기 때문이라고 추찰된다. 한편, 상기 불용해분량은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0138] [중합체 B의 조제 방법]
- [0139] 상술한 중합체 B의 조제 방법은 특별히 한정되지 않지만, 중합체 B는, 예를 들어, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 과황산칼륨 등의 중합 개시제를 첨가하여 중합 반응시킴으로써 조제할 수 있다.
- [0140] 여기서, 중합체 B의 조제에 사용하는 단량체 조성물 중의 각 단량체의 함유 비율은, 중합체 B 중의 각 반복 단위의 함유 비율에 준하여 정할 수 있다.
- [0141] 그리고, 중합 양식은, 특별히 제한 없이, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법

도 이용할 수 있다. 또한, 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 이용할 수 있다.

[0142] [중합체 B의 함유 비율]

[0143] 결착재 중에 있어서의 중합체 B의 함유 비율은, 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 95 질량% 이하인 것이 바람직하고, 90 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 결착재 중에 있어서의 중합체 B의 함유 비율이 상기 하한값 이상이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높이는 동시에, 이러한 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높일 수 있다. 한편, 결착재 중에 있어서의 중합체 B의 함유 비율이 상기 상한 이하이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.

[0144] <<결착재(입자상 중합체 A 및 중합체 B)의 점도>>

[0145] 결착재(입자상 중합체 A 및 중합체 B)는, 결착재를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 바람직하고, $300 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 보다 바람직하고, $1,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 더욱 바람직하고, $5,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상인 것이 한층 더 바람직하며, $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 바람직하고, $9,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $8,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 유기 용매는, 바인더 조성물 중에 입자상 중합체 A 및 중합체 B와 함께 함유되는 유기 용매이다. 이러한 유기 용매에 대해서는 후술한다. 결착재와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이상이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물은 도공성이 우수하기 때문에, 얻어지는 전극 합재층은 더욱 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 발휘할 수 있다. 한편, 결착재와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $10,000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 이하이면, 바인더 조성물을 포함하는 슬러리 조성물에 충분한 고형분 농도로 전극 활물질을 배합할 수 있기 때문에, 이러한 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자에 더욱 우수한 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0146] 또한, 결착재를 농도 8 질량%로 유기 용매와 혼합하여 얻은 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도는, $5,000 \text{ mPa}$ 이상인 것이 특히 바람직하다. 결착재와 유기 용매의 혼합액의 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도가 $5,000 \text{ mPa}$ 이상이면, 얻어지는 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 한층 더 높일 수 있는 동시에, 당해 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자에 한층 더 우수한 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0147] <유기 용매>

[0148] 또한, 본 발명의 바인더 조성물의 유기 용매로는, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, 이소부탄올, t-부탄올, 펜탄올, 헥산올, 헵탄올, 옥탄올, 노난올, 데칸올, 아밀알코올 등의 알코올류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 시클로헥산온 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸 등의 에스테르류, 디에틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류, N,N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등의 아미드계 극성 유기 용매, 톨루엔, 크실렌, 클로로벤젠, 오르토디클로로벤젠, 파라디클로로벤젠 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 혼합하여 사용해도 된다. 그리고, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 전기 화학 소자의 레이트 특성을 더욱 높이는 관점에서, 유기 용매로는, NMP를 사용하는 것이 바람직하다.

[0149] <그 밖의 성분>

[0150] 본 발명의 바인더 조성물은, 상기 성분 외에, 보강재, 레벨링제, 점도 조정제, 전해액 첨가제 등의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이들 성분은, 공지인 것, 예를 들어 국제 공개 제2012/115096호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 또한, 이들 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0151] <바인더 조성물의 조제>

[0152] 그리고, 본 발명의 바인더 조성물은, 상술한 입자상 중합체 A, 중합체 B, 유기 용매, 및 임의의 그 밖의 성분을, 기지의 방법으로 혼합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 뇌래기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네티리 믹서, 필 믹스 등의 혼합기를 사용하여 상기 각 성분을 혼합함으로써, 바인더 조성물을 조제할 수 있다.

- [0153] 한편, 입자상 중합체 A와 중합체 B를 각각 유기 용매 중에서 중합한 경우, 입자상 중합체 A가 유기 용매 중에 분산되어 이루어지는 분산액과 중합체 B가 유기 용매 중에 용해 또는 분산되어 이루어지는 분산액을 그대로 혼합하여, 바인더 조성물을 조제할 수 있다.
- [0154] (전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물)
- [0155] 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물은, 전극 활물질과, 상술한 바인더 조성물을 포함하고, 임의로, 도전재 및 그 밖의 성분을 더 함유한다. 즉, 본 발명의 슬러리 조성물은, 통상은, 상술한 유기 용매 중에, 전극 활물질과, 상술한 입자상 중합체 A와, 중합체 B를 함유하고, 임의로, 도전재 및/또는 그 밖의 성분을 더 함유한다. 그리고, 본 발명의 슬러리 조성물은 상술한 바인더 조성물을 포함하고 있으므로, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 형성한 전극 합체층은, 고밀도 또한 고단위면적당중량으로 한 경우라도, 우수한 필 강도 및 내가루떨어짐성을 갖는 동시에, 전기 화학 소자에 우수한 레이트 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0156] 한편, 이하에서는, 일례로서 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물이 리튬 이온 이차 전지 전극용 슬러리 조성물인 경우에 대하여 설명하는데, 본 발명은 하기의 일례에 한정되는 것은 아니다.
- [0157] <전극 활물질>
- [0158] 전극 활물질은, 이차 전지의 전극에 있어서 전자를 주고받는 물질이다. 그리고, 리튬 이온 이차 전지용의 정극 활물질로는, 통상은, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질을 사용한다.
- [0159] 구체적으로는, 리튬 이온 이차 전지용의 정극 활물질로는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO_2), 망간산리튬(LiMn_2O_4), 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO_2), Co-Ni-Mn의 리튬 함유 복합 산화물($\text{Li}(\text{Co Mn Ni})\text{O}_2$), Ni-Mn-Al의 리튬 함유 복합 산화물, Ni-Co-Al의 리튬 함유 복합 산화물, 올리빈형 인산철리튬(LiFePO_4), 올리빈형 인산망간리튬(LiMnPO_4), Li_2MnO_3 - LiNiO_2 계 고용체, $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 < x < 2$)로 나타내어지는 리튬 과잉의 스피넬 화합물, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.17}\text{Li}_{0.2}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.56}]\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 등의 기지의 정극 활물질을 들 수 있다.
- [0160] 한편, 정극 활물질의 배합량 및 입자경은, 특별히 한정되지 않고, 종래 사용되고 있는 정극 활물질과 동일하게 할 수 있다.
- [0161] 또한, 리튬 이온 이차 전지용의 부극 활물질로는, 예를 들어, 탄소계 부극 활물질, 금속계 부극 활물질, 및 이들을 조합한 부극 활물질 등을 들 수 있다.
- [0162] 여기서, 탄소계 부극 활물질이란, 리튬을 삽입(「도프」라고도 한다.) 가능한, 탄소를 주골격으로 하는 활물질을 말하며, 탄소계 부극 활물질로는, 예를 들어 탄소질 재료와 흑연질 재료를 들 수 있다.
- [0163] 그리고, 탄소질 재료로는, 예를 들어, 이(易)흑연성 탄소, 유리상 탄소 등으로 대표되는 비정질 구조에 가까운 구조를 갖는 난(難)흑연성 탄소 등을 들 수 있다.
- [0164] 여기서, 이흑연성 탄소로는, 예를 들어, 석유 또는 석탄으로부터 얻어지는 타르 피치를 원료로 한 탄소 재료를 들 수 있다. 구체예를 들면, 코크스, 메소카본 마이크로 비즈(MCMB), 메소페이즈 피치계 탄소 섬유, 열 분해 기상 성장 탄소 섬유 등을 들 수 있다.
- [0165] 또한, 난흑연성 탄소로는, 예를 들어, 페놀 수지 소성체, 폴리아크릴로니트릴계 탄소 섬유, 의사등방성 탄소, 푸르푸릴알코올 수지 소성체(PFA), 하드 카본 등을 들 수 있다.
- [0166] 또한, 흑연질 재료로는, 예를 들어, 천연 흑연, 인조 흑연 등을 들 수 있다.
- [0167] 여기서, 인조 흑연으로는, 예를 들어, 이흑연성 탄소를 포함한 탄소를 주로 2800°C 이상에서 열처리한 인조 흑연, MCMB를 2000°C 이상에서 열처리한 흑연화 MCMB, 메소페이즈 피치계 탄소 섬유를 2000°C 이상에서 열처리한 흑연화 메소페이즈 피치계 탄소 섬유 등을 들 수 있다.
- [0168] 또한, 금속계 부극 활물질이란, 금속을 포함하는 활물질로, 통상은, 리튬의 삽입이 가능한 원소를 구조에 포함하고, 리튬이 삽입된 경우의 단위 질량당의 이론 전기 용량이 500 mAh/g 이상인 활물질을 말한다. 금속계 활물질로는, 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금을 형성할 수 있는 단체 금속(예를 들어, Ag, Al, Ba, Bi, Cu, Ga, Ge, In, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Zn, Ti 등) 및 그 합금, 그리고, 그들의 산화물, 황화물, 질화물, 규화물, 탄화물, 인화물 등이 사용된다. 이들 중에서도, 금속계 부극 활물질로는, 규소를 포함하는 활물질(실리콘계 부극 활물질)이 바람직하다. 실리콘계 부극 활물질을 사용함으로써, 리튬 이온 이차 전지를 고용량화할

수 있기 때문이다.

[0169] 실리콘계 부극 활물질로는, 예를 들어, 규소(Si), 규소를 포함하는 합금, SiO, SiO_x, Si 함유 재료를 도전성 카본으로 피복 또는 복합화하여 이루어지는 Si 함유 재료와 도전성 카본의 복합화물 등을 들 수 있다. 한편, 이들 실리콘계 부극 활물질은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0170] 한편, 부극 활물질의 배합량 및 입자경은, 특별히 한정되지 않고, 종래 사용되고 있는 부극 활물질과 동일하게 할 수 있다.

[0171] <도전재>

[0172] 도전재는, 전극 활물질끼리의 전기적 접촉을 확보하기 위한 것이다. 그리고, 도전재로는, 카본 블랙(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙(등록상표), 퍼니스 블랙 등), 단층 또는 다층의 카본 나노튜브(다층 카본 나노튜브에는 컵 스텍형이 포함된다), 카본 나노혼, 기상 성장 탄소 섬유, 폴리머 섬유를 소성 후에 파쇄하여 얻어지는 밀드 카본 섬유, 단층 또는 다층 그래핀, 폴리머 섬유로 이루어지는 부직포를 소성하여 얻어지는 카본 부직포 시트 등의 도전성 탄소 재료; 각종 금속의 파이버 또는 박 등을 사용할 수 있다.

[0173] 이들은 1종 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 또한, 도전재의 배합량 및 입자경은, 특별히 한정되지 않고, 종래 사용되고 있는 도전재와 동일하게 할 수 있다.

[0174] <바인더 조성물>

[0175] 바인더 조성물로는, 상술한 입자상 중합체 A, 중합체 B, 및 유기 용매를 포함하는 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물을 사용한다.

[0176] 여기서, 슬러리 조성물의 고형 성분 중의 결합재(입자상 중합체 A 및 중합체 B)의 함유 비율은, 입자상 중합체 A, 중합체 B, 전극 활물질, 및 (함유하는 경우에는) 도전재의 전체 배합량을 100 질량%로 하여, 0.3 질량% 이상인 것이 바람직하며, 3 질량% 이하인 것이 바람직하고, 2.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 슬러리 조성물의 고형 성분 중에 있어서의 결합재의 함유 비율이 상기 범위 내이면, 얻어지는 전극 합제층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 더욱 높일 수 있다.

[0177] <그 밖의 성분>

[0178] 슬러리 조성물에 배합할 수 있는 그 밖의 성분으로는, 특별히 한정하지 않고, 본 발명의 바인더 조성물에 배합할 수 있는 그 밖의 성분과 동일한 것을 들 수 있다. 또한, 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0179] <슬러리 조성물의 조제>

[0180] 상술한 슬러리 조성물은, 상기 각 성분을 유기 용매 중에 용해 또는 분산시킴으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 뇌격기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네티리 믹서, 필 믹스 등의 혼합기를 사용하여 상기 각 성분과 유기 용매를 혼합함으로써, 슬러리 조성물을 조제할 수 있다. 한편, 슬러리 조성물의 조제에 사용할 수 있는 유기 용매로는, 「전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물」의 항에서 상술한 유기 용매를 들 수 있다. 또한, 슬러리 조성물의 조제에 사용하는 유기 용매로서, 바인더 조성물에 포함되어 있는 유기 용매를 사용해도 된다.

[0181] 또한, 예를 들어, 입자상 중합체 A와, 중합체 B와, 유기 용매를 혼합한 후, 전극 활물질 및 그 밖의 임의 성분을 첨가하는 등, 바인더 조성물의 조제와, 후술하는 슬러리 조성물의 조제를 동시에 실시해도 된다.

[0182] (전기 화학 소자용 전극)

[0183] 본 발명의 전기 화학 소자용 전극은, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 형성된 전극 합제층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 전극은, 집전체와, 집전체 상에 형성된 전극 합제층을 구비하고, 전극 합제층은 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 형성되어 있다. 즉, 본 발명의 전극이 구비하는 전극 합제층에는, 적어도, 전극 활물질, 입자상 중합체 A, 중합체 B가 함유되어 있고, 임의로, 그 밖의 성분이 함유되어 있다. 한편, 전극 합제층 중에 포함되어 있는 각 성분은, 상기 슬러리 조성물 중에 포함되어 있던 것으로, 이들 각 성분의 호적한 존재비는, 슬러리 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다.

[0184] 그리고, 본 발명의 전극이 구비하는 전극 합제층은, 본 발명의 슬러리 조성물을 사용하여 형성되어 있으므로, 고밀도 또한 고단위면적당량으로 한 경우라도, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자

에 높은 레이트 특성을 부여할 수 있다.

[0185] <제조 방법>

[0186] 한편, 본 발명의 전극은, 예를 들어, 상술한 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 집전체 상에 도포된 슬러리 조성물을 건조하여 집전체 상에 전극 합재층을 형성하는 공정(건조 공정)을 거쳐 제조된다.

[0187] <<도포 공정>>

[0188] 상기 슬러리 조성물을 집전체 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 구체적으로는, 도포 방법으로는, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등을 이용할 수 있다. 이 때, 슬러리 조성물을 집전체의 편면에만 도포해도 되고, 양면에 도포해도 된다.

[0189] 한편, 도포 후 건조 전의 집전체 상의 슬러리막의 두께는, 건조하여 얻어지는 전극 합재층의 밀도 및 두께에 따라 적당하게 설정할 수 있다.

[0190] 여기서, 슬러리 조성물을 도포하는 집전체로는, 전기 도전성을 갖고, 또한, 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료가 사용된다. 구체적으로는, 집전체로는, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등으로 이루어지는 집전체를 사용할 수 있다. 한편, 상기의 재료는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0191] <<건조 공정>>

[0192] 집전체 상의 슬러리 조성물을 건조하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조법, 진공 건조법, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 이와 같이 집전체 상의 슬러리 조성물을 건조함으로써, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여, 집전체와 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자용 전극을 얻을 수 있다.

[0193] 한편, 건조 공정 후, 금형 프레스 또는 롤 프레스 등을 사용하여, 전극 합재층에 가압 처리를 실시해도 된다. 가압 처리에 의해, 전극 합재층 중의 성분끼리의 밀착 강도, 및 전극 합재층과 집전체의 밀착 강도(전극 합재층의 필 강도)를 향상시킬 수 있다. 또한, 전극 합재층이 경화성의 중합체를 포함하는 경우에는, 전극 합재층의 형성 후에 상기 중합체를 경화시키는 것이 바람직하다.

[0194] (전기 화학 소자)

[0195] 본 발명의 전기 화학 소자는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지 및 전기 이중층 커패시터이며, 바람직하게는 리튬 이온 이차 전지이다. 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자용 전극을 구비하는 것을 특징으로 한다. 이러한 전기 화학 소자는, 높은 레이트 특성을 발휘할 수 있다.

[0196] 여기서, 이하에서는, 일례로서 전기 화학 소자가 리튬 이온 이차 전지인 경우에 대하여 설명하는데, 본 발명은 하기의 일례에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 이차 전지는, 통상, 전극(정극 및 부극), 전해액, 그리고 세퍼레이터를 구비하고, 정극 및 부극의 적어도 일방이 본 발명의 전기 화학 소자용 전극이다. 즉, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 통상, 상술한 본 발명의 전극을 구비하고, 임의로, 본 발명의 전극 이외의 전극을 구비하고 있어도 된다. 한편, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 정극으로서, 본 발명의 전극을 구비하고 있는 것이 바람직하다.

[0197] <본 발명의 전극 이외의 전극>

[0198] 여기서, 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지에 사용할 수 있는, 상술한 본 발명의 전극 이외의 전극으로는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 이온 이차 전지의 제조에 사용되고 있는 기지의 전극을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 상술한 본 발명의 전극 이외의 전극으로는, 기지의 제조 방법을 이용하여 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다.

[0199] <전해액>

[0200] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 리튬 이온 이차 전지의 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, CF_3COOLi , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 등을 들 수 있다. 그

중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하고, LiPF_6 이 특히 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0201] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸메틸카보네이트(EMC) 등의 카보네이트류; γ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술폴란, 디메틸술포ไซด์ 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 안정적인 전위 영역이 넓으므로, 카보네이트류를 사용하는 것이 바람직하고, 에틸렌카보네이트와 디에틸카보네이트의 혼합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0202] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당하게 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제, 예를 들어 비닐렌카보네이트 등을 첨가할 수 있다.

[0203] <세퍼레이터>

[0204] 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 리튬 이온 이차 전지 내의 전극 활물질의 비율을 높게 하여 체적당의 용량을 높게 할 수 있다는 점에서, 폴리오레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.

[0205] <리튬 이온 이차 전지의 제조 방법>

[0206] 본 발명에 따른 리튬 이온 이차 전지는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 이것을 필요에 따라 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 이차 전지의 내부의 압력 상승, 과충방전 등의 발생을 방지하기 위하여, 필요에 따라, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 익스팬디드 메탈, 리드판 등을 설치해도 된다. 리튬 이온 이차 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등, 어느 것이라도 좋다.

[0207] [실시예]

[0208] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0209] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 단량체 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.

[0210] 그리고, 실시예 및 비교예에 있어서, 입자상 중합체 A 중의 셀부의 질량 비율, 입자상 중합체 A의 코어부 및 셀부의 중합체의 유리 전이 온도, 입자상 중합체 A, 중합체 B 및 결합체의 성상, 결합체의 전해액 팽윤도, 입자상 중합체 A 및 중합체 B의 NMP 불용해분량, 정극 합재층의 펄 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 리튬 이온 이차 전지의 레이트 특성은, 하기의 방법에 의해 산출, 측정 및 평가하였다.

[0211] <입자상 중합체 A 중의 셀부의 질량 비율>

[0212] 입자상 중합체 A 중의 셀부의 질량 비율은, 코어부의 형성에 사용한 단량체 조성물에 포함되는 전체 단량체의 질량의 합계 M1과, 셀부의 형성에 사용한 단량체 조성물에 포함되는 전체 단량체의 질량의 합계 M2로부터 이하의 식에 의해 산출하였다.

[0213] $\text{셀부의 질량 비율}(\%) = \{M2/(M1 + M2)\} \times 100$

[0214] <입자상 중합체 A의 코어부 및 셀부의 중합체의 유리 전이 온도(Tg)>

[0215] 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 입자상 중합체 A의 수분산액에, 유기 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 첨가하여 혼합물을 얻었다. 그 후, 90℃에서 감압 분별 증류를 실시하여, 당해 혼합물로부터 물 및 과잉의 NMP를 제거하고, 입자상 중합체 A의 NMP 분산액(고형분 농도: 9.0%)을 얻었다.

- [0216] 그리고, 얻어진 입자상 중합체 A의 NMP 분산액을, 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트 상에 도포하고, 온도 80~120℃의 환경 하에서 3~8시간 건조시켜 캐스트 필름을 얻었다. 그 필름을 두께 1.0 ± 0.1 mm, 길이 50 ± 2 mm, 폭 5 ± 0.1 mm의 직사각형편을 잘라내어 동적 점탄성 측정용의 시험편으로 하였다. 동적 점탄성 측정 장치로서, 점탄성 스펙트로미터(DMS) 「EXSTAR DMS5800」(세이코 인스트루먼트 주식회사 제조)을 사용하여, 변형 모드: 인장, 주파수: 1 Hz, 측정 온도: -100℃~180℃, 승온 속도: 3℃/분의 조건으로, 저장 탄성률 및 손실 탄성률, 또한 $\tan \delta$ 를 측정하고, 그 때 얻어진 $\tan \delta$ 의 피크 탑의 온도를 유리 전이 온도로 하였다.
- [0217] 여기서, DMS로 얻어지는 2개의 유리 전이 온도가, 코어부의 중합체 및 쉘부의 중합체의 어느 유리 전이 온도인지는, 이하와 같이 특정하였다.
- [0218] 먼저, 상기에서 얻어진 필름의 초박절편을 제작하고, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 초박절편 표면을 태핑 모드로 측정하여 얻어진 위상 매핑 상(像)을 얻었다. 그리고, 코어부의 탄성률과 쉘부의 탄성률을 비교함으로써, DMS로 얻어진 2개의 유리 전이 온도가 코어부, 또는 쉘부의 어느 쪽에 해당하는지를 결정하였다. 예를 들어, 코어부의 탄성률과 쉘부의 탄성률을 비교하여, 쉘부의 탄성률 쪽이 낮은 경우에는, 당해 2개의 유리 전이 온도 중, 낮은 쪽을 쉘부의 중합체의 유리 전이 온도로 하고, 높은 쪽을 코어부의 중합체의 유리 전이 온도로 하였다.
- [0219] <입자상 중합체 A, 중합체 B 및 결합재의 성상>
- [0220] 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 입자상 중합체 A의 수분산액 및 중합체 B의 수분산액의 각각에, 유기 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 첨가하여 혼합물을 얻었다. 그 후, 90℃에서 감압 분별 증류를 실시하여, 당해 혼합물로부터 물 및 과잉의 NMP를 제거하고, 입자상 중합체 A 및 중합체 B의 각각과 NMP의 혼합액(고형분 농도: 8%)을 측정용 시료로서 얻었다. 당해 측정용 시료의 점도를, 온도 25도에서, 회전형 레오미터(안톤파사 제조, 「MCR30」)를 사용하여, 전단 속도 1 s^{-1} 로 측정하였다.
- [0221] 또한, 실시예 및 비교예에서 얻어진 정극용 바인더 조성물(결착재와 NMP의 혼합액(고형분 농도: 8%))을 측정 시료로 하여, 상기와 동일하게 하여, 전단 속도 1 s^{-1} 에서의 점도를 측정하였다.
- [0222] <결착재의 전해액 팽윤도>
- [0223] 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 정극용 바인더 조성물을, 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트 상에 도포하고, 온도 80~120℃의 환경 하에서 3~8시간 건조시켜, 두께 $500 \mu\text{m} \pm 50 \mu\text{m}$ 의 캐스트 필름을 얻었다. 이 캐스트 필름을 재단하여 약 1 g을 정칭하였다. 얻어진 필름편의 질량을 W0으로 한다. 이 필름편을, 온도 60℃의 환경 하에서, 전해액(조성: 농도 1.0 M의 LiPF_6 용액(용매는 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸카보네이트(DEC) = 3/7(체적비)의 혼합 용매, 첨가제로서 비닐렌카보네이트 2 체적%(용매비)를 첨가))에 3일간 침지하여, 팽윤시켰다. 그 후, 필름편을 끌어올려, 표면의 전해액을 가볍게 닦은 후, 질량을 측정하였다. 팽윤 후의 필름편의 질량을 W1로 하고, 이하의 계산식을 이용하여 전해액 팽윤도를 산출하였다.
- [0224] 전해액 팽윤도(질량%) = $\{(W1 - W0)/W0\} \times 100$
- [0225] 그리고, 이하의 기준에 의해, 정극용 바인더 조성물의 결합재의 전해액 팽윤도를 평가하였다.
- [0226] A: 전해액 팽윤도가 300% 미만
- [0227] B: 전해액 팽윤도가 300% 이상 400% 미만
- [0228] C: 전해액 팽윤도가 400% 이상 500% 미만
- [0229] D: 전해액 팽윤도가 500% 이상
- [0230] <입자상 중합체 A 및 중합체 B의 NMP 불용해분량>
- [0231] 실시예 및 비교예에 있어서 조제한 입자상 중합체 A 및 중합체 B를, 각각, 92 g의 NMP에 대하여 8 g 첨가해 혼합하여, 용해시켰다. 얻어진 혼합액을 80 메시의 철망으로 여과하고, 철망에 남은 여과물을 건조한 후에 칭량하였다. 첨가한 입자상 중합체 A 또는 중합체 B 8 g에 대한 여과물의 질량(g)의 비율을 산출함으로써, NMP 불용해분량(%)을 구하였다.
- [0232] <정극 합재층의 필 강도>

- [0233] 실시예, 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지용 정극을 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하고, 정극 합재층을 갖는 면을 아래로 하여 정극 합재층 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 준거하는 것)를 첩부하고, 집전체의 일단을 수직 방향으로 인장 속도 100 mm/분으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 시험대에 고정되어 있다). 측정을 3회 행하고, 그 평균값을 구하여 이것을 박리 필 강도로 하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 박리 필 강도의 값이 클수록, 정극 합재층과 집전체의 밀착성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0234] A: 박리 필 강도가 30 N/m 이상
- [0235] B: 박리 필 강도가 25 N/m 이상 30 N/m 미만
- [0236] C: 박리 필 강도가 20 N/m 이상 25 N/m 미만
- [0237] D: 박리 필 강도가 20 N/m 미만
- [0238] <정극 합재층의 내가루떨어짐성>
- [0239] 각 실시예 및 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지용 정극에 대하여, 길이 600 mm, 폭 500 mm의 장방형으로 잘라낸 시험편을 5검체 준비하였다. 그리고, 당해 시험편 1검체마다 이하의 조작 및 측정을 실시하였다.
- [0240] 먼저, 시험편 1검체에 대하여, 초기의 전극 중량(P0)을 측정하였다. 이어서, 커터 나이프를 사용하여, 당해 시험편에 폭 1 mm, 11개의 칼집을 넣고, 칼집을 넣을 때에 나온 가루를 가볍게 떨어냈다. 그리고, 칼집을 넣은 후의 전극 중량(P1)을 측정하였다. 이하의 계산식에 의해, 전극의 가루떨어짐량을 산출하였다.
- [0241] 전극의 가루떨어짐량(질량%) = $\{(P0 - P1)/P0\} \times 100$
- [0242] 상기 조작 및 측정을 5회 반복하고, 5검체의 전극의 가루떨어짐량의 평균값을 구하였다. 그리고, 이하의 기준에 의해, 전극 합재층의 내가루떨어짐성을 평가하였다. 전극의 가루떨어짐량이 적을수록, 전극 합재층의 내가루떨어짐성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0243] A: 전극의 가루떨어짐량의 평균값이 0.4% 미만
- [0244] B: 전극의 가루떨어짐량의 평균값이 0.4% 이상 0.6% 미만
- [0245] C: 전극의 가루떨어짐량의 평균값이 0.6% 이상 0.8% 미만
- [0246] D: 전극의 가루떨어짐량의 평균값이 0.8% 이상
- [0247] <리튬 이온 이차 전지의 레이트 특성>
- [0248] 실시예, 비교예에서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 전해액 주액 후, 온도 25℃에서, 5시간 정치하였다. 다음으로, 온도 25℃, 0.2 C의 정전류법으로, 셀 전압 3.65 V까지 충전하고, 그 후, 온도 60℃에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 그리고, 온도 25℃, 0.2 C의 정전류법으로, 셀 전압 3.00 V까지 방전하였다. 그 후, 0.2 C의 정전류로, CC-CV 충전(상한 셀 전압 4.20 V)을 행하고, 0.2 C의 정전류로 셀 전압 3.00 V까지 CC 방전을 행하였다. 이 0.2 C에서의 충방전을 3회 반복 실시하였다.
- [0249] 다음으로, 온도 25℃의 환경 하, 셀 전압 4.20-3.00 V 사이에서, 0.2 C의 정전류 충방전을 실시하고, 이 때의 방전 용량을 C0이라고 정의하였다. 그 후, 마찬가지로 0.2 C의 정전류로 CC-CV 충전하고, 온도 25℃의 환경 하에서, 2.0 C의 정전류로 3.0 V까지 방전을 실시하고, 이 때의 방전 용량을 C1이라고 정의하였다. 그리고, 레이트 특성으로서, $\Delta C = (C1/C0) \times 100(\%)$ 으로 나타내어지는 용량 변화율을 구하고, 이하의 기준에 의해 평가하였다. 이 용량 변화율 ΔC 의 값이 클수록, 방전 용량이 높고, 그리고 내부 저항이 낮은 것을 나타낸다.
- [0250] A: 용량 변화율 ΔC 가 75% 이상
- [0251] B: 용량 변화율 ΔC 가 73% 이상 75% 미만
- [0252] C: 용량 변화율 ΔC 가 70% 이상 73% 미만
- [0253] D: 용량 변화율 ΔC 가 70% 미만
- [0254] (실시예 1)
- [0255] <입자상 중합체 A의 조제>

- [0256] [코어부 형성 공정]
- [0257] 교반기를 구비한 셉텀 장착 1 L 플라스크에 이온 교환수 100 부를 첨가하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 80℃로 승온한 후, 중합 개시제로서 과황산암모늄(APS) 0.3 부를 이온 교환수 5.7 부에 용해시켜 첨가하였다.
- [0258] 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 40 부, 유화제로서 폴리옥시에틸렌알킬에테르황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 「라테몰 E-118B」) 0.18 부, 그리고 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 40.50 부(코어부 중 40.5%), 메틸메타크릴레이트 55.10 부(코어부 중 55.1%), 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 4.00 부(코어부 중 4.0%), 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 0.40 부(코어부 중 0.4%)를 혼합하여 단량체 조성물을 얻었다. 이 단량체 조성물을 1시간에 걸쳐 상기 셉텀 장착 1 L 플라스크에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 80℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 다시 80℃에서 1시간 교반하여 반응을 종료하였다.
- [0259] [셸부 형성 공정]
- [0260] 이어서, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 15.6 부(셸부 중 78%) 및 메틸메타크릴레이트 3.4 부(셸부 중 17%), 산기 함유 단량체로서의 아크릴산 0.52 부(셸부 중 2.6%), 그리고, 수산기 함유 단량체로서의 하이드록시에틸아크릴레이트 0.40 부(셸부 중 2%), 가교성 단량체로서의 알릴메타크릴레이트 0.08 부(셸부 중 0.4%)를 포함하는 단량체 조성물을, 첨가 시간 2분 이내로 중합제 내에 첨가하였다. 첨가 종료 후, 80℃로 가온하여 3시간 반응을 진행시켰다. 이렇게 하여 얻어진 입자상 중합체 A를 포함하는 수분산액을 30℃ 이하까지 냉각하였다.
- [0261] 여기서, 입자상 중합체 A를 포함하는 수분산액의 일부에 대하여, 유기 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 첨가하여 혼합물을 얻은 후, 90℃에서 감압 증류를 실시하여, 당해 혼합물로부터 물을 제거하고, 입자상 중합체 A의 NMP 분산액을 얻었다. 입자상 중합체 A의 NMP 분산액을, 폴리테트라플루오로에틸렌제 시트 상에 도포하고, 온도 80~120℃의 환경 하에서 3~8시간 건조시켜 캐스트 필름을 얻었다. 얻어진 캐스트 필름의 초박절편을 제작하고, 원자간력 현미경(AFM)을 사용하여 초박절편 표면을 태핑 모드로 측정하여 얻어진 위상 매핑 상을 얻었다. 그리고, 얻어진 위상 매핑 상 내에 있어서의 탄성률의 차이를 관찰함으로써, 입자상 중합체 A는, 코어부와, 당해 코어부의 외표면의 적어도 일부를 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체인 것을 확인하였다. 입자상 중합체 A 중의 셸부의 질량 비율의 산출 결과와, 입자상 중합체 A의 코어부 및 셸부의 중합체의 유리 전이 온도의 측정 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0262] <중합체 B의 제작>
- [0263] 메커니컬 스테러 및 컨덴서를 장착한 반응기 A에, 질소 분위기 하, 이온 교환수 85 부, 도데실벤젠술포산나트륨 0.2 부를 넣은 후, 교반하면서 55℃로 가열하고, 과황산칼륨 0.3 부를 5.0% 수용액으로 하여 반응기 A에 첨가하였다. 이어서, 메커니컬 스테러를 장착한 상기와는 다른 용기 B에, 질소 분위기 하, 시아노기 함유 단량체로서 아크릴로니트릴 93.0 부, 아미드기 함유 단량체로서 아크릴아미드 1.0 부, 산기 함유 단량체로서 아크릴산 2.0 부, 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서 n-부틸아크릴레이트 4.0 부, 그리고, 도데실벤젠술포산나트륨 0.6 부, 터셔리도데실메르캅탄 0.035 부, 폴리옥시에틸렌라우릴에테르 0.4 부, 및 이온 교환수 80 부를 첨가하고, 이것을 교반 유화시켜 단량체 혼합액을 조제하였다. 그리고, 이 단량체 혼합액을 교반 유화시킨 상태에서, 5시간에 걸쳐 일정한 속도로 반응기 A에 첨가하고, 중합 전환율이 95%가 될 때까지 반응시킴으로써, 중합체 B로서, 아크릴로니트릴 단위를 주로(93%) 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체(PAN1)의 수분산액을 얻었다. 얻어진 중합체 B의 수분산액을 사용하여, 중합체 B의 성상의 측정을 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0264] <정극용 바인더 조성물의 조제>
- [0265] 얻어진 입자상 중합체 A의 수분산액과, 중합체 B의 수분산액을, 입자상 중합체 A 및 중합체 B의 함유량의 합계에 대한 중합체 B의 함유량의 비율이 80%가 되도록 혼합함으로써, 입자상 중합체 A와 중합체 B를 포함하는 결합재를 함유하는 수분산액을 얻었다. 그리고, 당해 수분산액에, 유기 용매로서의 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 적량 첨가하여 혼합물을 얻었다. 그 후, 90℃에서 감압 증류를 실시하여, 당해 혼합물로부터 물 및 과잉의 NMP를 제거하고, 정극용 바인더 조성물(고형분 농도: 8%)을 얻었다. 얻어진 정극용 바인더 조성물을 사용하여, 정극용 바인더 조성물에 포함되는 결합재의 전해액 팽윤도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0266] <정극용 슬러리 조성물의 조제>
- [0267] 플래네티리 믹서에, 정극 활물질로서의 NMC532(Co-Ni-Mn의 리튬 함유 복합 산화물)를 97 부, 도전재로서의 아세

틸렌 블랙 1.5 부(덴카 컴퍼니 리미티드(Denka Company Limited) 제조, 상품명 「HS-100」), 상기에 따라 얻은 정극용 바인더 조성물을 결합재의 고형분 환산으로 1.5 부(즉, 슬러리 조성물의 고형 성분 중에서 1.5%) 첨가하여, 혼합하고, 게다가, 유기 용매로서의 NMP를 서서히 첨가하여, 온도 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$, 회전수 25 rpm으로 교반 혼합하여, B형 점도계, 60 rpm(로터 M4)으로, $25\pm 3^{\circ}\text{C}$, 점도를 $3,600\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 로 하였다.

[0268] <정극의 제조>

[0269] 상기에 따라 얻어진 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩 코터로, 집전체인 두께 $20\text{ }\mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에, 단위 면적당 중량이 $21\pm 0.5\text{ mg/cm}^2$ 가 되도록 도포하였다.

[0270] 또한, 200 mm/분 의 속도로, 온도 100°C 의 오븐 내를 2분간, 게다가 온도 130°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써, 알루미늄박 상의 슬러리 조성물을 건조시켜, 집전체 상에 정극 합재층이 형성된 정극 원단을 얻었다.

[0271] 그 후, 제작한 정극 원단의 정극 합재층측을 온도 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 환경 하, 선압 14 t(톤)의 조건으로 롤 프레스하여, 정극 합재층 밀도가 3.50 g/cm^3 인 정극을 얻었다. 얻어진 정극에 대하여, 정극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0272] <부극용 바인더 조성물의 조제>

[0273] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 스티렌 62 부, 1,3-부타디엔 35 부, 이타콘산 2 부, 아크릴산-2-하이드록시에틸 1 부, 분자량 조정제로서의 t-도데실메르캅탄 0.3 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 5 부, 이온 교환수 150 부, 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 1 부를 투입하고, 충분히 교반한 후, 온도 55°C 로 가온하여 중합을 개시하였다. 단량체 소비량이 95.0%가 된 시점에서 냉각하여, 반응을 정지시켰다. 이렇게 하여 얻어진 중합체를 포함한 수분산체에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH를 8로 조정하였다. 그 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 또한 그 후, 온도 30°C 이하까지 냉각함으로써, 부극용 바인더를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0274] <부극용 슬러리 조성물의 조제>

[0275] 플래네티리 믹서에, 부극 활물질로서의 인조 흑연(이론 용량: 360 mAh/g) 48.75 부, 천연 흑연(이론 용량: 360 mAh/g) 48.75 부와, 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스를 고형분 상당으로 1 부를 투입하였다. 또한, 이온 교환수로 고형분 농도가 60%가 되도록 희석하고, 그 후, 회전 속도 45 rpm으로 60분 혼련하였다. 그 후, 상술에서 얻어진 부극용 바인더 조성물을 고형분 상당으로 1.5 부 투입하고, 회전 속도 40 rpm으로 40분 혼련하였다. 그리고, 점도가 $3000\pm 500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ (B형 점도계, 25°C , 60 rpm으로 측정)가 되도록 이온 교환수를 첨가함으로써, 부극용 슬러리 조성물을 조제하였다.

[0276] <부극의 제조>

[0277] 상기 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩 코터로, 집전체인 두께 $15\text{ }\mu\text{m}$ 의 구리박의 표면에, 단위 면적당 중량이 $12.5\pm 0.5\text{ mg/cm}^2$ 가 되도록 도포하였다. 그 후, 부극용 슬러리 조성물이 도포된 구리박을, 400 mm/분 의 속도로, 온도 80°C 의 오븐 내를 2분간, 게다가 온도 110°C 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써, 구리박 상의 슬러리 조성물을 건조시켜, 집전체 상에 부극 합재층이 형성된 부극 원단을 얻었다.

[0278] 그 후, 제작한 부극 원단의 부극 합재층측을 온도 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 환경 하, 선압 11 t(톤)의 조건으로 롤 프레스하여, 부극 합재층 밀도가 1.60 g/cm^3 인 부극을 얻었다.

[0279] <리튬 이온 이차 전지용 세퍼레이터의 준비>

[0280] 단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터(셀가드 제조, 「#2500」)를 사용하였다.

[0281] <리튬 이온 이차 전지의 제작>

[0282] 상기의 부극 및 정극, 세퍼레이터를 사용하여, 단층 라미네이트 셀(초기 설계 방전 용량 30 mAh 상당)을 제작하고, 알루미늄 포장재 내에 배치하였다. 그 후, 전해액으로서 농도 1.0 M의 LiPF_6 용액(용매: 에틸렌카보네이트(EC)/디에틸카보네이트(DEC) = 3/7(체적비)의 혼합 용매, 첨가제: 비닐렌카보네이트 2 체적%(용매비) 함유)을 충전하였다. 또한, 알루미늄 포장재의 개구를 밀봉하기 위하여, 온도 150°C 의 히트 시일을 하여 알루미늄 포장재를 폐구하고, 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

- [0283] 이 리튬 이온 이차 전지를 사용하여, 레이트 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0284] (실시예 2 및 3)
- [0285] 입자상 중합체 A의 셀부 형성 공정에 사용한 단량체 조성물의 조성을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0286] (실시예 4 및 5)
- [0287] 정극용 바인더 조성물의 조제시에, 입자상 중합체 A 및 중합체 B의 함유 비율을 각각 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0288] (실시예 6)
- [0289] 중합체 B의 제작시에 사용하는 단량체를, 시아노기 함유 단량체로서의 아크릴로니트릴 65.0 부, 아미드기 함유 단량체로서의 아크릴아미드 1.0 부, 산기 함유 단량체로서의 아크릴산 2.0 부, 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 32.0 부로 변경함으로써, 중합체 B로서, 아크릴로니트릴 단위를 주로(65%) 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체(PAN2)의 수분산액을 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0290] (실시예 7)
- [0291] 중합체 B의 제작시에 사용하는 단량체를, 산기 함유 단량체로서의 아크릴산 2.0 부, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 메틸메타크릴레이트 38.0 부 및 n-부틸아크릴레이트 60.0 부로 변경함으로써, 중합체 B로서, 아크릴계 공중합체의 수분산액을 얻은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0292] (비교예 1 및 2)
- [0293] 입자상 중합체 A의 셀부 형성 공정에 사용한 단량체 조성물의 조성을 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0294] (비교예 3)
- [0295] 정극용 바인더 조성물의 조제시에, 입자상 중합체 A와 중합체 B를 포함하는 결착제를 함유하는 수분산액을 얻은 후에, 유기 용매로서의 NMP를 첨가하지 않고, 당해 수분산액을 그대로 정극용 바인더 조성물로서 사용하고, 정극용 슬러리 조성물의 조제시에, 유기 용매로서의 NMP 대신에, 물을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0296] (비교예 4)
- [0297] 정극용 바인더 조성물의 조제시에 중합체 B를 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 각종 조작, 산출, 측정, 및 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0298] 한편, 이하에 나타내는 표 1 중,
- [0299] 「MMA」는, 메틸메타크릴레이트를 나타내고,
- [0300] 「AA」는, 아크릴산을 나타내고,
- [0301] 「HEA」는, 하이드록시에틸아크릴레이트를 나타내고,
- [0302] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트를 나타내고,
- [0303] 「BA」는, n-부틸아크릴레이트를 나타내고,
- [0304] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,
- [0305] 「AN」은, 아크릴로니트릴을 나타내고,
- [0306] 「Aam」은, 아크릴아미드를 나타낸다.

- [0310] 또한, 용매로서, 유기 용매가 아니라, 물을 사용한 비교예 3에서는, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 리튬 이온 이차 전지의 레이트 특성이 모두 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0311] 또한, 상기 코어셀 구조의 입자상 중합체 A만을 함유하고, 소정의 성상을 갖는 중합체 B를 함유하지 않는 결착재를 사용한 비교예 4에서는, 전극 합재층의 필 강도 및 내가루떨어짐성, 그리고 리튬 이온 이차 전지의 레이트 특성이 모두 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0312] [산업상 이용가능성]
- [0313] 본 발명에 의하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 형성 가능한 전기 화학 소자 전극용 바인더 조성물 및 전기 화학 소자 전극용 슬러리 조성물을 제공할 수 있다.
- [0314] 또한, 본 발명에 의하면, 필 강도 및 내가루떨어짐성이 우수한 동시에, 전기 화학 소자에 높은 레이트 특성을 발휘시킬 수 있는 전극 합재층을 구비하는 전기 화학 소자용 전극을 제공할 수 있다.
- [0315] 또한, 본 발명에 의하면, 당해 전극을 구비하고, 높은 레이트 특성을 발휘할 수 있는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.