



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년05월23일
(11) 등록번호 10-1148564
(24) 등록일자 2012년05월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
C08L 27/12 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2011-0144360
(22) 출원일자 2011년12월28일
심사청구일자 2011년12월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-126043 2011년06월06일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2002117834 A
JP10134821 A
WO2007088979 A1
KR1020080097425 A

(73) 특허권자
제이에스알 가부시끼가이샤
일본 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오
(72) 발명자
오즈카, 요시하루
일본 1050021 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
기타구치, 히로노리
일본 1050021 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
후지하라, 노부유키
일본 1050021 도오교오도 미나토구 히가시신바시 1쥬오메 9반 2고오 제이에스알 가부시끼가이샤 내
(74) 대리인
이석재, 김성완, 장수길

전체 청구항 수 : 총 6 항

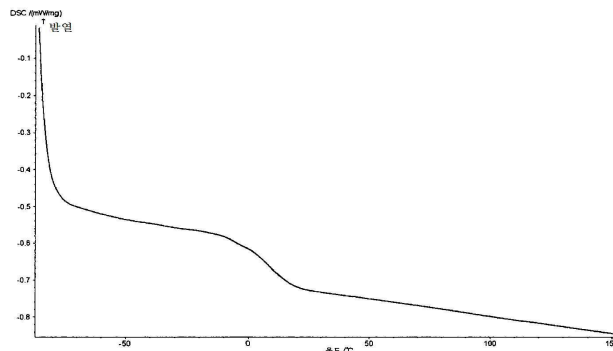
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 정극용 결합제 조성물

(57) 요약

본 발명은 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A와, 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 B를 포함하는 중합체 열로이 입자, 및 물을 함유하되, 단 상기 중합체 열로이 입자의 평균 입경이 50 내지 400 nm이고, 상기 중합체 열로이 입자가 상기 중합체 A에 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 흡수시킨 후, 상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 중합하여 중합체 B를 합성하는 방법에 의해 합성된 것이고, 상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체가 불포화 카르복실산 에스테르이거나, 또는 불포화 카르복실산 에스테르와, α , β -불포화 니트릴 화합물, 불포화 카르복실산, 공액 디엔 화합물, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 디비닐벤젠, 카르복실산비닐 에스테르 및 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스의 정극용 결합제 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



실시예 3의 중합체 입자 (중합체 A와 중합체 B의 중합체 열로이)

특허청구의 범위

청구항 1

불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A와,

불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 B

를 포함하는 중합체 엘로이(polymer alloy) 입자, 및

물을 함유하되, 단

상기 중합체 엘로이 입자의 평균 입경이 50 내지 400 nm이고,

상기 중합체 엘로이 입자가, 상기 중합체 A에 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 흡수시킨 후, 상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 중합하여 중합체 B를 합성하는 방법에 의해 합성된 것이고,

상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체가

불포화 카르복실산 에스테르이거나, 또는

불포화 카르복실산 에스테르와, α , β -불포화 니트릴 화합물, 불포화 카르복실산, 공액 디엔 화합물, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 디비닐벤젠, 카르복실산비닐 에스테르 및 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스의 정극용 결합제 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체 엘로이 입자에 대하여 JIS K7121에 준거하여 시차 주사 열량 측정(DSC)을 행했을 때에, -50 내지 +250℃의 온도 범위에서 흡열 피크가 하나밖에 관측되지 않는 정극용 결합제 조성물.

청구항 3

제2항에 있어서, -50 내지 +250℃의 온도 범위에서 하나만 관측되는 상기 흡열 피크가 -30 내지 +30℃의 온도 범위에서 관측되는 정극용 결합제 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 중합체 엘로이 입자 중의 중합체 A의 함유 비율이 상기 중합체 엘로이 입자 100 중량부에 대하여 1 내지 60 중량%인 정극용 결합제 조성물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 정극용 결합제 조성물을 이용하여 제조된 것을 특징으로 하는 축전 디바이스의 정극.

청구항 6

제5항에 기재된 정극을 구비하는 것을 특징으로 하는 축전 디바이스.

명세서

기술 분야

본 발명은 정극용 결합제 조성물에 관한 것이다.

상기 결합제 조성물은 특정 중합체 엘로이(polymer alloy) 입자를 함유하고, 이온 도전성, 내산화성 및 밀착성이 모두 우수하여 축전 디바이스의 정극용 결합제 재료로서 적합한 것이다.

배경 기술

- [0003] 최근 들어 전자 기기의 구동용 전원으로서 전압이 높고 높은 에너지 밀도를 갖는 축전 디바이스가 요구되고 있다. 특히 리튬 이온 전지, 리튬 이온 캐패시터 등은 고전압·고에너지 밀도의 축전 디바이스로서 기대되고 있다.
- [0004] 이러한 축전 디바이스에 사용되는 전극은 통상 활성 물질 입자와, 전극 결합제로서 기능하는 중합체 입자의 혼합물을 집전체 표면에 도포·건조시킴으로써 제조된다. 전극에 사용되는 중합체 입자에 요구되는 특성으로서, 활성 물질 입자끼리의 결합 능력 및 활성 물질 입자와 집전체의 결합 능력이나, 전극을 권취하는 공정에서의 내찰성, 그 후의 재단 등에 의해서도 도포된 전극용 조성물층(이하, 단순히 「활성 물질층」이라고도 함)으로부터 활성 물질의 미분 등이 발생하지 않는 분말 탈락 내성 등을 들 수 있다. 중합체 입자가 이들 다양한 요구 특성을 만족시킴으로써, 얻어지는 전극의 절첩(折疊) 방법, 권취 반경의 설정 등 축전 디바이스의 구조 설계의 자유도가 높아져 디바이스의 소형화를 달성할 수 있다. 또한, 상기 활성 물질 입자끼리의 결합 능력 및 활성 물질 입자와 집전체의 결합 능력, 및 분말 탈락 내성에 대해서는 성능의 양부(良否)가 거의 비례 관계에 있는 것이 경험상 밝혀졌다. 따라서, 본 명세서에서는 이하에 이들을 포괄하여 「밀착성」이라는 용어를 이용하여 나타내는 경우가 있다.
- [0005] 전극 결합제로서는 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등의 이온 도전성 및 내산화성이 우수한 불소 함유계 유기 중합체를 사용하는 것이 유리하다. 그러나, 불소 원자를 함유하는 유기 중합체는 일반적으로 밀착성이 부족하기 때문에, 얻어지는 전극의 기계적 강도 및 내구성에 문제가 있다. 따라서, 유기 중합체의 이온 도전성 및 내산화성을 유지하면서 밀착성을 향상시키는 기술이 다양하게 검토되고, 제안되어 있다.
- [0006] 예를 들면, 특허문헌 1(일본 특허 공개 제2011-3529호 공보)에는 PVDF와 고무계 고분자를 병용함으로써, 부극용 결합제의 리튬 이온 도전성 및 내산화성과, 밀착성을 양립시키고자 하는 기술이 제안되어 있다. 특허문헌 2(일본 특허 공개 제2010-55847호 공보)에는 PVDF를 특정 유기 용매에 용해시키고, 이것을 집전체 표면 상에 도포한 후 저온에서 용매를 제거하는 공정을 거침으로써, 밀착성을 향상시키고자 하는 기술이 제안되어 있다. 추가로 특허문헌 3(일본 특허 공개 제2002-42819호 공보)에는 불화비닐리덴 공중합체를 포함하는 주쇄에, 불소 원자를 갖는 측쇄를 갖는 구조의 전극 결합제를 적용시켜 밀착성을 향상시키고자 하는 기술이 제안되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2011-3529호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2010-55847호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2002-42819호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 불소 함유계 유기 중합체와 고무계 고분자를 병용하는 특허 문헌 1의 기술에 따르면, 밀착성은 향상되지만 유기 중합체의 이온 도전성이 감쇄됨과 동시에 내산화성이 크게 손상되기 때문에, 이를 이용하여 제조되는 축전 디바이스는 충방전의 반복에 의해 충방전 특성이 불가역적으로 열화된다는 문제가 있다. 한편, 전극 결합제로서 불소 함유계 유기 중합체만을 사용하는 특허문헌 2 및 3의 기술에 따르면, 밀착성의 수준은 아직 불충분하다.
- [0009] 이와 같이 종래 기술에서는 이온 도전성 및 내산화성과, 밀착성 쌍방이 우수한 전극 결합제 재료는 알려져 있지 않다. 특히 유기 중합체를 포함하는 결합제를 정극에 적용하는 경우에는 정극 반응의 산화성에도 견딜 수 있는 고도의 내산화성이 요구되기 때문에, 이온 도전성, 내산화성 및 밀착성 모두가 실용 수준에 도달한 정극용 결합제 재료는 아직 알려져 있지 않다.
- [0010] 본 발명은 이러한 현실을 감안하여 이루어진 것으로서, 그의 목적은 이온 도전성, 내산화성 및 밀착성 모두가 우수한 정극용 결합제 재료를 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 상기 목적 및 이점은,
- [0012] 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A와,
- [0013] 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 B
- [0014] 를 포함하는 중합체 열로이 입자, 및
- [0015] 물을 함유하되, 단
- [0016] 상기 중합체 열로이 입자의 평균 입경이 50 내지 400 nm이고,
- [0017] 상기 중합체 열로이 입자가, 상기 중합체 A에 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 흡수시킨 후, 상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 중합하여 중합체 B를 합성하는 방법에 의해 합성된 것이고,
- [0018] 상기 중합체 B를 구성하기 위한 단량체가
- [0019] 불포화 카르복실산 에스테르이거나, 또는
- [0020] 불포화 카르복실산 에스테르와, α , β -불포화 니트릴 화합물, 불포화 카르복실산, 공액 디엔 화합물, 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌, 디비닐벤젠, 카르복실산비닐 에스테르 및 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산 무수물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 단량체의 혼합물인 것을 특징으로 하는 축전 디바이스의 정극용 결합제 조성물에 의해 달성된다.
- [0021] 본 명세서에 있어서 「입자」라는 용어는 적어도 나노미터 오더의 입경을 갖는 입상의 입자를 의미하고, 용매에 용해되어 있는 용질과 같은 분자 수준의 매우 미세한 입자를 포함하는 것은 아니다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명의 정극용 결합제 조성물에 따르면, 이온 도전성 및 내산화성이 우수함과 동시에 고도의 밀착성을 갖는 정극을 제조할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 정극용 결합제 조성물을 이용하여 제조된 정극을 구비하는 축전 디바이스는 전기적 특성 중 하나인 충방전 레이트 특성이 매우 양호하다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 실시예 3에서 얻어진 중합체 입자의 DSC 차트이다.
- 도 2는 비교예 4에서 얻어진 중합체 입자의 DSC 차트이다.
- 도 3은 비교예 5에서 얻어진 중합체 입자의 DSC 차트이다.
- 도 4는 비교예 6에서 얻어진 중합체 입자의 DSC 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 바람직한 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다. 또한, 본 발명은 하기에 기재된 실시 형태로만 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 변경하지 않는 범위에서 실시되는 각종 변형에도 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0026] 1. 정극용 결합제 조성물
- [0027] 본 발명의 정극용 결합제 조성물은 상기와 같이,
- [0028] 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A와,
- [0029] 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 B
- [0030] 를 포함하는 중합체 열로이 입자, 및

- [0031] 물을 함유하고,
- [0032] 상기 중합체 엘로이 입자의 평균 입경이 50 내지 400 nm이다.
- [0033] 1.1 중합체 엘로이 입자
- [0034] 본 발명의 정극용 결합제 조성물에 함유되는 중합체 엘로이 입자는,
- [0035] 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 포함하는 중합체 A와,
- [0036] 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 B를 포함한다.
- [0037] 「중합체 엘로이」란, 「이와나미 이화학사전 제5판. 이와나미 쇼텐」에서의 정의에 따르면 「2 성분 이상의 고분자의 혼합 또는 화학 결합에 의해 얻어지는 다성분계 고분자의 총칭」이며, 「이종(異種) 고분자를 물리적으로 혼합한 중합체 블렌드, 이종 고분자 성분이 공유 결합으로 결합된 블록 및 그래프트 공중합체, 이종 고분자가 분자간력에 의해 회합된 고분자 착체, 이종 고분자가 서로 얽힌 IPN(Interpenetrating Polymer Network) 등」을 말한다. 그러나, 본 발명의 정극용 결합제 조성물에 함유되는 중합체 엘로이 입자는 「이종 고분자 성분이 공유 결합에 의해 결합되어 있지 않은 중합체 엘로이」 중 IPN(상호 침입 고분자 망상)을 포함하는 입자이다.
- [0038] 중합체 엘로이 입자를 구성하는 중합체 A는 이온 도전성이 우수함과 동시에, 결정성 수지의 하드 세그먼트가 응집하여 주쇄에 C-H...F-C와 같은 유사 가교점을 제공하고 있는 것으로 생각된다. 이 때문에 결합제 수지로서 중합체 A를 단독으로 사용하면, 그의 이온 도전성 및 내산화성은 양호하지만 밀착성 및 유연성이 불충분하기 때문에 밀착성은 낮다. 한편, 중합체 엘로이 입자를 구성하는 중합체 B는 밀착성 및 유연성은 우수하지만 내산화성이 낮기 때문에, 이것을 결합제 수지로서 단독으로 정극에 사용한 경우에는 충방전을 반복함에 따라 산화 분해되어 변질되기 때문에, 양호한 충방전 특성을 얻을 수 없다.
- [0039] 그러나, 중합체 A 및 중합체 B를 함유하는 중합체 엘로이 입자를 사용함으로써, 이온 도전성 및 내산화성과, 밀착성을 동시에 발현할 수 있고, 양호한 충방전 특성을 갖는 정극을 제조하는 것이 가능해졌다. 중합체 엘로이 입자가 중합체 A 및 중합체 B만을 포함하는 경우, 보다 내산화성을 향상시킬 수 있다.
- [0040] 중합체 엘로이 입자는 JIS K7121에 준거하는 시차 주사 열량 측정(DSC)에 의해 측정된 경우, -50 내지 250℃의 온도 범위에서 흡열 피크를 1개밖에 갖지 않는 것이 바람직하다. 이 흡열 피크의 온도는 -30 내지 +30℃의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다.
- [0041] 중합체 엘로이 입자를 구성하는 중합체 A는 이것이 단독으로 존재하는 경우에는 일반적으로 -50 내지 250℃에 흡열 피크(용해 온도)를 갖는다. 또한, 중합체 엘로이 입자를 구성하는 중합체 B는 중합체 A와는 상이한 흡열 피크(유리 전이 온도)를 갖는 것이 일반적이다. 이 때문에, 입자 중에서 중합체 A 및 중합체 B가 예를 들면 코어-셸 구조와 같이 상분리되어 존재하는 경우, -50 내지 250℃에 있어서 2개의 흡열 피크가 관찰될 것이다. 그러나, -50 내지 250℃에서의 흡열 피크가 1개뿐인 경우에는 상기 입자는 중합체 엘로이 입자라고 추정할 수 있다.
- [0042] 또한, 중합체 엘로이 입자가 갖는 1개뿐인 흡열 피크의 온도가 -30 내지 +30℃의 범위에 있는 경우, 상기 입자는 활성 물질층에 대하여 보다 양호한 유연성과 점착성을 부여할 수 있고, 따라서 밀착성을 보다 향상시킬 수 있게 되어 바람직하다.
- [0043] 중합체 엘로이 입자의 평균 입경(Da)은 50 내지 400 nm의 범위에 있고, 100 내지 250 nm의 범위에 있는 것이 바람직하다. 중합체 엘로이 입자의 평균 입경이 상기 범위에 있으면 활성 물질 입자 표면에 중합체 엘로이 입자를 충분히 흡착시킬 수 있기 때문에, 활성 물질 입자의 이동에 따라 중합체 엘로이 입자도 추종하여 이동할 수 있다. 그 결과, 입자 중 어느 한쪽만이 단독으로 마이그레이션하는 것을 억제할 수 있기 때문에, 전기 특성의 열화를 억제할 수 있다. 중합체 엘로이 입자의 평균 입경이 상기 범위에 미치지 않는 경우, 입자의 마이그레이션에 의해 전기 특성이 열화되기 때문에 바람직하지 않다. 한편, 중합체 엘로이 입자의 평균 입경이 상기 범위를 초과하면, 중합체 엘로이 입자의 첨가량에 대한 표면적의 비율이 낮아지기 때문에 양호한 결합제 특성을 발현할 수 없게 된다. 그 결과, 밀착성이 저하되기 때문에 역시 바람직하지 않다.
- [0044] 중합체 엘로이 입자의 평균 입경은 광산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치를 이용하여 행해진다. 이러한 입도 분포 측정 장치로서는, 예를 들면 쿨터 LS230, LS100, LS13 320(이상, 벡크만 쿨터사(Beckman Coulter, Inc) 제조)이나, FPAR-1000(오쓰카 덴시(주) 제조) 등을 들 수 있다. 이들 입도 분포 측정 장치는

중합체 엘로이 입자의 일차 입자만을 평가 대상으로 하는 것이 아니라, 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자도 평가 대상으로 할 수 있다. 따라서, 이들 입도 분포 측정 장치에 의해 측정된 입도 분포는 정극용 슬러리 중에 포함되는 중합체 엘로이 입자의 분산 상태의 지표로 할 수 있다. 또한, 중합체 엘로이 입자의 평균 입경은 정극용 슬러리를 원심 분리하여 활성 물질 입자를 침강시킨 후, 그의 상청액을 상기 입도 분포 측정 장치에 의해 측정하는 방법에 의해서도 측정할 수 있다.

[0045] 1.1.1 중합체 A

[0046] 본 발명의 정극용 결합제 조성물에 함유되는 중합체 엘로이 입자는 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A를 함유한다. 일반적으로 중합체 A와 같은 불소화 중합체 성분은 이온 도전성 및 내산화성은 양호하다고 생각되고 있어, 종래부터 정극에 많이 사용되고는 있었다. 그러나, 밀착성이 불량하다. 이 때문에 종래 기술에서는 다양한 변형에 의해 불소화 중합체의 밀착성을 향상시키고자 하는 검토가 행해져 왔다. 그러나, 예를 들면 중합체체에 관능기를 도입함으로써 밀착성을 향상시키려는 시도는 중합체의 합성 조건의 정밀한 제어가 필요하여, 목적을 달성하는 것은 곤란하였다.

[0047] 본 발명은 중합체 A를 중합체 B와 함께 중합체 엘로이 입자로서 사용함으로써, 이온 도전성 및 내산화성을 열화시키지 않고 밀착성을 발현하는 것을 가능하게한 것이다.

[0048] 중합체 A는 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌 이외에 공중합 가능한 다른 불포화 단량체에서 유래되는 반복 단위를 가질 수도 있다.

[0049] 이러한 다른 불포화 단량체로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 i-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 i-부틸, (메트)아크릴산 n-아밀, (메트)아크릴산 i-아밀, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 n-옥틸, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산히드록시메틸, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산프로필렌글리콜, 트리(메트)아크릴산트리메틸올프로판, 테트라(메트)아크릴산펜타에리트리톨, 헥사(메트)아크릴산디펜타에리트리톨, (메트)아크릴산알릴, 디(메트)아크릴산에틸렌 등의 (메트)아크릴산 에스테르;

[0050] 스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 방향족 비닐 화합물;

[0051] 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 카르복실산의 비닐 에스테르;

[0052] 불화비닐, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠화 올레핀;

[0053] 부타디엔, 이소프렌, 클로로프렌 등의 공액 디엔;

[0054] 에틸렌, 프로필렌 등의 α -올레핀 등을 들 수 있고, 이들로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0055] 또한, 본 명세서에서 「(메트)아크릴산~」이란, 「아크릴산~」 및 「메타크릴산~」 둘 다를 포괄하는 개념이다.

[0056] 중합체 A에서의 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은, 중합체 A의 전체 중량에 대하여 바람직하게는 80 중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 90 중량% 이상이다.

[0057] 중합체 A에서의 불화비닐리덴에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은 바람직하게는 50 내지 99 중량%이고, 더욱 바람직하게는 80 내지 98 중량%이다. 중합체 A에서의 4불화에틸렌에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은 바람직하게는 1 내지 50 중량%이고, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 중량%이다. 중합체 A에서의 6불화프로필렌에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은 바람직하게는 1 내지 50 중량%이고, 더욱 바람직하게는 2 내지 20 중량%이다.

[0058] 중합체 A는 상기 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로부터 선택되는 적어도 1종의 불포화 단량체, 및 임의적으로 다른 불포화 단량체를 공지된 방법에 따라 유화 중합함으로써 용이하게 제조할 수 있다.

[0059] 1.1.2 중합체 B

[0060] 본 발명의 정극용 결합제 조성물이 함유하는 중합체 엘로이 입자는 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는

반복 단위를 갖는 중합체 B를 함유한다. 일반적으로 중합체 B와 같은 성분은 밀착성은 양호하지만, 이온 도전성 및 내산화성이 불량하다고 생각되고 있어, 종래부터 정극에는 사용되지 않았다. 그러나, 본 발명은 이러한 중합체 B를 중합체 A와 함께 중합체 엘로이 입자로서 사용함으로써, 양호한 밀착성을 유지하면서 충분한 이온 도전성 및 내산화성을 발현하는 데에 성공한 것이다.

[0061] 중합체 B를 구성하는 반복 단위를 유도하는 불포화 카르복실산 에스테르로서는 (메트)아크릴산 에스테르가 바람직하다.

[0062] 이러한 (메트)아크릴산 에스테르의 구체예로서는, 예를 들면 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산 n-프로필, (메트)아크릴산 i-프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산 i-부틸, (메트)아크릴산 n-아밀, (메트)아크릴산 i-아밀, (메트)아크릴산헥실, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산 n-옥틸, (메트)아크릴산노닐, (메트)아크릴산데실, (메트)아크릴산히드록시메틸, (메트)아크릴산히드록시에틸, (메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산에틸렌글리콜, 디(메트)아크릴산프로필렌글리콜, 트리(메트)아크릴산트리메틸올프로판, 테트라(메트)아크릴산펜타에리트리톨, 헥사(메트)아크릴산디펜타에리트리톨, (메트)아크릴산알릴, 디(메트)아크릴산에틸렌 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이들 중 (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸 및 아크릴산 2-에틸헥실로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, (메트)아크릴산메틸인 것이 특히 바람직하다.

[0063] 중합체 B는 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위만을 갖는 중합체일 수도 있고, 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위 이외에 공중합 가능한 다른 불포화 단량체에서 유래되는 구성 단위를 가질 수도 있다.

[0064] 중합체 B에서의 불포화 카르복실산 에스테르에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은, 중합체 B의 전체 중량에 대하여 바람직하게는 65 중량% 이상이고, 보다 바람직하게는 75 중량% 이상이다.

[0065] 상기 다른 불포화 단량체는 α, β -불포화 니트릴 화합물, 불포화 카르복실산, 공액 디엔 화합물, 방향족 비닐 화합물 및 그 밖의 불포화 단량체로부터 선택된다.

[0066] 1.1.2.1 α, β -불포화 니트릴 화합물에서 유래되는 구성 단위

[0067] 중합체 B가 α, β -불포화 니트릴 화합물에서 유래되는 반복 단위를 가짐으로써, 중합체 엘로이 입자의 전해액에 대한 팽윤성을 보다 향상시킬 수 있다. 즉, 니트릴기의 존재에 의해 중합체쇄를 포함하는 망상 구조에 용매가 침입하기 쉬워져서 격자 간격이 넓어지기 때문에, 용매화된 리튬 이온이 이 망상 구조를 빠져나가 이동하기 쉬워진다. 이에 따라, 리튬 이온의 확산성이 향상된다고 생각되며, 그 결과 전극 저항이 저하되어 보다 양호한 충방전 특성을 실현할 수 있는 것이다.

[0068] α, β -불포화 니트릴 화합물의 구체예로서는, 예를 들면 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴, α -클로로아크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴, 시안화비닐리텐 등을 들 수 있고, 이들로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 이들 중 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하고, 특히 아크릴로니트릴인 것이 바람직하다.

[0069] α, β -불포화 니트릴 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율은 전체 구성 단위 중 35 중량% 이하인 것이 바람직하고, 10 내지 25 중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0070] 1.1.2.2 불포화 카르복실산에서 유래되는 구성 단위

[0071] 중합체 B가 불포화 카르복실산에서 유래되는 구성 단위를 가짐으로써, 본 발명의 정극용 결합제 조성물을 이용한 정극용 슬러리의 안정성이 향상된다.

[0072] 불포화 카르복실산의 구체예로서는, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등의 모노 또는 디카르복실산(무수물)을 들 수 있고, 이들로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 특히 아크릴산, 메타크릴산 및 이타콘산으로부터 선택되는 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0073] 불포화 카르복실산에서 유래되는 반복 단위의 함유 비율은 전체 구성 단위 중 15 중량% 이하인 것이 바람직하고, 0.3 내지 10 중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0074] 1.1.2.3 공액 디엔 화합물에서 유래되는 구성 단위

[0075] 중합체 B가 공액 디엔 화합물에서 유래되는 구성 단위를 가짐으로써, 점탄성 특성이 우수한 강도가 강한 정극용 결합제 조성물을 제조하는 것이 용이해진다. 즉, 공액 디엔 화합물에서 유래되는 구성 단위를 갖는 중합

체를 사용하면, Tg가 낮으면서 가고 구조를 갖는 중합체 엘로이 입자가 되기 때문에, 신도와 강도의 균형이 잡힌 결합제로서 기능하기 쉬워지고, 그 결과 밀착성을 보다 향상시킬 수 있다.

- [0076] 공액 디엔 화합물로서는, 예를 들면 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2, 3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 공액 디엔 화합물로서는 특히 1,3-부타디엔이 바람직하다.
- [0077] 공액 디엔 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율은 전체 구성 단위 중 35 중량% 이하인 것이 바람직하고, 25 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0078] 1.1.2.4 방향족 비닐 화합물에서 유래되는 구성 단위
- [0079] 중합체 B가 방향족 비닐 화합물에서 유래되는 구성 단위를 가짐으로써, 정극용 슬러리가 도전성 부여제를 함유하는 경우에 이에 대한 친화성을 보다 양호하게 할 수 있다.
- [0080] 방향족 비닐 화합물은 스티렌, α -메틸스티렌, p-메틸스티렌, 비닐톨루엔, 클로로스티렌 및 디비닐벤젠이고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 방향족 비닐 화합물로서는 상기한 것 중 특히 스티렌인 것이 바람직하다.
- [0081] 방향족 비닐 화합물에서 유래되는 구성 단위의 함유 비율은 전체 구성 단위 중 35 중량% 이하인 것이 바람직하고, 25 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0082] 1.1.2.5 다른 공중합 단량체에서 유래되는 구성 단위
- [0083] 중합체 B가 갖는 구성 단위를 유도하는 다른 공중합 단량체는 아세트산비닐, 프로피온산비닐 등의 카르복실산 비닐 에스테르; 및
- [0084] 에틸렌성 불포화 디카르복실산의 산 무수물이고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0085] 1.2 중합체 엘로이 입자의 제조
- [0086] 본 발명의 정극용 결합제 조성물에 함유되는 중합체 엘로이 입자는 공지된 유화 중합 공정 또는 이것을 적절히 조합함으로써 용이하게 합성할 수 있다.
- [0087] 우선, 불화비닐리덴, 4불화에틸렌 및 6불화프로필렌으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종에서 유래되는 반복 단위를 갖는 중합체 A를 공지된 방법에 의해 합성하고, 이어서
- [0088] 상기 중합체 A에 중합체 B를 구성하기 위한 단량체를 가하고, 중합체 A를 포함하는 중합체 입자의 망상 구조 안에 상기 단량체를 충분히 흡수시킨 후, 중합체 A의 망상 구조 중에서, 흡수시킨 단량체를 중합하여 중합체 B를 합성하는 방법에 의해 중합체 엘로이 입자를 용이하게 제조할 수 있다. 이러한 방법에 의해 중합체 엘로이 입자를 제조하는 경우, 중합체 A에 중합체 B의 단량체를 충분히 흡수시키는 것이 필수적이다. 흡수 온도가 너무 낮은 경우 또는 흡수 시간이 너무 짧은 경우에는, 단순한 코어셸 입자 또는 표층의 일부만이 IPN형 구조인 입자가 되어, 본 발명에서의 중합체 엘로이 입자를 얻을 수 없는 경우가 많다. 다만, 흡수 온도가 너무 높으면 중합체의 압력이 너무 높아져, 반응계의 취급 및 반응 제어 면에서 불리해져, 흡수 시간을 과도하게 길게 하더라도 더 유리한 결과가 얻어지는 것은 아니다.
- [0089] 상기와 같은 관점에서, 흡수 온도는 30 내지 100℃로 하는 것이 바람직하고, 40 내지 80℃로 하는 것이 보다 바람직하며;
- [0090] 흡수 시간은 1 내지 12 시간으로 하는 것이 바람직하고, 2 내지 8 시간으로 하는 것이 보다 바람직하다. 이 때, 흡수 온도가 낮은 경우에는 흡수 시간을 길게 하는 것이 바람직하고, 흡수 온도가 높은 경우에는 짧은 흡수 시간으로도 충분하다. 흡수 온도(℃)와 흡수 시간(h)을 곱한 값이 대략 120 내지 300(℃h), 바람직하게는 150 내지 250(℃h)의 범위가 되는 조건이 적당하다.
- [0091] 중합체 A의 망상 구조 안에 중합체 B의 단량체를 흡수시키는 조작은 유화 중합에 이용되는 공지된 용매 중에서, 예를 들면 수중에서 행하는 것이 바람직하다.
- [0092] 중합체 엘로이 입자 중의 중합체 A의 함유량은 중합체 엘로이 입자 100 중량% 중 3 내지 60 중량%인 것이 바람직하고, 5 내지 55 중량%인 것이 보다 바람직하고, 10 내지 50 중량%인 것이 더욱 바람직하고, 특히 20 내지 40 중량%인 것이 바람직하다. 중합체 엘로이 입자가 중합체 A를 상기 범위로 함유함으로써, 이온 도전성 및 내산화성과, 밀착성의 균형이 보다 양호해진다.

- [0093] 본 발명의 중합체 엘로이 입자의 제조, 즉 중합체 A의 중합 또는 얻어진 중합체 A 중에 단량체를 흡수시킨 후에 행하는 중합체 B의 중합, 또는 이들 둘 다는 공지된 유화제(계면활성제), 중합 개시제, 분자량 조정제 등의 존재 하에서 행할 수 있다.
- [0094] 상기 유화제로서는, 예를 들면 고급 알코올의 황산 에스테르염, 알킬벤젠술포산염, 알킬디페닐에테르디술포산염, 지방족 술포산염, 지방족 카르복실산염, 데히드로아비에트산염, 나프탈렌술포산?포르말린 축합물, 비이온성 계면활성제의 황산 에스테르염 등의 음이온성 계면활성제;
- [0095] 폴리에틸렌글리콜의 알킬에스테르, 폴리에틸렌글리콜의 알킬페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜의 알킬에테르 등의 비이온성 계면활성제;
- [0096] 퍼플루오로부틸술포산염, 퍼플루오로알킬기 함유 인산 에스테르, 퍼플루오로알킬기 함유 카르복실산염, 퍼플루오로알킬에틸렌옥사이드 부가물 등의 불소계 계면활성제 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0097] 상기 중합 개시제로서는, 예를 들면 과황산리튬, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 과황산암모늄 등의 수용성 중합 개시제;
- [0098] 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 과산화벤조일, t-부틸하이드로퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 디소프로필벤젠하이드로퍼옥사이드, 1,1,3,3-테트라메틸부틸하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴, 1,1'-아조비스(시클로헥산카르보니트릴) 등의 유용성(油溶性) 중합 개시제 등을 적절히 선택하여 사용할 수 있다. 이들 중 특히 과황산칼륨, 과황산나트륨, 쿠멘하이드로퍼옥사이드 또는 t-부틸하이드로퍼옥사이드를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 개시제의 사용 비율은 특별히 제한되지 않지만, 단량체 조성, 중합 반응계의 pH, 다른 첨가제 등의 조합 등을 고려하여 적절히 설정된다.
- [0099] 상기 분자량 조정제로서는, 예를 들면 n-헥실머캅탄, n-옥틸머캅탄, t-옥틸머캅탄, n-도데실머캅탄, t-도데실머캅탄, n-스테아릴머캅탄 등의 알킬머캅탄;
- [0100] 디메틸크산토젠 디설피드, 디소프로필크산토젠 디설피드 등의 크산토젠 화합물;
- [0101] 터피놀렌, 테트라메틸티우람 디설피드, 테트라에틸티우람 디설피드, 테트라메틸티우람 모노설피드 등의 티우람 화합물;
- [0102] 2,6-디-t-부틸-4-메틸페놀, 스티렌화 페놀 등의 페놀 화합물;
- [0103] 알릴알코올 등의 알릴 화합물;
- [0104] 디클로로메탄, 디브로모메탄, 사브롬화탄소 등의 할로젠화 탄화수소 화합물;
- [0105] α-벤질옥시스티렌, α-벤질옥시아크릴로니트릴, α-벤질옥시아크릴아미드 등의 비닐에테르 화합물 등 이외에,
- [0106] 트리페닐에탄, 펜타페닐에탄, 아크롤레인, 메타아크롤레인, 티오글리콜산, 티오말산, 2-에틸헥실티오글리콜레이트, α-메틸스티렌 이량체 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0107] 1.3 정극용 결합제 조성물
- [0108] 본 발명의 정극용 결합제 조성물은 상기와 같은 중합체 엘로이 입자를 함유한다. 바람직하게는, 상기와 같은 중합체 엘로이 입자를 수성 매체 중에 유화 상태로 함유하는 라텍스인 것이 바람직하다.
- [0109] 이러한 라텍스로서는, 중합체 엘로이 입자를 합성(중합)하고, 바람직하게는 반응을 정지한 후의 중합 반응 혼합물을 필요에 따라 액성(液性)을 조정한 후, 그대로 본 발명의 정극용 결합제 조성물로서 이용하는 것이다. 따라서, 본 발명의 정극용 결합제 조성물은 상기와 같은 중합체 엘로이 입자 이외에 유화제, 중합 개시제 또는 그의 잔재, 계면활성제, 중화제 등의 다른 성분을 함유할 수도 있다. 이들 다른 성분의 함유 비율로서는, 다른 성분의 합계 중량이 조성물의 고형분 중량에 대한 비율로서 3 중량% 이하인 것이 바람직하고, 2 중량% 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0110] 본 발명의 정극용 결합제 조성물의 고형분 농도(조성물 중의 수성 매체 이외의 성분의 중량이 조성물의 전체 중량에 대하여 차지하는 비율)로서는 30 내지 50 중량%인 것이 바람직하고, 35 내지 45 중량%인 것이 보다 바람직하다.
- [0111] 정극용 결합제 조성물의 액성으로서의 중성 부근인 것이 바람직하고, pH 6.0 내지 8.5인 것이 보다 바람직하

고, 특히 pH 7.0 내지 8.0인 것이 바람직하다. 조성물의 액성의 조정에는 공지된 수용성의 산 또는 염기를 사용할 수 있다. 산으로서는, 예를 들면 염산, 질산, 황산, 인산 등을 들 수 있고; 염기로서는, 예를 들면 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬, 암모니아수 등을 각각 들 수 있다.

[0112] 2. 정극용 슬러리

[0113] 상기와 같이, 본 발명의 정극용 결합제 조성물을 이용하여 정극용 슬러리를 제조할 수 있다.

[0114] 정극용 슬러리란, 이것을 집전체의 표면에 도포한 후 건조시켜, 집전체 상에 활성 물질층을 형성하기 위해 이용되는 분산액이며, 적어도 상기와 같은 중합체 엘로이 입자와 활성 물질 입자와 물을 함유하고, 바람직하게는 추가로 도전성 부여제를 함유한다.

[0115] 2.1 정극용 슬러리의 특징

[0116] 본 발명의 정극용 결합제 조성물을 이용하여 제조되는 정극용 슬러리에 함유되는 중합체 엘로이 입자의 평균 입경(Da)과 활성 물질 입자의 평균 입경(Db)의 비(Da/Db)는 0.01 내지 1.0의 범위에 있는 것이 바람직하고, 0.05 내지 0.5의 범위에 있는 것이 보다 바람직하다. 이것의 기술적인 의미는 이하와 같다.

[0117] 정극용 슬러리는 분산 매체로서 물을 함유하고 있다. 이 정극용 슬러리를 집전체의 표면에 도포한 후, 형성된 도막을 건조시키는 공정에 있어서, 중합체 엘로이 입자 및 활성 물질 입자 중 적어도 한쪽이 마이그레이션하는 것이 확인되고 있다. 즉, 입자가 표면 장력의 작용을 받음으로써 도막의 두께 방향을 따라서 이동하는 것이다. 보다 구체적으로는, 중합체 엘로이 입자 및 활성 물질 입자 중 적어도 한쪽이 도막면 중 집전체와 접하는 면과는 반대측, 즉 물이 증발하는 기체-고체 계면측으로 이동한다. 이러한 마이그레이션이 발생하면 중합체 엘로이 입자 및 활성 물질 입자의 분포가 도막의 두께 방향에서 불균일해져, 정극 특성이 악화되거나 밀착성이 손상되는 등의 문제가 발생한다. 예를 들면, 결합제로서 기능하는 중합체 엘로이 입자가 활성 물질층의 기체-고체 계면측으로 블리딩(이행)하여, 집전체와 활성 물질층의 계면에서 중합체 엘로이 입자의 양이 상대적으로 적어지면, 활성 물질층으로의 전해액의 침투가 저해됨으로써 충분한 전기적 특성이 얻어지지 않게 됨과 동시에, 집전체와 활성 물질층의 결합력이 부족하여 박리된다. 또한, 중합체 엘로이 입자가 블리딩함으로써 활성 물질층 표면의 평활성이 손상된다.

[0118] 그러나, 양 입자의 평균 입경의 비(Da/Db)가 상기 범위에 있으면, 상술한 바와 같은 문제의 발생을 억제할 수 있어, 양호한 전기적 특성과 결합력이 양립된 정극을 용이하게 제조할 수 있게 된다. 비(Da/Db)가 상기 범위 미만이면, 중합체 엘로이 입자와 활성 물질 입자의 평균 입경의 차이가 작아지기 때문에 중합체 엘로이 입자와 활성 물질 입자가 접촉하는 면적이 작아져, 분말 탈락 내성이 불충분해지는 경우가 있다. 한편, 비(Da/Db)가 상기 범위를 초과하면, 중합체 엘로이 입자와 활성 물질 입자의 평균 입경의 차이가 너무 커짐에 따라 중합체 엘로이 입자의 접착력이 불충분해져, 집전체와 활성 물질층 사이의 결합력이 부족한 경우가 있다.

[0119] 상기 정극용 슬러리는 그의 고형분 농도(슬러리 중의 용매 이외의 성분의 합계 중량이 슬러리의 전체 중량에 대하여 차지하는 비율)가 20 내지 80 중량%인 것이 바람직하고, 30 내지 75 중량%인 것이 보다 바람직하다.

[0120] 상기 정극용 슬러리는 그의 예사성(曳絲性)이 30 내지 80%인 것이 바람직하고, 33 내지 79%인 것이 더욱 바람직하고, 35 내지 78%인 것이 보다 바람직하다. 예사성이 상기 범위 미만이면, 정극용 슬러리를 집전체 상에 도포할 때 레벨링성이 부족하기 때문에 정극 두께의 균일성을 얻기 어려워지는 경우가 있다. 이러한 두께가 불균일한 정극을 사용하면, 충방전 반응의 면내 분포가 발생하기 때문에 안정한 전지 성능의 발현이 곤란해진다. 한편, 예사성이 상기 범위를 초과하면, 정극용 슬러리를 집전체 상에 도포할 때 액 홀러내림이 발생하기 쉬워져 안정한 품질의 정극을 얻기 어려워진다. 따라서, 예사성이 상기 범위에 있으면 이들 문제의 발생을 억제할 수 있어, 양호한 전기적 특성과 밀착성을 양립시킨 정극을 제조하는 것이 용이해지게 되는 것이다.

[0121] 본 명세서에서의 「예사성」은 이하와 같이 하여 측정된다.

[0122] 우선, 바닥부에 직경 5.2 mm의 개구부를 갖는 잔컵(Zahn cup)(다이유 기자이(주) 제조, 잔 비스코시티 컵 No.5)을 준비한다. 이 개구부를 폐쇄한 상태에서 잔컵에 정극용 슬러리 40 g을 흘려 넣는다. 그 후, 개구부를 개방하면 개구부로부터 정극용 슬러리가 유출된다. 여기서, 개구부를 개방했을 때를 T_0 , 정극용 슬러리의 예사가 종료했을 때를 T_A , 정극용 슬러리의 유출이 종료했을 때를 T_B 로 한 경우에, 본 명세서에서의 「예사성」은 하기 수학적 식 1로부터 구할 수 있다.

수학식 1

$$\text{예사성 (\%)} = ((T_A - T_0) / (T_B - T_0)) \times 100$$

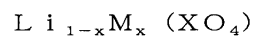
이하, 상기 정극용 슬러리에 포함되는 중합체 열로이 입자 이외의 성분 대하여 각각 상세하게 설명한다.

2.2 활성 물질 입자

정극용 슬러리에 함유되는 활성 물질 입자를 구성하는 재료로서는 특별한 한정은 없고, 목적으로 하는 축전 디바이스의 종류에 따라 적절히 적당한 재료를 선택할 수 있다. 그러나, 본 발명의 정극용 결합제 조성물을 이용하여 제조되는 정극용 슬러리에 함유되는 활성 물질 입자로서는 리튬 원자 함유 산화물이 바람직하고, 올리빈(olivine) 구조를 갖는 리튬 원자 함유 산화물이 더욱 바람직하다.

상기 올리빈 구조를 갖는 리튬 원자 함유 산화물은 하기 화학식 1로 표시되고, 올리빈형 결정 구조를 갖는 화합물이다.

화학식 1



(화학식 1 중, M은 Mg, Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Al, Ga, Ge 및 Sn으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 이온 중 적어도 1종이고;

X는 Si, S, P 및 V로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종이고;

x는 숫자이고, $0 < x < 1$ 의 관계를 만족시키고; 그리고

Li 이온 및 M 이온의 가수의 합계는 +3임)

상기 올리빈 구조를 갖는 리튬 원자 함유 산화물은 금속 원소 M의 종류에 따라 정극 전위가 다르다. 따라서, 금속 원소 M의 종류를 선택함으로써 전지 전압을 임의로 설정할 수 있다. 올리빈 구조를 갖는 리튬 원자 함유 산화물의 대표적인 것으로서는, LiFePO_4 , LiCoPO_4 , $\text{Li}_{0.90}\text{Ti}_{0.05}\text{Nb}_{0.05}\text{Fe}_{0.30}\text{Co}_{0.30}\text{Mn}_{0.30}\text{PO}_4$ 등을 들 수 있다. 이들 중 특히 LiFePO_4 는 원료가 되는 철 화합물의 입수가 용이함과 동시에 저렴하기 때문에 바람직하다. 또한, 상기 화합물 중의 Fe 이온을 Co 이온, Ni 이온 또는 Mn 이온으로 치환한 화합물도 상기 각 화합물과 동일한 결정 구조를 갖기 때문에, 정극 활성 물질로서 동일한 효과를 갖는다.

활성 물질 입자의 평균 입경(Db)은 상술한 비(Da/Db)의 값을 만족하도록 선택되지만, 0.4 내지 10 μm 의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0.5 내지 7 μm 의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다.

활성 물질 입자의 평균 입경이 상기 범위 내이면, 활성 물질 입자 내에서의 리튬의 확산 거리가 짧아지기 때문에 충방전시의 리튬의 탈삽입에 따른 저항을 감소시킬 수 있고, 그 결과 충방전 특성이 보다 향상된다. 또한, 정극용 슬러리가 후술하는 도전성 부여제를 함유하는 경우, 활성 물질 입자의 평균 입경이 상기 범위 내에 있음으로써 활성 물질 입자와 도전성 부여제의 접촉 면적을 충분히 확보할 수 있게 되어, 정극의 전자 도전성이 향상되고, 정극 저항이 보다 저하된다.

여기서 활성 물질 입자의 평균 입경(Db)이란, 레이저 회절법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치를 이용하여 입도 분포를 측정하여, 누적 도수가 부피 백분율로 50%가 되는 입경(D50)의 값이다. 이러한 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치로서는, 예를 들면 HORIBA LA-300 시리즈, HORIBA LA-920 시리즈(이상, (주)호리바 세이사꾸쇼 제조) 등을 들 수 있다. 이 입도 분포 측정 장치는 활성 물질 입자의 일차 입자만을 평가 대상으로 하는 것이 아니라, 일차 입자가 응집하여 형성된 이차 입자도 평가 대상으로 한다. 따라서, 이 입도 분포 측정 장치에 의해 얻어진 평균 입경(Db)은 정극용 슬러리 중에 포함되는 활성 물질 입자의 분산 상태의 지표로 할 수 있다.

활성 물질 입자의 평균 입경(Db)은 정극용 슬러리를 원심 분리하여 활성 물질 입자를 침강시킨 후, 그의 상청

액을 제거하고, 침강된 활성 물질 입자를 상기 방법에 의해 측정함으로써도 측정할 수 있다.

[0138] 2.3 물

[0139] 상기 정극용 슬러리는 추가로 물을 함유한다. 물을 함유함으로써 정극용 슬러리의 안정성이 양호해져, 정극을 양호한 재현성으로 제조하는 것이 가능해진다. 물은 정극용 슬러리에서 일반적으로 사용되고 있는 고비점 용제(예를 들면, N-메틸피롤리돈 등)와 비교하여 증발 속도가 빨라, 용매 제거 시간의 단축에 의한 생산성의 향상, 입자의 마이그레이션의 억제 등을 기대할 수 있다.

[0140] 2.4 기타 성분

[0141] 상기 정극용 슬러리는 상술한 성분 이외에 필요에 따라 기타 성분을 함유할 수 있다. 이러한 기타 성분으로서, 예를 들면 도전성 부여제, 비수계 매체, 증점제 등을 들 수 있다.

[0142] 2.4.1 도전성 부여제

[0143] 상기 도전성 부여제의 구체예로서는, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 카본 등이;

[0144] 니켈 수소 이차 전지에 있어서, 정극에서는 산화코발트가;

[0145] 부극에서는 니켈 분말, 산화코발트, 산화티탄, 카본 등이 각각 이용된다. 상기 양 전지에 있어서 카본으로서 는 그라파이트, 활성탄, 아세틸렌 블랙, 퍼니스(furnace) 블랙, 흑연, 탄소 섬유, 풀러렌(fullerene) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 아세틸렌 블랙 또는 퍼니스 블랙을 바람직하게 사용할 수 있다. 도전성 부여제의 사용 비율은 활성 물질 입자 100 중량부에 대하여 바람직하게는 20 중량부 이하이고, 보다 바람직하게는 1 내 지 15 중량부이고, 특히 2 내지 10 중량부인 것이 바람직하다.

[0146] 2.4.2 비수계 매체

[0147] 상기 정극용 슬러리는 그의 도포성을 개선시키는 관점에서 80 내지 350℃의 표준 비점을 갖는 비수계 매체를 함유할 수 있다. 이러한 비수계 매체의 구체예로서는, 예를 들면 N-메틸피롤리돈, 디메틸포름아미드, N,N-디 메틸아세트아미드 등의 아미드 화합물;

[0148] 톨루엔, 크실렌, n-도데칸, 테트라린 등의 탄화수소;

[0149] 2-에틸-1-헥산올, 1-노난올, 라우릴알코올 등의 알코올;

[0150] 메틸에틸케톤, 시클로헥사논, 포론(phorone), 아세토페논, 이소포론 등의 케톤;

[0151] 아세트산벤질, 부티르산이소펜틸, 락트산메틸, 락트산에틸, 락트산부틸 등의 에스테르;

[0152] o-톨루이딘, m-톨루이딘, p-톨루이딘 등의 아민 화합물;

[0153] γ -부티로락톤, δ -부티로락톤 등의 락톤;

[0154] 디메틸술폰, 술포란 등의 술폰화합물 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상을 사용 할 수 있다. 이들 중에서도 중합체 알로이 입자의 안정성, 정극용 슬러리를 도포할 때의 작업성 등의 면에서 N-메틸피롤리돈을 사용하는 것이 바람직하다.

[0155] 2.4.3 증점제

[0156] 상기 정극용 슬러리는 그의 도공성(塗工性)을 개선시키는 관점에서 증점제를 함유할 수 있다. 증점제의 구체 예로서는, 예를 들면 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스 등의 셀룰로오스 화합물; 상기 셀룰로오스 화합물의 암모늄염 또는 알칼리 금속염;

[0157] 폴리(메트)아크릴산, 변성 폴리(메트)아크릴산 등의 폴리카르복실산;

[0158] 상기 폴리카르복실산의 알칼리 금속염;

[0159] 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올, 에틸렌-비닐알코올 공중합체 등의 폴리비닐알코올계 (공)중합체;

[0160] (메트)아크릴산, 말레산 및 푸마르산 등의 불포화 카르복실산과 비닐에스테르의 공중합체의 비누화물 등의 수 용성 중합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도 특히 바람직한 증점제로서는 카르복시메틸셀룰로오스의 알칼리 금속염, 폴리(메트)아크릴산의 알칼리 금속염 등이다.

[0161] 이들 증점제의 시판품으로서 카르복시메틸셀룰로오스의 알칼리 금속염으로서, 예를 들면 CMC1120, CMC1150,

CMC2200, CMC2280, CMC2450(이상, 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 등을 들 수 있다.

[0162] 정극용 슬러리가 증점제를 함유하는 경우, 증점제의 사용 비율로서는 정극용 슬러리의 전체 고형분량에 대하여 바람직하게는 20 중량% 이하이고, 보다 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%이고, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10 중량%이다.

[0163] 2.5 정극용 슬러리의 제조 방법

[0164] 상기 정극용 슬러리는 상술한 중합체 엘로이 입자와 활성 물질 입자와 물과 필요에 따라 이용되는 첨가제를 혼합함으로써 제조할 수 있다. 이들의 혼합에는 공지된 수법에 의한 교반에 의해 행할 수 있고, 예를 들면 교반기, 탈포기, 비드밀(bead mill), 교압 균질기 등을 이용할 수 있다.

[0165] 정극용 슬러리의 제조(각 성분의 혼합 조작)는 적어도 그 공정의 일부를 감압하에서 행하는 것이 바람직하다. 이에 따라, 얻어지는 정극층 내에 기포가 생기는 것을 방지할 수 있다. 감압의 정도로서는 절대압으로서 5.0×10^4 내지 5.0×10^5 Pa 정도로 하는 것이 바람직하다.

[0166] 정극용 슬러리를 제조하기 위한 혼합 교반으로서, 슬러리 중에 활성 물질 입자의 응집체가 남지 않는 정도로 교반할 수 있는 혼합기와, 필요 충분한 분산 조건을 선택할 필요가 있다. 분산의 정도는 입도 게이지에 의해 측정 가능하지만, 적어도 100 μm 보다 큰 응집물이 없어지도록 혼합 분산시키는 것이 바람직하다. 이러한 조건에 적합한 혼합기로서는, 예를 들면 볼밀, 샌드밀, 안료 분산기, 너겔기(meat mill), 초음파 분산기, 균질기, 유성식 믹서, 호바트(hobart) 믹서 등을 예시할 수 있다.

[0167] 3. 정극

[0168] 정극은 금속박 등의 적절한 집전체의 표면에 상기 정극용 슬러리를 도포하여 도막을 형성하고, 이어서 상기 도막을 건조시킴으로써 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 정극은 집전체 상에 상술한 중합체 엘로이 입자 및 활성 물질 입자, 나아가 필요에 따라 첨가한 임의 성분을 함유하는 활성 물질층이 결합되어 이루어지는 것이다. 집전체의 표면에 상술한 정극용 슬러리로부터 형성된 층을 갖는 이러한 정극은, 집전체와 활성 물질층 사이의 결합성이 우수함과 동시에 전기적 특성의 하나인 충방전 레이트 특성이 양호하다. 이러한 정극은 충전 디바이스의 정극으로서 바람직하다.

[0169] 집전체는 도전성 재료를 포함하는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 리튬 이온 이차 전지에서는 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스 등의 금속체의 집전체가 사용되지만, 특히 정극에 알루미늄을 이용하고 부극에 구리를 이용한 경우, 본 발명의 정극용 슬러리를 이용하여 제조된 정극용 슬러리의 효과가 가장 잘 나타난다. 니켈 수소 이차 전지에서의 집전체로서는 편칭 메탈, 익스팬드 메탈, 철망, 발포 금속, 망상 금속 섬유 소재, 금속 도금 수지판 등이 사용된다.

[0170] 집전체의 형상 및 두께는 특별히 제한되지 않지만, 두께 0.001 내지 0.5 mm 정도의 시트상인 것으로 하는 것이 바람직하다.

[0171] 정극용 슬러리의 집전체로의 도포 방법에 대해서도 특별히 제한은 없다. 도포는, 예를 들면 닥터 블레이드법, 디핑법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아(gravure)법, 압출법, 침지법, 솔칠법 등의 적절한 방법에 의할 수 있다. 정극용 슬러리의 도포량도 특별히 제한되지 않지만, 액상 매체를 제거한 후에 형성되는 활성 물질층의 두께가 0.005 내지 5 mm가 되는 양으로 하는 것이 바람직하고, 0.01 내지 2 mm가 되는 양으로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0172] 도포 후의 도막으로부터의 건조 방법(물 및 임의적으로 사용되는 비수계 매체(이하, 이들을 통합하여 「액상 매체」라고 함)의 제거 방법)에 대해서도 특별히 제한되지 않고, 예를 들면 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조; 진공 건조; (원)적외선, 전자선 등의 조사에 의한 건조 등에 의할 수 있다. 건조 속도로서는 응력 집중에 의해 활성 물질층에 균열이 생기거나, 활성 물질층이 집전체로부터 박리되거나 하지 않을 정도의 속도 범위 중에서 가능한 한 빠르게 액상 매체를 제거할 수 있도록 적절히 설정할 수 있다.

[0173] 또한, 건조 후의 집전체를 프레스함으로써 활성 물질층의 밀도를 높이는 것이 바람직하다. 프레스 방법은 금형 프레스나 롤 프레스 등의 방법을 들 수 있다. 프레스 후의 활성 물질층의 밀도로서는 1.6 내지 2.4 g/cm^3 로 하는 것이 바람직하고, 1.7 내지 2.2 g/cm^3 로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0174] 4. 충전 디바이스

- [0175] 상기와 같은 정극을 이용하여 축전 디바이스를 제조할 수 있다.
- [0176] 축전 디바이스는 상술한 정극을 구비하는 것이며, 추가로 전해액을 함유하고, 세퍼레이터 등의 부품을 이용하여 통상법에 따라 제조할 수 있다. 구체적인 제조 방법으로서, 예를 들면 부극과 정극을 세퍼레이터를 개재시켜 중첩시키고, 이것을 전지 형상에 따라 감거나 접는 등하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 밀봉하는 방법을 들 수 있다. 전지의 형상은 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 적절한 형상일 수 있다.
- [0177] 전해액은 액상일 수도 있고 겔상일 수도 있으며, 부극 활성 물질, 정극 활성 물질의 종류에 따라 축전 디바이스에 이용되는 공지된 전해액 중으로부터 전지로서의 기능을 효과적으로 발현하는 것을 선택하면 좋다.
- [0178] 전해액은 전해질을 적당한 용매에 용해시킨 용액일 수 있다.
- [0179] 상기 전해질로서는 리튬 이온 이차 전지에서는 종래부터 공지된 리튬염 모두를 사용할 수 있고, 그의 구체예로서는, 예를 들면 LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiAlCl_4 , LiCl , LiBr , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, LiCF_3SO_3 , LiCH_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, 저급 지방산 카르복실산리튬 등을 예시할 수 있다.
- [0180] 상기 전해질을 용해시키기 위한 용매는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 그의 구체예로서, 예를 들면 프로필렌카보네이트, 에틸렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 디에틸카보네이트 등의 카보네이트 화합물;
- [0181] γ -부티로락톤 등의 락톤 화합물;
- [0182] 트리메톡시메탄, 1,2-디메톡시에탄, 디에틸에테르, 2-에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란 등의 에테르 화합물;
- [0183] 디메틸술폭시드 등의 술폭시드 화합물 등을 들 수 있고, 이들 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0184] 전해액 중의 전해질의 농도로서는, 바람직하게는 0.5 내지 3.0몰/L이고, 보다 바람직하게는 0.7 내지 2.0몰/L이다.
- [0185] 니켈 수소 이차 전지에서는, 전해액으로서 예를 들면 종래 공지된 농도가 5몰/리터 이상인 수산화칼륨 수용액을 사용할 수 있다.
- [0186] <실시예>
- [0187] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.
- [0188] 실시예, 비교예 중의 「부」 및 「%」는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.
- [0189] 실시예 1
- [0190] <결합제 조성물의 제조>
- [0191] (1) 중합체 A의 합성
- [0192] 전자식 교반기를 구비한 내용적 약 6 L의 오토클레이브의 내부를 충분히 질소 치환한 후, 탈산소한 순수(純水) 2.5 L 및 유화제로서 퍼플루오로데칸산암모늄 25 g을 투입하고, 350 rpm으로 교반하면서 60℃까지 승온시켰다. 이어서, 단량체인 불화비닐리덴(VDF) 70% 및 6불화프로필렌(HFP) 30%를 포함하는 혼합 가스를 내압이 20 kg/cm^2 에 도달할 때까지 투입하였다. 중합 개시제로서 디이소프로필퍼옥시디카보네이트를 20% 함유하는 프레온 113 용액 25 g을 질소 가스를 사용하여 압입하고, 중합을 개시하였다. 중합 중에는 내압이 20 kg/cm^2 로 유지되도록 VDF 60.2% 및 HFP 39.8%를 포함하는 혼합 가스를 촉차 압입하여 압력을 20 kg/cm^2 로 유지하였다. 또한, 중합이 진행됨에 따라서 중합 속도가 저하되기 때문에, 3 시간 경과 후에 전과 동일한 중합 개시제 용액의 동량을 질소 가스를 사용하여 압입하고, 추가로 3 시간 반응을 계속하였다. 그 후, 반응액을 냉각시킴과 동시에 교반을 정지하고, 미반응 단량체를 방출시킨 후에 반응을 정지함으로써, 중합체 A의 미립자를 40% 함유하는 수계 분산체를 얻었다.
- [0193] 얻어진 중합체에 대하여 ^{19}F -NMR에 의해 분석한 결과, 각 단량체의 질량 조성비는 VDF/HFP=21/4였다.
- [0194] (2) 중합체 엘로이 입자의 합성(중합체 B의 중합)

- [0195] 용량 7 L의 분리형 플라스크의 내부를 충분히 질소 치환한 후, 상기 (1)에서 얻어진 중합체 A의 미립자를 함유하는 수계 분산체 1,600 g (중합체 A 환산으로 25부에 상당), 유화제 「아데카 리아소프 SR1025」 (상품명, (주)아데카(ADEKA) 제조) 0.5부, 메타크릴산메틸(MMA) 30부, 아크릴산 2-에틸헥실(EHA) 40부 및 메타크릴산(MAA) 5부 및 물 130부를 순차적으로 투입하고, 70℃에서 3 시간 교반하며 중합체 A에 단량체를 흡수시켰다. 이어서 유용성 중합 개시제인 아조비스이소부티로니트릴 0.5부를 함유하는 테트라히드로푸란 용액 20 mL를 첨가하고, 75℃로 승온시켜 3 시간 반응을 행하고, 추가로 85℃에서 2 시간 반응을 행하였다. 그 후, 냉각시킨 후에 반응을 정지하고, 2.5N 수산화나트륨 수용액으로 pH7로 조절함으로써, 중합체 입자를 40% 함유하는 수계 분산체(결합제 조성물)를 얻었다.
- [0196] 얻어진 수계 분산체에 대하여 동적 광산란법을 측정 원리로 하는 입도 분포 측정 장치(오쓰카 텐시(주) 제조, 형식 「FPAR-1000」)를 이용하여 입도 분포를 측정하고, 그 입도 분포로부터 최빈 입경을 구한 바, 수평균 입경은 330 nm였다.
- [0197] 또한, 얻어진 수계 분산체 약 10 g을 직경 8 cm의 테플론 페트리접시에 취하고, 120℃에서 1 시간 건조시켜 성막하였다. 얻어진 막(중합체) 중의 1 g을 정확하게 계량하여 취하고, 이것을 테트라히드로푸란(THF) 400 mL 중에 침지시켜 50℃에서 3 시간 진탕하였다. 이어서, THF 상을 300 메쉬의 철망으로 여과하여 불용분을 분리한 후, 용해분의 THF를 증발 제거하여 얻은 잔존물의 중량(Y(g))을 측정한 값으로부터 하기 수학적 2에 의해 THF 불용분을 구한 바, 상기 중합체 입자의 THF 불용분은 85%였다.

수학적 2

- [0198]
$$\text{THF 불용분 (\%)} = \{(1 - Y) / 1\} \times 100$$
- [0199] 또한, 얻어진 미립자를 시차 주사 열량계(DSC)에 의해 측정한 바, 용해 온도 T_m은 관찰되지 않았고 단일의 유리 전이 온도 T_g가 -2℃에서 관측되었기 때문에, 얻어진 중합체 입자는 중합체 열로이 입자라고 생각된다.
- [0200] <활성 물질 입자의 제조>
- [0201] 시판되는 인산철리튬(LiFePO₄)을 마노유발로 분쇄하고, 체를 이용하여 분급함으로써 입경(D50값)이 0.5 μm인 활성 물질 입자를 제조하였다.
- [0202] <정극용 슬러리의 제조>
- [0203] 이축형 유성식 믹서(프라이믹스(주) 제조, 상품명 「TK 하이비스믹스 2P-03」)에 증점제(상품명 「CMC1120」, 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 1부(고형분 환산), 상기 「활성 물질 입자의 제조」에서 제조한 활성 물질 입자 100 질량부, 아세틸렌 블랙 5부 및 물 68부를 투입하고, 60 rpm으로 1 시간 교반을 행하였다. 이어서, 상기 「결합제 조성물의 제조」에서 제조한 결합제 조성물을 상기 조성물 중에 함유되는 중합체 입자가 표 1에 기재된 양(부)이 되도록 가하고, 추가로 1 시간 교반하여 페이스트를 얻었다. 얻어진 페이스트에 물을 가하여 고형분 농도를 50%로 조정 한 후, 교반 탈포기((주)신키 제조, 상품명 「아와토리 렌타로」)를 사용하여 200 rpm으로 2분간, 1,800 rpm으로 5분간, 추가로 진공 하(약 5.0×10^{-3} Pa)에서 1,800 rpm으로 1.5분간 교반 혼합함으로써, 정극용 슬러리를 제조하였다.
- [0204] -정극용 슬러리의 예사성의 측정-
- [0205] 이 정극용 슬러리의 예사성을 이하와 같이 하여 측정하였다.
- [0206] 우선, 용기의 저면에 직경 5.2 mm의 개구부가 존재하는 잔껍(다이유 기자이(주) 제조, 잔 비스코시티 컵 No.5)을 준비하였다. 이 잔껍의 개구부를 폐쇄한 상태에서 상기에서 제조한 정극용 슬러리를 40 g 흘려 넣었다. 개구부를 개방하자 슬러리가 흘러나왔다. 이 때, 개구부를 개방한 순간의 시간을 T₀으로 하고, 슬러리가 흘러나올 때에 실이 끌리듯 하여 계속 유출시킨 시간을 육안으로 측정하여 이 시간을 T_A로 하였다. 또한, 실이 끌리지 않게 되고 나서도 측정을 계속하여, 정극용 슬러리가 흘러나오지 않게 될 때까지의 시간 T_B를 측정하였다. 측정한 각 값 T₀, T_A 및 T_B를 상기 수학적 1에 대입하여 예사성을 구하였다.
- [0207] <정극 및 충전 디바이스의 제조 및 평가>

[0208] (1) 정극의 제조

[0209] 알루미늄박을 포함하는 집전체의 표면에 상기에서 제조한 정극용 슬러리를 건조 후의 막 두께가 100 μm 가 되도록 닥터 블레이드법에 의해 균일하게 도포하고, 120℃에서 20분간 건조시켰다. 그 후, 막(활성 물질층)의 밀도가 표 1에 기재된 값이 되도록 롤 프레스기에 의해 프레스 가공함으로써 정극을 얻었다.

[0210] (2) 정극의 균열률의 평가

[0211] 이 정극을 폭 2 cm×길이 10 cm의 극판으로 잘라내고, 폭 방향으로 직경 2 mm의 둥근 막대를 따라 정극판을 절곡하여 회수 100회로 반복적으로 절곡 시험을 행하였다. 둥근 막대를 따른 부분의 균열의 크기를 육안에 의해 관찰하여 계측하고, 균열률을 측정하였다. 균열률은 하기 수학식 3에 의해 정의하였다.

수학식 3

$$\text{균열률 (\%)} = \{ \text{균열이 들어간 길이 (mm)} \div \text{극판 전체의 길이 (mm)} \} \times 100$$

[0212]

[0213] 여기서, 유연성이나 밀착성이 우수한 전극판은 균열률이 낮다. 균열률은 0%인 것이 바람직하지만, 정극판과 부극판을 세퍼레이터를 개재시켜 소용돌이 형상으로 권회하여 극판군을 제조하는 경우에는, 균열률이 20%까지이면 허용된다. 그러나, 균열률이 20%보다 커지면 정극판이 끊어지기 쉬워 극판군의 제조가 불가능해지고, 극판군의 생산성이 저하된다. 이 점에서, 균열률의 역치로서 20%까지가 양호한 범위라고 생각된다.

[0214] 균열률의 측정 결과는 표 1에 나타내었다.

[0215] (3) 부극의 제조

[0216] 이축형 유성식 믹서(프라이믹스(주) 제조, 상품명 「TK 하이비스믹스 2P-03」)에 폴리불화비닐리덴(PVDF) 4부(고형분 환산), 부극 활성 물질로서 그라파이트 100부(고형분 환산), N-메틸피롤리돈(NMP) 80부를 투입하고, 60 rpm으로 1 시간 교반을 행하였다. 그 후, 추가로 NMP 20부를 투입한 후, 교반 탈포기((주)신키 제조, 제품명 「아와토리 렌타로」)를 사용하여 200 rpm으로 2분간, 이어서 1,800 rpm으로 5분간, 추가로 진공 하에서 1,800 rpm으로 1.5분간 교반·혼합함으로써 부극용 슬러리를 제조하였다.

[0217] 구리박을 포함하는 집전체의 표면에 상기에서 제조한 부극용 슬러리를 건조 후의 막 두께가 150 μm 가 되도록 닥터 블레이드법에 의해 균일하게 도포하고, 120℃에서 20분간 건조시켰다. 그 후, 막의 밀도가 1.5 g/cm^3 가 되도록 롤 프레스기를 사용하여 프레스 가공함으로써 부극을 얻었다.

[0218] (4) 리튬 이온 전지셀의 조립

[0219] 이슬점이 -80℃ 이하가 되도록 Ar 치환된 글로브 박스 내에서, 상기 「(2) 부극의 제조」에서 제조한 부극을 직경 16.16 mm로 펀칭 성형한 것을 2극식 코인셀(호우센(주) 제조, 상품명 「HS 플랫 셀」) 상에 올려 두었다. 이어서, 직경 24 mm로 펀칭한 폴리프로필렌제 다공막을 포함하는 세퍼레이터(셀가드(주) 제조, 상품명 「셀가드 #2400」)를 올려 두고, 공기가 들어가지 않도록 전해액을 500 μL 추가로 주입한 후, 상기 「(1) 정극의 제조」에서 제조한 정극을 직경 15.95 mm로 펀칭 성형한 것을 올려 두고, 상기 2극식 코인 셀의 외장 바디를 나사로 조여 밀봉함으로써, 리튬 이온 전지 셀(축전 디바이스)을 조립하였다.

[0220] 여기서 사용한 전해액은 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트=1/1(질량비)의 용매에 LiPF_6 을 1몰/L의 농도로 용해시킨 용액이다.

[0221] (5) 축전 디바이스의 평가(충방전 레이트 특성의 평가)

[0222] 상기에서 제조한 축전 디바이스에 대하여 정전류(0.2C)로 충전을 개시하고, 전압이 4.2V가 된 시점에서 계속해서 정전압(4.2V)으로 충전을 수행하고, 전류값이 0.01C이 된 시점을 충전 완료(컷오프)로 하여 0.2C에서의 충전 용량을 측정하였다. 이어서, 정전류(0.2C)로 방전을 개시하고, 전압이 2.7V가 된 시점을 방전 완료(컷오프)로 하여 0.2C에서의 방전 용량을 측정하였다.

[0223] 다음으로, 동일한 셀에 대하여 정전류(3C)로 충전을 개시하고, 전압이 4.2V가 된 시점에서 계속해서 정전압

(4.2V)으로 충전을 속행하고, 전류값이 0.01C이 된 시점을 충전 완료(컷오프)로 하여 3C에서의 충전 용량을 측정하였다. 이어서, 정전류(3C)로 방전을 개시하고, 전압이 2.7V가 된 시점을 방전 완료(컷오프)로 하여 3C에서의 방전 용량을 측정하였다.

- [0224] 상기 측정값을 이용하여 0.2C에서의 충전 용량에 대한 3C에서의 충전 용량의 비율(백분율%)을 계산함으로써 충전 레이트(%)를 산출하고, 0.2C에서의 방전 용량에 대한 3C에서의 방전 용량의 비율(백분율%)을 계산함으로써 방전 레이트(%)를 산출하였다.
- [0225] 충전 레이트 및 방전 레이트 둘 다가 모두 80% 이상일 때, 충방전 레이트 특성은 양호하다고 평가할 수 있다.
- [0226] 측정된 충전 레이트 및 방전 레이트의 값을 표 1에 각각 나타내었다.
- [0227] 또한, 측정 조건에서 「1C」이란, 어느 일정 전기 용량을 갖는 셀을 정전류 방전시켜 1 시간 만에 방전 종료 가 되는 전류값을 나타낸다. 예를 들면 「0.1C」이란, 10 시간에 걸쳐 방전 종료 가 되는 전류값을 말하며, 10C란 0.1 시간에 걸쳐서 방전 완료가 되는 전류값을 말한다.
- [0228] 실시예 2 내지 8 및 비교예 1 및 2
- [0229] <결합제 조성물의 제조>
- [0230] 상기 실시예 1의 「(1) 중합체 A의 합성」에 있어서, 단량체 가스의 조성과 유화제량을 적절히 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 표 1에 나타내는 조성의 중합체 A의 미립자를 함유하는 수계 분산체를 제조하고, 상기 수계 분산체의 고형분 농도에 따라 물을 감압 제거 또는 추가함으로써, 고형분 농도 40%의 수계 분산체를 얻었다.
- [0231] 이어서 실시예 1의 「(2) 중합체 엘로이 입자의 합성」에 있어서, 상기 수계 분산체를 고형분 환산으로 표 1에 기재된 양만큼 이용하고, 단량체의 투입량(부) 및 중합체 A에 단량체를 흡수시킬 때의 온도 및 시간을 각각 표 1과 같이 하고, 추가로 유화제의 사용량을 적절히 변량함으로써, 표 1에 기재된 입경을 갖는 중합체 입자를 함유하는 수계 분산체(결합제 조성물)를 얻었다.
- [0232] 얻어진 미립자에 대하여 행한 THF 불용분 측정 및 DSC 측정 결과(유리 전이 온도 Tg, 용해 온도 Tm 및 중합체 엘로이인지의 여부)를 표 1에 아울러 나타내었다.
- [0233] <활성 물질 입자의 제조>
- [0234] 상기 실시예 1의 「활성 물질 입자의 제조」에 있어서, 사용한 체의 눈금 크기를 적절히 변경함으로써 표 1에 기재된 입경(D50값)을 갖는 활성 물질 입자를 제조하였다.
- [0235] <정극용 슬러리의 제조>
- [0236] 활성 물질 입자 및 결합제 조성물로서, 각각 상기에서 제조한 것을 표 1에 기재한 양만큼 이용하고, 추가로 <정극용 슬러리의 제조>에 있어서 표 1에 기재한 종류 및 양의 증점제를 사용한 것 외에는 실시예 1에서의 「정극용 슬러리의 제조」와 동일하게 하여 정극용 슬러리를 제조하고, 그의 예사성을 측정하였다. 예사성의 값은 표 1에 나타내었다.
- [0237] <정극 및 충전 디바이스의 제조 및 평가>
- [0238] 상기에서 얻은 각 재료를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 정극 및 충전 디바이스를 제조하고, 평가하였다.
- [0239] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0240] 비교예 3
- [0241] <결합제 조성물의 제조>
- [0242] 상기 실시예 1의 「(1) 중합체 A의 합성」에 있어서 단량체 가스의 조성을 적절히 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 표 1에 나타내는 조성의 중합체 A의 미립자를 함유하는 수계 분산체를 얻었다.
- [0243] 이어서 실시예 1의 「(2) 중합체 엘로이 입자의 합성」에 있어서, 상기 수계 분산체를 고형분 환산으로 표 1에 기재된 양만큼 이용하고, 중합체 (B)의 단량체의 투입량(부)을 각각 표 1과 같이 하고, 추가로 유화제의 사용량을 변량함으로써, 표 1에 기재된 입경 400 nm의 중합체 입자를 함유하는 수계 분산체를 얻었다.

- [0244] 또한, 용매로서 N-메틸피롤리돈(NMP)을 사용하여 용매 치환을 행함으로써 결합제 조성물을 얻었다. 이 결합제 조성물에 있어서, 중합체는 용매에 용해되었다.
- [0245] <활성 물질 입자의 제조>
- [0246] 상기 실시예 1의 「활성 물질 입자의 제조」에 있어서, 사용한 체의 눈금 크기를 변경함으로써, 입경(D50값) 1.0 μm 의 활성 물질 입자를 제조하였다.
- [0247] <정극용 슬러리의 제조, 및 정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가>
- [0248] 이축형 유성식 믹서(프라이믹스(주) 제조, 상품명 「TK 하이비스믹스 2P-03」)에 증점제(상품명 「CMC1150」, 다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 10부(고형분 환산), 상기 「활성 물질 입자의 제조」에서 제조한 활성 물질 입자 100 질량부, 아세틸렌 블랙 5부, 상기 「결합제 조성물의 제조」에서 제조한 결합제 조성물 4부(고형분 환산) 및 NMP 68부를 투입하고, 60 rpm으로 2 시간 교반하여 페이스트를 얻었다. 얻어진 페이스트에 NMP를 가하여 고형분 농도를 45%로 조정한 후, 교반 탈포기((주)신키 제조, 상품명 「아와토리 렌타로」)를 사용하여 200 rpm으로 2분간, 1800 rpm으로 5분간, 추가로 진공 하에서 1800 rpm으로 1.5분간 교반 혼합함으로써, 정극용 슬러리를 제조하였다.
- [0249] 상기 정극용 슬러리를 이용한 것 외에는 실시예 1에서의 「정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가」와 동일하게 하여 정극 및 축전 디바이스를 제조하고, 평가하였다.
- [0250] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0251] 비교예 4
- [0252] <결합제 조성물의 제조>
- [0253] 상기 실시예 1의 「(1) 중합체 A의 합성」에 있어서, 단량체 가스의 조성을 변경한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 표 1에 나타내는 조성의 중합체 A의 미립자를 함유하는 수계 분산체를 얻고, 이것을 결합제 조성물로 하였다(이것에 계속되는 「(2) 중합체 엘로이 입자의 합성」은 행하지 않았음).
- [0254] <정극용 슬러리의 제조, 및 정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가>
- [0255] 결합제 조성물로서 상기에서 제조한 것을 이용하고, 추가로 증점제로서 「CMC2200」(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 10부(고형분 환산)를 이용한 것 외에는 실시예 1에서의 「정극용 슬러리의 제조」 및 「정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가」와 동일하게 하여 정극용 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 정극 및 축전 디바이스를 제조하고, 평가하였다.
- [0256] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0257] 비교예 5
- [0258] <결합제 조성물의 제조>
- [0259] 상기 실시예 1의 「(2) 중합체 엘로이 입자의 합성」에 있어서, 중합체 A를 함유하는 수계 분산체를 사용하지 않고, 유화제 「아테카 리아소프 SR1025」 1.0부, 물 145부로 변경하고, 중합체 (B)의 단량체의 투입량(부)을 표 1과 같이 한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합체 입자를 함유하는 수계 분산체를 얻고, 이것을 결합제 조성물로 하였다.
- [0260] <정극용 슬러리의 제조, 및 정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가>
- [0261] 결합제 조성물로서 상기에서 제조한 것을 이용하고, 추가로 증점제로서 「CMC1120」(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 10부(고형분 환산)를 이용한 것 외에는 실시예 1에서의 「정극용 슬러리의 제조」 및 「정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가」와 동일하게 하여 정극용 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 정극 및 축전 디바이스를 제조하고, 평가하였다.
- [0262] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.
- [0263] 비교예 6
- [0264] <결합제 조성물의 제조>
- [0265] 상기 실시예 1의 「(2) 중합체 엘로이 입자의 합성」에 있어서, 중합체 A의 미립자를 함유하는 수계 분산체

1,600 g(중합체 A 환산으로 25부에 상당)에 유화제 「아테카 리아소프 SR1025」(상품명, (주)아테카 제조) 0.5부를 가한 후, 온도를 75℃로 승온시킨 후, 메타크릴산메틸(MMA) 30부, 아크릴산 2-에틸헥실(EHA) 40부, 메타크릴산(MAA) 5부, 물 130부 및 아조비스이소부티로니트릴 0.5부를 거의 동시에 가하여 중합을 개시하고, 75℃에서 3 시간, 이어서 85℃에서 2 시간 반응을 행한 것 외에는 실시예 1과 동일하게 하여 중합체 입자 40 %를 함유하는 수계 분산체(결합제 조성물)를 얻었다.

[0266] <정극용 슬러리의 제조, 및 정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가>

[0267] 결합제 조성물로서 상기에서 제조한 것을 이용하고, 추가로 증점제로서 「CMC1120」(다이셀 가가꾸 고교(주) 제조) 1부(고형분 환산)를 이용한 것 외에는, 실시예 1에서의 「정극용 슬러리의 제조」 및 「정극 및 축전 디바이스의 제조 및 평가」와 동일하게 하여 정극용 슬러리를 제조하고, 이를 이용하여 정극 및 축전 디바이스를 제조하고, 평가하였다.

[0268] 평가 결과는 표 1에 나타내었다.

표 1

정극용 슬러리		제조예와 평가결과							
		중합체 입자		정극		축전 디바이스		평가	
중합체 A	VD F (부)	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8
	HFP (부)	21	20	24	20	4	20	40	21
중합체 B	TFE (부)	4	5	1	—	1	5	10	4
	사용량 (부)	—	—	—	5	—	—	—	—
단량체의 총수조전	MMA (부)	25	25	25	25	5	25	50	25
	EHA (부)	30	30	30	30	40	10	20	30
임정 (nm)	AN (부)	40	40	40	40	50	40	25	40
	AA (부)	—	—	—	—	—	20	—	—
온도 (℃)	MAA (부)	—	5	—	—	—	5	—	—
	시간(h)	5	—	5	5	5	—	5	5
Tg (℃)	온도 (℃)	70	50	40	80	60	60	30	70
	시간(h)	3	5	6	2	4	4	8	3
DSC	THF 불용분 (wt %)	33.0	21.0	33.0	33.0	39.0	20.0	16.0	6.0
	Tm (℃)	85	95	95	85	85	90	85	90
중합체 열로이 인자의 여부	Tm (℃)	—	—	1	—2	—10	0	5	—5
	중합체 열로이 인자의 여부	○	○	—	—	—	—	—	—
배합량 (부)	배합량 (부)	1	2	0.5	5	1	1	1	1
	평균 입경 (D50) (μm)	0.5	1.0	3.0	6.8	1.0	1.4	0.5	0.5
환성물질	배합량 (부)	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	중류	CMC1120	CMC2280	CMC2200	CMC1120	CMC1150	CMC1120	CMC1150	CMC1120
용매	배합량 (부)	1	4	3	7	0.1	10	4	2
	예시성 (%)	물	물	물	물	물	물	물	물
정극	환성 물질 농 밀도 (g/cm ³)	6.5	4.3	5.0	7.5	3.2	7.3	6.0	6.5
	균일률	1.6	1.8	2.4	1.8	1.7	2.2	1.9	2.1
축전 디바이스	충전 레이트 (%)	15	1	7	1	5	9	17	14
	방전 레이트 (%)	89	90	86	86	84	86	88	86
		87	88	84	85	81	83	87	84

(표 1 계속 있음)

제조예와 평가결과

정규 용 솔리터	중합체 입자	중합체 A	중합체 B	단량체의 몰수조전	입정 (nm)	THF불용분 (wt %)	Tg (°C)	DSC	중합체 열로이 인지의 여부	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
										48	20	2	20	—	21
										12	5	0.5	5	—	4
										—	—	—	—	—	—
										60	2.5	2.5	2.5	0	2.5
										15	5.0	4.2.5	—	3.0	3.0
										20	2.0	5.0	—	4.0	4.0
										—	—	—	—	—	—
										—	—	—	—	—	—
										5	5	5	—	5	5
정규	중합체 입자	중합체 A	중합체 B	단량체의 몰수조전	입정 (nm)	THF불용분 (wt %)	Tg (°C)	DSC	중합체 열로이 인지의 여부	70	70	70	—	—	—
										3	3	3	—	—	—
										40	410	(8-해)	150	300	330
										85	85	85	90	70	85
										—5	35	—10	—	—9	—10
										—	—	—	115	—	105
										○	○	○	×	×	×
										1	4	4	4	4	1
										평균 입정 (D50) (μm)	1.5	0.5	1.0	0.5	0.5
										배합량 (부)	100	100	100	100	100
정규	중합체 입자	중합체 A	중합체 B	단량체의 몰수조전	입정 (nm)	THF불용분 (wt %)	Tg (°C)	DSC	중합체 열로이 인지의 여부	평균 입정 (부)	100	100	100	100	100
										배합량 (부)	CMC2280	CMC1120	CMC1150	CMC2200	CMC1120
										배합량 (부)	4	15	10	10	10
										용매	불	불	NMP	불	불
										예사정 (%)	48	82	25	60	70
										환상 물질중 밀도 (g/cm ³)	1.4	1.8	1.9	1.8	1.7
										중진 레이트 (%)	23	25	45	43	6
										방전 레이트 (%)	75	85	64	87	68
										중진 디바이스	74	84	65	87	67
										(표 1 참조)					

(표 1 참조)

표 1에서의 각 성분의 약칭은 각각 이하의 의미이다.

[중합체 A의 단량체]

VDF: 불화비닐리덴

HFP: 6불화프로필렌

TFE: 4불화에틸렌

[중합체 B의 단량체]

MMA: 메타크릴산메틸

EHA: 아크릴산 2-에틸헥실

AN: 아크릴로니트릴

AA: 아크릴산

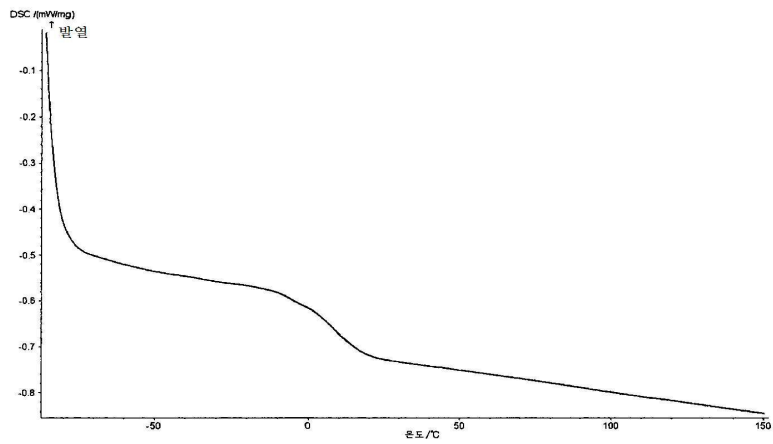
MAA: 메타크릴산

[용매]

- [0283] NMP: N-메틸피롤리돈
- [0284] [중합체 엘로이인지의 여부]
- [0285] ○: 중합체 엘로이임
- [0286] ×: 중합체 엘로이가 아님
- [0287] [증점제]
- [0288] CMC1120, CMC1150, CMC2200, CMC2280 및 CMC2450은 모두 다이셀 가가꾸 고교(주) 제품의 상품명이며, 카르복시메틸셀룰로오스의 알칼리 금속염을 포함하는 증점제이다.
- [0289] 표 1에서의 「-」의 표기는 해당하는 성분을 사용하지 않았거나, 또는 해당하는 조작을 행하지 않은 것을 나타낸다.
- [0290] 상기 표 1로부터 분명한 바와 같이, 실시예 1 내지 8에 나타난 본 발명의 결합체 조성물을 이용하여 제조된 정극용 슬러리는 집전체와 활성 물질층 사이의 밀착성이 양호하고, 균열률이 낮고, 밀착성이 우수한 정극을 제공하였다. 또한, 이들 정극을 구비하는 축전 디바이스(리튬 이온 전지)는 충방전 레이트 특성이 양호하였다.
- [0291] 한편, 비교예 1의 결합체 조성물로부터는 양호한 충방전 특성을 나타내는 축전 디바이스는 얻어지지 않았다. 비교예 2의 결합체 조성물로부터는 밀착성이 양호한 정극은 얻어지지 않았다. 비교예 4 및 5의 결합체 조성물로부터는 정극의 밀착성 및 축전 디바이스의 충방전 레이트 특성 중 적어도 한쪽이 불량하였다. 비교예 3은 비수계의 분산 매체를 사용한 예이지만, 중합체 입자가 용해되어, 이 때문에 정극의 밀착성 및 축전 디바이스의 충방전 레이트 특성 둘 다가 불량하였다.
- [0292] 상술한 바와 같이, 본 발명에 있어서 중합체 입자가 중합체 엘로이인 것은 DSC 차트로부터 추정하였다.
- [0293] 상기 실시예 3 및 비교예 4, 5 및 6에서 각각 얻어진 중합체 입자의 DSC 차트를 도 1 내지 4에 각각 나타내었다.
- [0294] 도 2는 중합체 A만인 경우에 해당하고, 도 3은 중합체 B만인 경우에 해당하고, 도 4는 중합체 A 및 중합체 B의 혼합물에 해당하고, 도 1이 중합체 A 및 중합체 B를 포함하는 중합체 엘로이 입자에 해당한다.
- [0295] 도 2에는 중합체 A의 용해 온도 T_m 이 관측되었고, 도 3에는 중합체 B의 유리 전이 온도 T_g 가 관측되었다.
- [0296] 도 4(중합체 A에 중합체 B의 단량체를 흡수시키지 않은 경우)에서는 중합체 A의 용해 온도 T_m 및 중합체 B의 유리 전이 온도 T_g 가 둘 다 관측되었기 때문에, 본 중합체 입자가 중합체 A 및 중합체 B의 혼합물이라고 생각되는 데 반해,
- [0297] 도 1을 보면, 중합체 A의 용해 온도 T_m 및 중합체 B의 유리 전이 온도 T_g 는 모두 관측되지 않고, 중합체 A의 T_m 과도 중합체 B의 T_g 와도 다른 온도에 단일의 새로운 유리 전이 온도 T_g 가 발생하고 있기 때문에, 이 중합체 입자는 중합체 엘로이인 것으로 생각된다.
- [0298] 본 발명은 상기 실시 형태로 한정되는 것은 아니며 다양한 변형이 가능하다. 본 발명은 실시 형태에서 설명한 구성과 실질적으로 동일한 구성(예를 들면, 기능, 방법 및 결과가 동일한 구성, 또는 목적 및 효과가 동일한 구성)을 포함한다. 또한 본 발명은 상기 실시 형태에서 설명한 구성의 본질적이지 않은 부분을 다른 구성으로 대체한 구성을 포함한다. 또한 본 발명은 상기 실시 형태에서 설명한 구성과 동일한 작용 효과를 발휘하는 구성 또는 동일한 목적을 달성할 수 있는 구성도 포함한다. 또한 본 발명은 상기 실시 형태에서 설명한 구성에 공지된 기술을 부가한 구성도 포함한다.

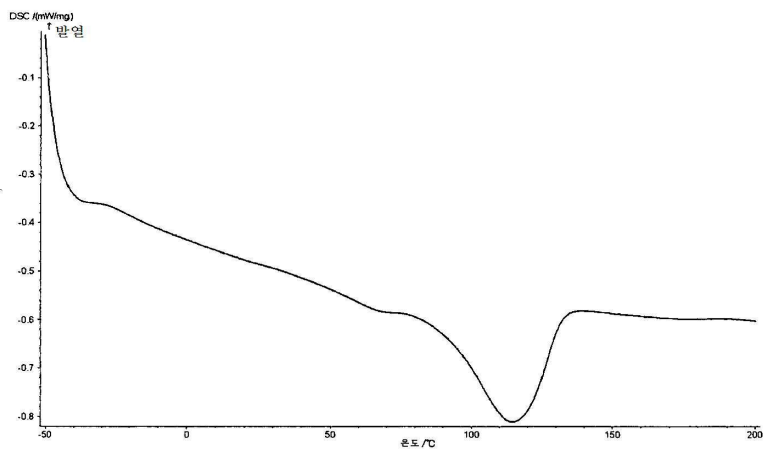
도면

도면1



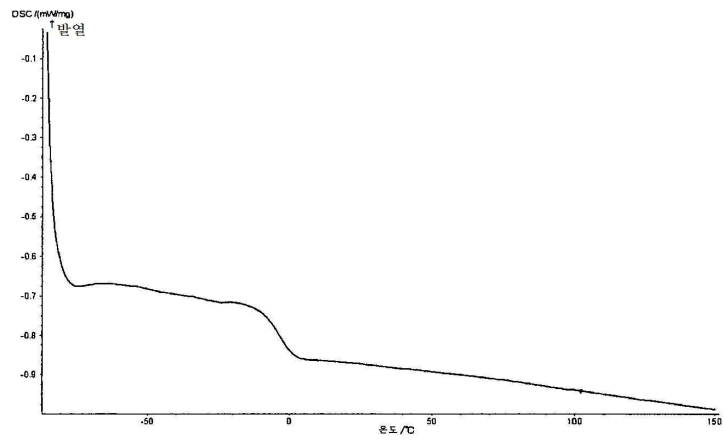
실시예 3의 중합체 입자 (중합체 A와 중합체 B의 중합체 얼로이)

도면2



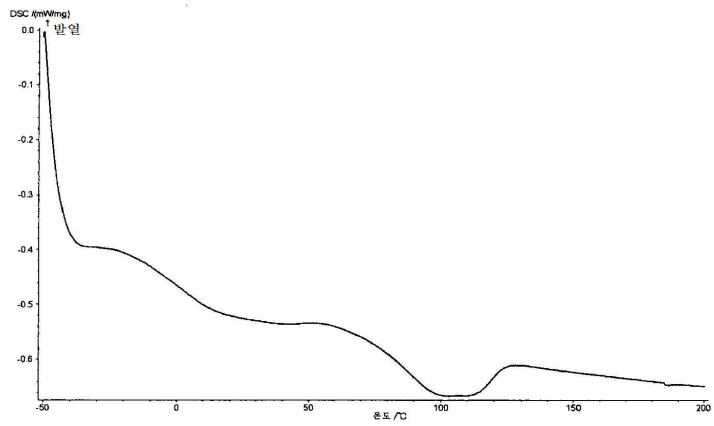
비교예 4의 중합체 입자 (중합체 A)

도면3



비교예 5의 중합체 입자 (중합체 B)

도면4



비교예 6의 중합체 입자 (중합체 A와 중합체 B의 혼합물)