



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

(11) 공개번호 10-2017-0037885  
(43) 공개일자 2017년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/36 (2006.01) H01G 11/86 (2013.01)  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)  
H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/362 (2013.01)  
H01G 11/34 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7033090  
(22) 출원일자(국제) 2015년07월13일  
심사청구일자 없음  
(85) 번역문제출일자 2016년11월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/069984  
(87) 국제공개번호 WO 2016/013434  
국제공개일자 2016년01월28일

(30) 우선권주장  
JP-P-2014-148984 2014년07월22일 일본(JP)

(71) 출원인  
니폰 제온 가부시키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고

(72) 발명자  
이시이 타쿠야  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키가이샤 내  
시마하라 카즈미치  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키가이샤 내  
마스다 아즈사  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
니폰 제온 가부시키가이샤 내

(74) 대리인  
특허법인우인

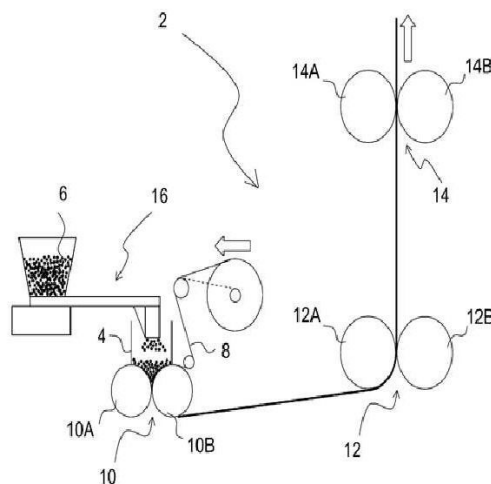
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 전기 화학 소자 전극용 복합 입자, 전기 화학 소자 전극, 전기 화학 소자, 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법 및 전기 화학 소자 전극의 제조 방법

**(57) 요약**

본 발명의 목적은, 저목부량으로 두께 정밀도가 높은 전극을 제작할 수 있는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자, 이 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 사용한 전기 화학 소자 전극 및 전기 화학 소자를 제공하는 것, 그리고 상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법 및 상기 전기 화학 소자 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다. 본 발명은, 전극 활물질, 및 결합 수지를 포함하여 이루어지는 슬러리를 분무 건조하여 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자로서, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자가 전체의 50% 이하이고, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300 μm 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자에 관한 것이다.

**대표도**



(52) CPC특허분류

*H01G 11/86* (2013.01)  
*H01M 4/0419* (2013.01)  
*H01M 4/0435* (2013.01)  
*H01M 4/13* (2013.01)  
*H01M 4/139* (2013.01)  
*Y02E 60/122* (2013.01)  
*Y02E 60/13* (2013.01)  
*Y02P 70/54* (2015.11)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

전극 활물질, 및 결합 수지를 포함하여 이루어지는 슬러리를 분무 건조하여 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자로서, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자가 전체의 50% 이하이고, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300  $\mu\text{m}$  이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

압축도가 15% 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 단축경을  $l_s$ , 장축경을  $l_l$ ,  $l_a = (l_s + l_l)/2$ 로 하였을 때,  $(l_l - l_s) \times 100/l_a$ 로 나타내어지는 구형도(%)가 15% 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분무 건조 후, 분급을 실시함으로써 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자.

#### 청구항 5

집전체와, 이 집전체 상에 형성된 전극 활물질층을 구비하고,

상기 전극 활물질층은, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자 전극.

#### 청구항 6

제5항에 기재된 전기 화학 소자 전극을 구비하는 전기 화학 소자.

#### 청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 제조하기 위한 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법으로서,

상기 전극 활물질, 및 상기 결합 수지를 포함하여 이루어지는 상기 슬러리를 얻는 공정과,

상기 슬러리를 분무 건조하는 공정

을 갖는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법.

#### 청구항 8

제7항에 있어서,

상기 분무 건조하는 공정에 의해 얻어진 조립물을 분급하는 공정을 갖는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법.

#### 청구항 9

제5항에 기재된 전기 화학 소자 전극을 제조하기 위한 전기 화학 소자 전극의 제조 방법으로서,

상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 포함하는 전극 재료를 상기 집전체 상에 가압 성형함으로써, 상기 전

극 활물질층을 얻는 공정을 갖는 전기 화학 소자 전극의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 전기 화학 소자 전극용 복합 입자, 이 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 사용한 전기 화학 소자 전극 및 전기 화학 소자, 그리고 상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법 및 상기 전기 화학 소자 전극의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 소형이고 경량이며, 에너지 밀도가 높고, 또한 반복 충방전이 가능한 특성을 활용하여, 리튬 이온 이차 전지, 전기 이중층 커패시터 및 리튬 이온 커패시터 등의 전기 화학 소자는, 그 수요를 급속하게 확대하고 있다. 리튬 이온 이차 전지는, 에너지 밀도가 비교적 큰 점에서, 휴대전화나 노트북 퍼스널 컴퓨터 등의 모바일 분야에서 이용되고 있다. 한편, 전기 이중층 커패시터는 급속한 충방전이 가능하므로, 퍼스널 컴퓨터 등의 메모리 백업 소형 전원으로써 이용되고 있는 것 외에, 전기 이중층 커패시터는 전기 자동차 등의 보조 전원으로써의 응용이 기대되고 있다. 또한, 리튬 이온 이차 전지와 전기 이중층 커패시터의 장점을 살린 리튬 이온 커패시터는, 전기 이중층 커패시터보다 에너지 밀도, 출력 밀도 모두 높은 점에서 전기 이중층 커패시터가 적용되는 용도, 및 전기 이중층 커패시터의 성능으로는 사양을 충족시킬 수 없었던 용도에 대한 적용이 검토되고 있다. 이들 중, 특히, 리튬 이온 이차 전지에서는 근년 하이브리드 전기 자동차, 전기 자동차 등의 차량 탑재 용도뿐만 아니라, 전력 저장 용도로까지 그 응용이 검토되고 있다.

[0003] 이들 전기 화학 소자에 대한 기대가 높아지는 한편, 이들 전기 화학 소자에는, 용도의 확대나 발전에 따라, 저저항화, 고용량화, 기계적 특성이나 생산성의 향상 등, 가일층의 개선이 요구되고 있다. 이러한 상황에 있어서, 전기 화학 소자용 전극에 관해서도 보다 생산성이 높은 제조 방법이 요구되고 있다.

[0004] 전기 화학 소자용 전극은, 통상, 전극 활물질과, 필요에 따라 사용되는 도전재를 결합 수지로 결합함으로써 형성된 전극 활물질층을 집전체 상에 적층하여 이루어지는 것이다. 전기 화학 소자용 전극에는, 전극 활물질, 결합 수지, 도전재 등을 포함하는 도포 전극용 슬러리를 집전체 상에 도포하고, 용제를 열 등에 의해 제거하는 방법으로 제조되는 도포 전극이 있으나, 결합 수지 등의 마이그레이션에 의해, 균일한 전기 화학 소자의 제조가 곤란하였다. 또한, 이 방법은 비용이 높아 작업 환경이 나빠지고, 또한, 제조 장치가 커지는 경향이 있었다.

[0005] 그에 대하여, 복합 입자를 얻어 분체 성형함으로써 균일한 전극 활물질층을 가지는 전기 화학 소자를 얻는 것이 제안되어 있다. 이러한 전극 활물질층을 형성하는 방법으로서, 예를 들어 특허문헌 1에는, 전극 활물질, 결합 수지 및 분산매를 포함하는 복합 입자용 슬러리를 분무, 건조함으로써 복합 입자를 얻고, 이 복합 입자를 사용하여 프레스 성형 등의 건식 성형을 행함으로써 전극 활물질층을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0006] 또한, 특허문헌 2에는, 복합 입자에 미소 입자를 외첨(外添)하여 유동성을 제어함으로써 큰 두께를 갖는 활물질층을 형성하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 그런데, 근년 고효율용의 전기 화학 소자에 있어서는, 전극 활물질층을 형성할 때에 복합 입자의 목부량(目付量)을 저목부량으로 한 저목부(低目付) 전극이 요구되고 있다. 이 경우에 가압 성형 장치에 소량의 복합 입자를 안정적으로 정량 공급하는 것이 요구된다. 그러나, 특허문헌 1 및 2에 의해 얻어지는 복합 입자는 성형 롤 등의 가압 성형부에 대하여 복합 입자를 정량 공급하기 위한 정량 피더의 호퍼 내, 혹은 복합 입자 제조 과정에 있어서의 복합 입자 곤포 공정의 정량 피더의 호퍼 내에 있어서 때때로 브리지, 래트홀과 같은 여러 가지의 호퍼 트러블을 일으킬 우려가 있기 때문에, 저목부로 두께 정밀도가 높은 전극을 제작하기가 곤란하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0008] (특허문헌 0001) 일본 특허 4929792호 공보

(특허문헌 0002) 일본 특허 5141002호 공보

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0009] 본 발명의 목적은, 저목부로 두께 정밀도가 높은 전극을 제작할 수 있는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자, 이 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 사용한 전기 화학 소자 전극 및 전기 화학 소자를 제공하는 것, 그리고 상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법 및 상기 전기 화학 소자 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 미분이 적은 복합 입자를 제조함으로써, 상기 목적을 달성할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0011] 즉, 본 발명에 의하면,

[0012] (1) 전극 활물질, 및 결착 수지를 포함하여 이루어지는 슬러리를 분무 건조하여 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자로서, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자가 전체의 50% 이하이고, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300 μm 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자,

[0013] (2) 압축도가 15% 이하인 (1) 기재의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자,

[0014] (3) (1) 또는 (2) 기재의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 단축경을  $l_s$ , 장축경을  $l_l$ ,  $l_a = (l_s + l_l)/2$ 로 하였을 때,  $(l_l - l_s) \times 100/l_a$ 로 나타내어지는 구형도(%)가 15% 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자,

[0015] (4) 상기 분무 건조 후, 분급을 실시함으로써 얻어지는 (1)~(3) 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자,

[0016] (5) 집전체와, 이 집전체 상에 형성된 전극 활물질층을 구비하고, 상기 전극 활물질층은, (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 전기 화학 소자 전극,

[0017] (6) (5)에 기재된 전기 화학 소자 전극을 구비하는 전기 화학 소자,

[0018] (7) (1)~(4) 중 어느 하나에 기재된 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 제조하기 위한 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법으로서, 상기 전극 활물질, 및 상기 결착 수지를 포함하여 이루어지는 상기 슬러리를 얻는 공정과, 상기 슬러리를 분무 건조하는 공정을 갖는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법,

[0019] (8) 상기 분무 건조하는 공정에 의해 얻어진 조립물(造粒物)을 분급하는 공정을 갖는 (7) 기재의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법,

[0020] (9) (5) 기재의 전기 화학 소자 전극을 제조하기 위한 전기 화학 소자 전극의 제조 방법으로서, 상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 포함하는 전극 재료를 상기 집전체 상에 가압 성형함으로써, 상기 전극 활물질층을 얻는 공정을 갖는 전기 화학 소자 전극의 제조 방법

[0021] 이 제공된다.

**발명의 효과**

[0022] 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자 및 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법에 의하면, 저목부로 두께 정밀도가 높은 전극을 제작할 수 있다. 또한, 저목부로 두께 정밀도가 높은 전기 화학 소자 전극 및 전기 화학 소자 전극의 제조 방법을 제공할 수 있다. 또한, 이 전기 화학 소자 전극을 사용한 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0023] 도 1은 본 발명에 사용하는 롤 가압 성형 장치의 개략도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0024] 이하, 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자에 대하여 설명한다. 본 발명의 전기 화학 소자 전극용 복합 입자(이하, 「복합 입자」라고 하는 경우가 있다)는, 전극 활물질, 및 결합 수지를 포함하여 이루어지는 슬러리를 분무 건조하여 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자로서, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자가 전체의 50% 이하이고, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300  $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0025] 한편, 이하에 있어서, 「정극 활물질」이란 정극용의 전극 활물질을 의미하고, 「부극 활물질」이란 부극용의 전극 활물질을 의미한다. 또한, 「정극 활물질층」이란 정극에 설치되는 전극 활물질층을 의미하고, 「부극 활물질층」이란 부극에 설치되는 전극 활물질층을 의미한다.
- [0026] (전극 활물질)
- [0027] 전기 화학 소자가 리튬 이온 이차 전지인 경우의 정극 활물질로는, 리튬 이온을 도프 및 탈도프 가능한 활물질이 사용되고, 무기 화합물로 이루어지는 것과 유기 화합물로 이루어지는 것으로 대별된다.
- [0028] 무기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 천이 금속 산화물, 천이 금속 황화물, 리튬과 천이 금속의 리튬 함유 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다. 상기의 천이 금속으로는, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 등이 사용된다.
- [0029] 천이 금속 산화물로는,  $\text{MnO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$ , 비정질  $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  등을 들 수 있고, 그 중에서도 사이클 안정성과 용량면에서  $\text{MnO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ ,  $\text{TiO}_2$ 가 바람직하다. 천이 금속 황화물로는,  $\text{TiS}_2$ ,  $\text{TiS}_3$ , 비정질  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{FeS}$  등을 들 수 있다. 리튬 함유 복합 금속 산화물로는, 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 스피넬 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0030] 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는 리튬 함유 코발트산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 리튬 함유 니켈 산화물( $\text{LiNiO}_2$ ), Co-Ni-Mn의 리튬 복합 산화물, Ni-Mn-Al의 리튬 복합 산화물, Ni-Co-Al의 리튬 복합 산화물 등을 들 수 있다. 스피넬 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는 망간산리튬( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ )이나 Mn의 일부를 다른 천이 금속으로 치환한  $\text{Li}[\text{Mn}_{3/2}\text{M}_{1/2}]\text{O}_4$ (여기서 M은, Cr, Fe, Co, Ni, Cu 등) 등을 들 수 있다. 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로는  $\text{Li}_x\text{MPO}_4$ (식 중, M은, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo에서 선택되는 적어도 1종,  $0 \leq X \leq 2$ )로 나타내어지는 올리빈형 인산 리튬 화합물을 들 수 있다.
- [0031] 유기 화합물로는, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자를 사용할 수도 있다. 전기 전도성이 부족한 절개 산화물은, 환원 소성시에 탄소원 물질을 존재시킴으로써, 탄소 재료로 덮인 정극 활물질로서 사용해도 된다. 또한, 이들 화합물은 부분적으로 원소 치환한 것이어도 된다. 정극 활물질은 상기의 무기 화합물과 유기 화합물의 혼합물이어도 된다.
- [0032] 전기 화학 소자가 리튬 이온 커패시터인 경우의 정극 활물질로는, 리튬 이온과, 예를 들어 테트라플루오로보레이트와 같은 음이온을 가역적으로 담지할 수 있는 것이면 된다. 구체적으로는, 탄소의 동소체를 바람직하게 사용할 수 있고, 전기 이중층 커패시터에서 사용되는 전극 활물질을 널리 사용할 수 있다. 탄소의 동소체의 구체 예로는, 활성탄, 폴리아센(PAS), 카본위스커, 카본나노튜브 및 그래파이트 등을 들 수 있다.
- [0033] 또한, 전기 화학 소자가 리튬 이온 이차 전지인 경우의 부극 활물질로는 전기 화학 소자의 부극에 있어서 전자를 주고받을 수 있는 물질을 들 수 있다. 전기 화학 소자가 리튬 이온 이차 전지인 경우의 부극 활물질로는, 통상, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 물질을 사용할 수 있다.
- [0034] 리튬 이온 이차 전지에 바람직하게 사용되는 부극 활물질의 예로는, 아몰피스 카본, 그래파이트, 천연 흑연, 메소카본 마이크로 비즈, 피치계 탄소 섬유 등의 탄소질 재료; 폴리아센 등의 도전성 고분자; 규소, 주석, 아연, 망간, 철, 니켈 등의 금속 또는 이들의 합금; 상기 금속 또는 합금의 산화물 또는 황산염; 금속 리튬; Li-Al, Li-Bi-Cd, Li-Sn-Cd 등의 리튬 합금; 리튬 천이 금속 질화물; 실리콘 등을 들 수 있다. 또한, 부극 활물질로서, 당해 부극 활물질의 입자의 표면에, 예를 들어 기계적 개질법에 의해 도전재를 부착시킨 것을 사용해도 된다. 또한, 부극 활물질은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사

용해도 된다.

- [0035] 또한, 전기 화학 소자가 리튬 이온 커패시터인 경우에 바람직하게 사용되는 부극 활물질로는, 상기 탄소로 형성된 부극 활물질을 들 수 있다.
- [0036] 전극 활물질층에 있어서의 전극 활물질의 함유량은, 리튬 이온 이차 전지의 용량을 크게 할 수 있고, 또한, 전극의 유연성, 및, 집전체와 전극 활물질층의 결합성을 향상시킬 수 있는 관점에서, 바람직하게는 90~99.9 중량%, 보다 바람직하게는 95~99 중량%이다.
- [0037] 전극 활물질의 체적 평균 입자경은, 복합 입자용 슬러리를 조제할 때의 결합 수지의 배합량을 적게 할 수 있어, 전지의 용량의 저하를 억제할 수 있는 관점, 및, 복합 입자용 슬러리를 분무하기에 적정한 점도로 조제하는 것이 용이해져, 균일한 전극을 얻을 수 있는 관점에서, 바람직하게는 1~50 μm, 보다 바람직하게는 2~30 μm이다.
- [0038] (결착 수지)
- [0039] 본 발명에 사용하는 결착 수지로는, 상술한 전극 활물질을 서로 결합시킬 수 있는 물질이면 특별히 한정은 없다. 결착 수지로는, 용매에 분산되는 성질이 있는 분산형 결착 수지를 바람직하게 사용할 수 있다.
- [0040] 분산형 결착 수지로서, 예를 들어, 실리콘계 중합체, 불소 함유 중합체, 공액 디엔계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리우레탄 등의 고분자 화합물을 들 수 있고, 바람직하게는 불소 함유 중합체, 공액 디엔계 중합체 및 아크릴레이트계 중합체, 보다 바람직하게는 공액 디엔계 중합체 및 아크릴레이트계 중합체를 들 수 있다. 이들 중합체는, 각각 단독으로, 또는 2종 이상 혼합하여, 분산형 결착 수지로서 사용할 수 있다.
- [0041] 불소 함유 중합체는, 불소 원자를 포함하는 단량체 단위를 함유하는 중합체이다. 불소 함유 중합체의 구체예로는, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 테트라플루오로에틸렌·퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 에틸렌·테트라플루오로에틸렌 공중합체, 에틸렌·클로로트리플루오로에틸렌 공중합체, 퍼플루오로에틸렌·프로펜 공중합체를 들 수 있다. 그 중에서도, PVDF를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0042] 공액 디엔계 중합체는, 공액 디엔계 단량체의 단독 중합체 혹은 공액 디엔계 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 공중합체, 또는 그들의 수소 첨가물이다. 공액 디엔계 단량체로서, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔, 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔, 치환 직쇄 공액 펜타디엔류, 치환 및 측쇄 공액 헥사디엔류 등을 사용하는 것이 바람직하고, 전극으로 하였을 때에 있어서의 유연성을 향상시킬 수 있어, 균열에 대한 내성을 높은 것으로 할 수 있는 점에서 1,3-부타디엔을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한, 단량체 혼합물에 있어서는 이들 공액 디엔계 단량체를 2종 이상 포함해도 된다.
- [0043] 공액 디엔계 중합체가, 상술한 공액 디엔계 단량체와, 이와 공중합 가능한 단량체의 공중합체인 경우, 이러한 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, α,β-불포화 니트릴 화합물이나 산 성분을 갖는 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0044] 공액 디엔계 중합체의 구체예로는, 폴리부타디엔이나 폴리이소프렌 등의 공액 디엔계 단량체 단독 중합체; 카르복시 변성되어 있어도 되는 스티렌·부타디엔 공중합체(SBR) 등의 방향족 비닐계 단량체·공액 디엔계 단량체 공중합체; 아크릴로니트릴·부타디엔 공중합체(NBR) 등의 시안화 비닐계 단량체·공액 디엔계 단량체 공중합체; 수소화 SBR, 수소화 NBR 등을 들 수 있다.
- [0045] 공액 디엔계 중합체 중에 있어서의 공액 디엔계 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 20~60 중량%이고, 보다 바람직하게는 30~55 중량%이다. 공액 디엔계 단량체 단위의 비율이 지나치게 많으면, 결합 수지를 포함하는 복합 입자를 사용하여 전극을 제조한 경우에, 내전해액성이 저하되는 경향이 있다. 공액 디엔계 단량체 단위의 비율이 지나치게 적으면, 복합 입자와 집전체의 충분한 밀착성이 얻어지지 않는 경향이 있다.
- [0046] 아크릴레이트계 중합체는, 일반식(1):  $CH_2=CR^1-COOR^2$  (식 중,  $R^1$ 은 수소 원자 또는 메틸기를,  $R^2$ 는 알킬기 또는 시클로알킬기를 나타낸다.  $R^2$ 는 에테르기, 수산기, 인산기, 아미노기, 카르복실기, 불소 원자, 또는 에폭시기를 더 갖고 있어도 된다)로 나타내어지는 화합물 [(메트)아크릴산에스테르] 유래의 단량체 단위를 포함하는 중합체, 구체적으로는, 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 단독 중합체, 또는 상기 일반식(1)로 나타내어지는 화합물을 포함하는 단량체 혼합물을 중합하여 얻어지는 공중합체이다. 일반식(1)로 나타내어지는 화합물의 구체예로는, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산프로필, (메트)아크릴산이소프로필, (메트)아크릴산 n-부틸, (메트)아크릴산이소부틸, (메트)아크릴산시클로헥실, (메트)아크릴산 2-에틸헥실, (메트)아크릴산

이소펜틸, (메트)아크릴산이소옥틸, (메트)아크릴산이소보닐, (메트)아크릴산이소데실, (메트)아크릴산라우릴, (메트)아크릴산스테아릴, 및 (메트)아크릴산트리데실 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르; (메트)아크릴산부톡시에틸, (메트)아크릴산에톡시디에틸렌글리콜, (메트)아크릴산메톡시디프로필렌글리콜, (메트)아크릴산메톡시폴리에틸렌글리콜, (메트)아크릴산페녹시에틸, (메트)아크릴산테트라하이드로푸르푸릴 등의 에테르기 함유 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산-2-하이드록시에틸, (메트)아크릴산-2-하이드록시프로필, (메트)아크릴산-2-하이드록시-3-페녹시프로필, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸-2-하이드록시에틸프탈산 등의 수산기 함유 (메트)아크릴산에스테르; 2-(메트)아크릴로일옥시에틸프탈산 등의 카르복실산 함유 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산 퍼플루오로옥틸에틸 등의 불소기 함유 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산인산에틸 등의 인산기 함유 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산글리시딜 등의 에폭시기 함유 (메트)아크릴산에스테르; (메트)아크릴산디메틸아미노에틸 등의 아미노기 함유 (메트)아크릴산에스테르; 등을 들 수 있다.

[0047] 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴」은 「아크릴」 및 「메타크릴」을 의미한다. 또한, 「(메트)아크릴로일」은 「아크릴로일」 및 「메타크릴로일」을 의미한다.

[0048] 이들 (메트)아크릴산에스테르는, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, (메트)아크릴산알킬에스테르가 바람직하고, (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, 및 (메트)아크릴산 n-부틸이나 알킬기의 탄소수가 6~12인 (메트)아크릴산알킬에스테르가 보다 바람직하다. 이들을 선택함으로써, 전해액에 대한 팽윤성을 낮게 하는 것이 가능해져, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0049] 또한, 아크릴레이트계 중합체가, 상술한 일반식 (1)로 나타내어지는 화합물과, 이와 공중합 가능한 단량체의 공중합체인 경우, 이러한 공중합 가능한 단량체로는, 예를 들어, 2개 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 카르복실산에스테르류, 방향족 비닐계 단량체, 아미드계 단량체, 올레핀류, 디엔계 단량체, 비닐케톤류, 및 복소환 함유 비닐 화합물 등 외에,  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물이나 산 성분을 갖는 비닐 화합물을 들 수 있다.

[0050] 상기 공중합 가능한 단량체 중에서도, 전극을 제조하였을 때에 변형되기 어려워 강도가 강한 것으로 할 수 있고, 또한, 전극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성이 얻어지는 점에서 방향족 비닐계 단량체를 사용하는 것이 바람직하다. 방향족 비닐계 단량체로는 스티렌 등을 들 수 있다.

[0051] 한편, 방향족 비닐계 단량체의 비율이 지나치게 많으면 전극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성이 얻어지지 않는 경향이 있다. 또한, 방향족 비닐계 단량체의 비율이 지나치게 적으면, 전극을 제조하였을 때에 내전해액성이 저하되는 경향이 있다.

[0052] 아크릴레이트계 중합체 중에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단위의 비율은, 전극으로 하였을 때에 있어서의 유연성을 향상시킬 수 있어, 균열에 대한 내성을 높은 것으로 하는 관점에서, 바람직하게는 50~95 중량%이고, 보다 바람직하게는 60~90 중량%이다.

[0053] 분산형 결착 수지를 구성하는 중합체에 사용되는, 상기  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물로는, 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴,  $\alpha$ -클로로아크릴로니트릴, 및  $\alpha$ -브로모아크릴로니트릴 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하고, 아크릴로니트릴이 보다 바람직하다.

[0054] 분산형 결착 수지 중에 있어서의  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1~40 중량%, 보다 바람직하게는 0.5~30 중량%, 더욱 바람직하게는 1~20 중량%이다. 분산형 결착 수지 중에  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 단위를 함유시키면, 전극을 제조하였을 때에 변형되기 어려워 강도가 강한 것으로 할 수 있다. 또한, 분산형 결착 수지 중에  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 단위를 함유시키면, 복합 입자를 포함하는 전극 활물질층과 집전체의 밀착성을 충분한 것으로 할 수 있다.

[0055] 한편,  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 단위의 비율이 지나치게 많으면 전극 활물질층과 집전체의 충분한 밀착성이 얻어지지 않는 경향이 있다. 또한,  $\alpha, \beta$ -불포화 니트릴 화합물 단위의 비율이 지나치게 적으면, 전극을 제조하였을 때에 내전해액성이 저하되는 경향이 있다.

[0056] 상기 산 성분을 갖는 비닐 화합물로는, 아크릴산, 메타크릴산, 이타콘산, 말레산, 및 푸마르산 등을 들 수 있다. 이들은, 각각 단독으로, 혹은 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산, 및 이타콘산이 바람직하고, 접착력이 좋아지는 점에서 메타크릴산이 보다 바람직하다.

[0057] 분산형 결착 수지 중에 있어서의 산 성분을 갖는 비닐 화합물 단위의 비율은, 복합 입자용 슬러리로 하였을 때에 있어서의 안정성이 향상되는 관점에서, 바람직하게는 0.5~10 중량%, 보다 바람직하게는 1~8 중량%, 더욱 바

람직하게는 2~7 중량%이다.

- [0058] 한편, 산 성분을 갖는 비닐 화합물 단위의 비율이 지나치게 많으면, 복합 입자용 슬러리의 점도가 높아져, 취급이 곤란해지는 경향이 있다. 또한, 산 성분을 갖는 비닐 화합물 단위의 비율이 지나치게 적으면 복합 입자용 슬러리의 안정성이 저하되는 경향이 있다.
- [0059] 분산형 결착 수지의 형상은, 특별히 한정은 없지만, 입자상인 것이 바람직하다. 입자상임으로써, 결착성이 좋고, 또한, 제조한 전극의 용량의 저하나 충방전의 반복에 의한 열화를 억제할 수 있다. 입자상의 결착 수지로는, 예를 들어, 라텍스와 같이 결착 수지의 입자가 물에 분산된 상태의 것이나, 이러한 분산액을 건조하여 얻어지는 분말상의 것을 들 수 있다.
- [0060] 분산형 결착 수지의 평균 입자경은, 복합 입자용 슬러리로 하였을 때에 있어서의 안정성을 양호한 것으로 하면서, 얻어지는 전극의 강도 및 유연성이 양호해지는 점에서, 바람직하게는 0.001~10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 10~5000 nm, 더욱 바람직하게는 50~1000 nm이다.
- [0061] 또한, 본 발명에 사용하는 결착 수지의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 유화 중합법, 현탁 중합법, 분산 중합법 또는 용액 중합법 등의 공지의 중합법을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 유화 중합법으로 제조하는 것이, 결착 수지의 입자경의 제어가 용이하므로 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용하는 결착 수지는, 2종 이상의 단량체 혼합물을 단계적으로 중합함으로써 얻어지는 코어셸 구조를 갖는 입자여도 된다.
- [0062] 본 발명의 복합 입자 중에 있어서의 결착 수지의 배합량은, 얻어지는 전극 활물질층과 집전체의 밀착성을 충분히 확보할 수 있고, 또한, 전기 화학 소자의 내부 저항을 낮게 할 수 있는 관점에서, 전극 활물질 100 중량부에 대하여, 건조 중량 기준으로 바람직하게는 0.1~20 중량부, 보다 바람직하게는 0.5~10 중량부, 더욱 바람직하게는 1~5 중량부이다.
- [0063] (수용성 고분자)
- [0064] 본 발명의 복합 입자는, 수용성 고분자를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명에 사용하는 수용성 고분자란, 25  $^{\circ}\text{C}$ 에 있어서, 고분자 0.5 g을 100 g의 순수에 용해시킨 경우의 미용해분이 10.0 중량% 미만인 고분자를 말한다.
- [0065] 수용성 고분자의 구체예로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 에틸셀룰로오스 및 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머, 그리고 이들의 암모늄염 또는 알칼리 금속염, 알긴산프로필렌글리콜에스테르 등의 알긴산에스테르, 그리고 알긴산나트륨 등의 알긴산염, 폴리아크릴산, 및 폴리아크릴산(또는 메타크릴산)나트륨 등의 폴리아크릴산(또는 메타크릴산)염, 폴리비닐알코올, 변성 폴리비닐알코올, 폴리-N-비닐아세트아미드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리카르복실산, 산화스타치, 인산스타치, 카세인, 각종 변성 전분, 키틴, 키토산 유도체 등을 들 수 있다. 또한, 비수용성 다당 고분자와 조합하여 사용해도 되며, 그렇게 함으로써, 복합 입자의 보강 효과가 얻어진다.
- [0066] 여기서, 비수용성 다당 고분자 함유로는, 다당 고분자의 나노 파이버를 사용하는 것이 바람직하고, 다당 고분자의 나노 파이버 중에서도 유연성을 갖고, 또한, 함유의 인장 강도가 크기 때문에 복합 입자의 보강 효과가 높아, 입자 강도를 향상시킬 수 있는 관점, 및, 도전체의 분산성이 양호해지는 관점에서, 셀룰로오스 나노 파이버, 키틴 나노 파이버, 키토산 나노 파이버 등의 생물 유래의 바이오 나노 파이버에서 선택되는 단독 또는 임의의 혼합물을 사용하는 것이 보다 바람직하다. 이들 중에서도, 셀룰로오스 나노 파이버를 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 대나무, 침엽수, 활엽수, 면을 원료로 하는 셀룰로오스 나노 파이버를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0067] (도전체)
- [0068] 본 발명의 복합 입자는, 필요에 따라 도전체를 포함하고 있어도 된다. 필요에 따라 사용되는 도전체로는, 퍼니스 블랙, 아세틸렌 블랙(이하, 「AB」라고 약기하는 경우가 있다), 및 케첸 블랙(약조노벨 케미컬즈 베스로틴 펜노트샵사의 등록상표), 카본나노튜브, 카본나노혼, 그래핀 등의 도전성 카본이 바람직하게 사용된다. 이들 중에서도, 아세틸렌 블랙이 보다 바람직하다. 도전체의 평균 입자경은, 특별히 한정되지 않지만, 보다 적은 사용량으로 충분한 도전성을 발휘시키는 관점에서, 전극 활물질의 평균 입자경보다 작은 것이 바람직하고, 바람직하게는 0.001~10  $\mu\text{m}$ , 보다 바람직하게는 0.005~5  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 0.01~1  $\mu\text{m}$ 이다.
- [0069] 도전체를 첨가하는 경우에 있어서의 도전체의 배합량은, 전극 활물질 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 1~10 중량부, 보다 바람직하게는 1~5 중량부이다.

- [0070] (그 밖의 첨가제)
- [0071] 본 발명의 복합 입자는, 필요에 따라 그 밖의 첨가제를 더 함유하고 있어도 된다. 그 밖의 첨가제로는, 예를 들어, 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제로는, 음이온성, 양이온성, 비이온성, 비이온성 음이온 등의 양성의 계면 활성제를 들 수 있으나, 그 중에서도 음이온성 또는 비이온성 계면 활성제가 바람직하다. 계면 활성제의 배합량은, 특별히 한정되지 않지만, 복합 입자 중에 있어서, 전극 활물질 100 중량부에 대하여 바람직하게는 0~50 중량부, 보다 바람직하게는 0.1~10 중량부, 더욱 바람직하게는 0.5~5 중량부이다. 계면 활성제를 첨가함으로써, 복합 입자용 슬러리로부터 얻어지는 액적의 표면 장력을 조정할 수 있다.
- [0072] (복합 입자의 제조 방법)
- [0073] 본 발명의 복합 입자는, 전극 활물질, 및 결합 수지를 포함하여 이루어지는데, 전극 활물질 및 결합 수지의 각각이 개별적으로 독립된 입자로서 존재하는 것은 아니며, 구성 성분인 전극 활물질, 결합 수지를 포함하는 2성분 이상에 의해 일 입자를 형성하는 것이다. 구체적으로는, 상기 2성분 이상의 개개의 입자가 실질적으로 형상을 유지한 상태에서 복수개가 결합하여 이차 입자를 형성하고 있고, 복수개(바람직하게는 수개~수천개)의 전극 활물질이, 결합 수지에 의해 결합되어 입자를 형성하고 있는 것이 바람직하다.
- [0074] 또한, 본 발명의 복합 입자는, 전극 활물질, 결합 수지, 필요에 따라 첨가되는 수용성 고분자 및 도전재 등의 그 밖의 성분을 포함하는 복합 입자용 슬러리를 분무 건조함으로써 얻어진다. 이하, 분무 건조 조립법에 대하여 설명한다.
- [0075] (분무 건조 조립법)
- [0076] 먼저, 전극 활물질, 결합 수지, 필요에 따라 첨가되는 수용성 고분자 및 도전재를 함유하는 복합 입자용 슬러리(이하, 「슬러리」라고 하는 경우가 있다)를 조제한다. 복합 입자용 슬러리는, 전극 활물질, 결합 수지, 필요에 따라 첨가되는 수용성 고분자 및 도전재를, 용매에 분산 또는 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 한편, 이 경우에 있어서, 결합 수지가 용매에 분산된 것인 경우에는, 용매에 분산시킨 상태에서 첨가할 수 있다.
- [0077] 복합 입자용 슬러리를 얻기 위하여 사용하는 용매로는, 물을 사용하는 것이 바람직하지만, 물과 유기 용매의 혼합 용매를 사용해도 되고, 유기 용매만을 단독 또는 몇 가지 조합하여 사용해도 된다. 이 경우에 사용할 수 있는 유기 용매로는, 예를 들어, 메틸알코올, 에틸알코올, 프로필알코올 등의 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 알킬케톤류; 테트라하이드로푸란, 디옥산, 디글라임 등의 에테르류; 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸이미다졸리딘 등의 아미드류; 등을 들 수 있다. 유기 용매를 사용하는 경우에는, 알코올류가 바람직하다. 물과, 물보다 비점이 낮은 유기 용매를 병용함으로써, 분무 건조시에, 건조 속도를 빠르게 할 수 있다. 또한, 이에 의해, 복합 입자용 슬러리의 점도나 유동성을 조정할 수 있어, 생산 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0078] 또한, 복합 입자용 슬러리의 점도는, 분무 건조에 의한 복합 입자의 조립 생산성을 향상시키는 관점에서, 실온에 있어서, 바람직하게는 10~3,000 mPa·s, 보다 바람직하게는 30~1,500 mPa·s, 더욱 바람직하게는 50~1,000 mPa·s이다.
- [0079] 한편, 본 명세서에 있어서 기재하는 점도는 25℃, 전단 속도 10 s<sup>-1</sup>에 있어서의 점도이다. 브룩필드 디지털 점도계 DV-II+Pro를 사용함으로써 측정이 가능하다.
- [0080] 슬러리를 조제할 때에 사용하는 용매의 양은, 슬러리 중에 결합 수지를 균일하게 분산시키는 관점에서, 슬러리의 고형분 농도가, 바람직하게는 1~70 중량%, 보다 바람직하게는 5~70 중량%, 더욱 바람직하게는 10~65 중량%가 되는 양이다.
- [0081] 전극 활물질, 결합 수지, 필요에 따라 첨가되는 수용성 고분자 및 도전재 등을 용매에 분산 또는 용해하는 방법 또는 순서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 용매에 전극 활물질, 결합 수지, 수용성 고분자 및 도전재를 첨가하여 혼합하는 방법, 용매에 수용성 고분자를 용해한 후, 전극 활물질 및 도전재를 첨가하여 혼합하고, 마지막으로 용매에 분산시킨 결합 수지(예를 들어, 라텍스)를 첨가하여 혼합하는 방법, 용매에 분산시킨 결합 수지에 전극 활물질 및 도전재를 첨가하여 혼합하고, 이 혼합물에 용매에 용해시킨 수용성 고분자를 첨가하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0082] 또한, 혼합 장치로는, 예를 들어, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 너케기, 초음파 분산기, 호모제나이저, 호모믹서, 플래네티리 믹서 등을 사용할 수 있다. 혼합은, 바람직하게는 실온~80℃에서, 10분~수시간 행한

다.

- [0083] 이어서, 얻어진 복합 입자용 슬러리를 분무 건조하여 조립한다. 분무 건조는, 열풍 중에 슬러리를 분무하여 건조하는 방법이다. 슬러리의 분무에 사용하는 장치로서 애터마이저를 들 수 있다. 애터마이저로는, 회전 원반 방식, 컵 방식, 이류체 노즐 방식 및 가압 방식 등의 장치를 들 수 있으며, 회전 원반 방식과 컵 방식은, 고속 회전하는 원반의 대략 중앙에 슬러리를 도입하고, 원반의 원심력에 의해 슬러리가 원반 밖으로 내보내지고, 그 때에 슬러리를 안개상으로 하는 방식이다. 회전 원반 방식에 있어서, 원반의 회전 속도는 원반의 크기에 의존하는데, 바람직하게는 5,000~30,000 rpm, 보다 바람직하게는 15,000~30,000 rpm이다. 원반의 회전 속도가 낮을수록, 분무 액적이 커져, 얻어지는 복합 입자의 평균 입자경이 커진다. 회전 원반 방식의 애터마이저로는, 핀형과 베인형을 들 수 있으나, 바람직하게는 핀형 애터마이저이다. 핀형 애터마이저는, 분무반을 사용한 원심식의 분무 장치의 일종으로서, 그 분무반이 상하 장착 원판 사이에 그 주연을 따른 대략 동심원 상에 착탈이 자유롭도록 복수의 분무용 롤러를 장착한 것으로 구성되어 있다. 복합 입자용 슬러리는 분무반 중앙으로부터 도입되어, 원심력에 의해 분무용 롤러에 부착되며, 롤러 표면을 외측으로 이동하여, 마지막에 롤러 표면으로부터 떨어져 분무된다.
- [0084] 컵 방식에 사용하는 컵형 애터마이저는, 소정의 회전수로 회전하는 애터마이저 선단의 컵에 복합 입자용 슬러리를 도입하고, 복합 입자용 슬러리에 회전력을 가하면서 컵의 단부로부터 토출시킴으로써, 원심력으로 복합 입자용 슬러리의 분무를 행하여 안개상의 액적을 얻도록 구성되어 있다. 또한, 컵의 방향은 상향, 하향이 있으나, 그 어느 한쪽에 한정하는 것은 아니며, 어느 것이나 양호한 안개화가 가능하다.
- [0085] 회전 원반 방식 또는 컵 방식에 있어서의 원반 또는 컵의 회전 속도는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 5,000~40,000 rpm, 더욱 바람직하게는 15,000~30,000 rpm이다. 원반 또는 컵의 회전 속도가 낮을수록, 분무 액적이 커져, 얻어지는 복합 입자의 평균 입자경이 커진다.
- [0086] 또한, 가압 방식은, 복합 입자용 슬러리를 가압하여 노즐로부터 안개상으로 하여 건조하는 방식이다.
- [0087] 분무되는 복합 입자용 슬러리의 온도는, 바람직하게는 실온이지만, 가온하여 실온보다 높은 온도로 해도 된다. 또한, 분무 건조시의 열풍 온도는, 바람직하게는 25~250℃, 보다 바람직하게는 50~200℃, 더욱 바람직하게는 80~150℃이다. 분무 건조법에 있어서, 열풍을 불어넣는 방법은 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 열풍과 분무 방향이 가로 방향으로 병류하는 방식, 건조 탑 정상부에서 분무되어 열풍과 함께 하강하는 방식, 분무한 방울과 열풍이 향류 접촉하는 방식, 분무한 방울이 최초 열풍과 병류하고 이어서 중력 낙하하여 향류 접촉하는 방식 등을 들 수 있다.
- [0088] (분급)
- [0089] 본 발명에 있어서, 분무 건조에 의해 얻어진 조립 입자를 더 분급하는 것이 바람직하다. 분급의 방법으로는 특별히 한정되지 않지만, 중력 분급, 관성 분급, 및 원심 분급 등의 건식 분급법; 침강 분급, 기계식 분급, 및 수력 분급 등의 습식 분급법; 진동 체나 면내 운동 체 등의 체망을 사용한, 체질 분급법; 등의 분급법을 채용할 수 있다. 그 중에서도, 체질 분급법이 바람직하다.
- [0090] (복합 입자의 물성)
- [0091] 본 발명의 복합 입자의 형상은, 유동성이 양호하여 호퍼 트러블을 방지할 수 있는 관점, 호퍼로부터의 복합 입자의 공급이 양호하여, 두께 정밀도가 좋은 전극을 얻을 수 있는 관점에서 실질적으로 구형인 것이 바람직하다. 즉, 복합 입자의 단축경을  $1s$ , 장축경을  $1l$ ,  $1a = (1s + 1l)/2$ 로 하였을 때,  $(1l - 1s) \times 100/1a$ 로 나타내어지는 구형도(%)가 바람직하게는 15% 이하, 보다 바람직하게는 13% 이하, 더욱 바람직하게는 12% 이하, 가장 바람직하게는 10% 이하이다. 여기서, 단축경  $1s$  및 장축경  $1l$ 은, 투과형 전자 현미경 또는 주사형 전자 현미경의 사진 상(像)으로부터 측정할 수 있다. 구형도가 지나치게 크면, 복합 입자의 유동성이 악화되어, 호퍼 트러블이 일어나기 쉬워진다. 또한, 전극의 목부 정밀도가 악화되어, 두께 정밀도가 좋은 전극이 얻기 어려워진다.
- [0092] 본 발명의 복합 입자의 입자경은, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자가 전체의 50% 이하, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 10% 이하, 더욱 바람직하게는 5% 이하이다. 한편, 입자경 분포는, 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(예를 들어, SALD-3100; 시마즈 제작소 제조, 마이크로트랙 MT-3200II; 닛키소 주식회사 제조)로 측정함으로써 얻어진다.
- [0093] 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자가 상기 범위임으로써, 복합 입자의 유동성이 양호하여, 호퍼 트러블이 일어나기 어렵고, 또한, 두께 정밀도가 높은 균일한 전극을 얻을 수 있다. 또한, 개수 환산의

입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자의 비율이 지나치게 많으면, 복합 입자의 유동성이 악화되어, 호퍼 트러블이 일어나기 쉬워진다. 또한, 얻어지는 전극의 두께 정밀도가 악화된다.

- [0094] 또한, 본 발명의 복합 입자의 입자경은, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300 μm 이하, 바람직하게는 40~250 μm, 보다 바람직하게는 50~225 μm, 더욱 바람직하게는 60~200 μm이다.
- [0095] 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 상기 범위임으로써, 유동성이 양호하여 호퍼 트러블을 방지할 수 있고, 또한, 호퍼로부터의 복합 입자의 공급이 양호하여, 두께 정밀도가 좋은 전극을 얻을 수 있다.
- [0096] 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 지나치게 크면, 복합 입자 중의 조대 입자가 많기 때문에, 전극 활물질층을 성형할 때에 두께 편차(불균일)가 발생한다. 또한, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 지나치게 작으면, 복합 입자의 유동성이 악화되어, 호퍼 트러블이 일어나기 쉬워진다. 또한, 전극 활물질층을 성형할 때에 두께 편차가 생긴다.
- [0097] 또한, 본 발명의 복합 입자의 입자경은, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은, 바람직하게는 50~160 μm, 보다 바람직하게는 50~130 μm, 더욱 바람직하게는 50~110 μm이다.
- [0098] 또한, 본 발명의 복합 입자의 압축도는, 복합 입자의 유동성이 양호하여 호퍼 트러블을 방지할 수 있는 관점, 호퍼로부터의 복합 입자의 공급이 양호하여, 두께 정밀도가 좋은 전극을 얻을 수 있는 관점에서, 15% 이하인 것이 바람직하다. 복합 입자의 압축도가 지나치게 크면, 복합 입자의 유동성이 나빠지기 때문에, 호퍼 트러블이 일어나기 쉬워지고, 또한, 얻어지는 전극의 두께 정밀도가 악화된다.
- [0099] 여기서, 압축도는 단단한 부피 밀도와 느슨한 부피 밀도를 이용하여, 다음 식으로부터 산출된다.
- [0100] 
$$\text{압축도} = \{(\text{단단한 부피 밀도} - \text{느슨한 부피 밀도}) / \text{단단한 부피 밀도}\} \times 100$$
- [0101] 한편, 「느슨한 부피 밀도」란, 성긴 충전 상태의 부피 밀도를 말하며, 직경 5.03 cm, 높이 5.03 cm(용적 100 mL)의 원통 용기(재질: 스테인리스)에 시료를 JIS의 22 메시(710 μm)의 체를 통해서, 상방 23 cm에서부터 균일하게 공급하고, 상면을 평평하게 밀어 칭량함으로써 측정된다. 한편, 「단단한 부피 밀도」란, 이것에 탭핑을 가하여 조밀 충전으로 한 경우의 부피 밀도를 말한다. 여기서, 탭핑이란, 시료를 충전한 용기를 일정 높이에서부터 반복 낙하시켜 저부에 가벼운 충격을 주어, 시료를 조밀 충전으로 하는 조작을 말한다. 실제로는, 느슨한 부피 밀도를 측정할 때, 상면을 평평하게 밀어 칭량한 후, 또한 그 용기 상에 캡(하기 호소카와 미크론사 제조 파우더 테스터의 비품)을 끼우고, 그 상연(上緣)까지 분체를 첨가하여 탭 높이 1.8 cm의 탭핑을 180회 행한다. 종료 후, 캡을 벗겨 용기의 상면에서 분체를 평평하게 밀어 칭량하고, 그 상태의 부피 밀도를 단단한 부피 밀도로 한다. 이들 조작은, 예를 들어 호소카와 미크론사 제조 파우더 테스터(PT-D, PT-S 등)를 사용함으로써 측정할 수 있다.
- [0102] (전기 화학 소자 전극)
- [0103] 본 발명의 전기 화학 소자 전극은, 상술한 복합 입자를 포함하는 전극 활물질층을 집전체 상에 적층하여 이루어지는 전극이다. 집전체의 재료로는, 예를 들어, 금속, 탄소, 도전성 고분자 등을 사용할 수 있고, 호적하게는 금속이 사용된다. 금속으로는, 통상, 구리, 알루미늄, 백금, 니켈, 탄탈, 티탄, 스테인리스강, 그 밖의 합금 등이 사용된다. 이들 중에서 도전성, 내전압성 면에서, 구리, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 높은 내전압성이 요구되는 경우에는 일본 공개특허공보 2001-176757호 등에서 개시되는 고순도의 알루미늄을 호적하게 사용할 수 있다. 집전체는, 필름 또는 시트상이며, 그 두께는, 사용 목적에 따라 임의 선택되는데, 바람직하게는 1~200 μm, 보다 바람직하게는 5~100 μm, 더욱 바람직하게는 10~50 μm이다.
- [0104] 전극 활물질층을 집전체 상에 적층할 때에는, 복합 입자를 시트상으로 성형하고, 이어서 집전체 상에 적층해도 되지만, 집전체 상에서 복합 입자를 직접 가압 성형하는 방법이 바람직하다. 가압 성형하는 방법으로는, 예를 들어, 한 쌍의 롤을 구비한 롤식 가압 성형 장치를 사용하여, 집전체를 롤로 보내면서, 진동 피더나 스크루 피더 등의 공급 장치로 복합 입자를 롤식 가압 성형 장치에 공급함으로써, 집전체 상에 전극 활물질층을 성형하는 롤 가압 성형법이나, 복합 입자를 집전체 상에 산포하고, 복합 입자를 블레이드 등으로 고르게 하여 두께를 조정하고, 이어서 가압 장치로 성형하는 방법, 복합 입자를 금형에 충전하고, 금형을 가압하여 성형하는 방법 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 롤 가압 성형법이 바람직하다. 특히, 본 발명의 복합 입자는, 높은 유동성을

갖고 있기 때문에, 그 높은 유동성에 의해, 롤 가압 성형에 의한 성형이 가능하고, 이에 의해, 생산성의 향상이 가능하게 된다.

[0105] 롤 가압 성형을 행할 때의 롤 온도는, 균일한 전극을 제작하기 위해서는, 바람직하게는 10~100℃, 보다 바람직하게는 20~60℃, 더욱 바람직하게는 20~50℃이다. 또한, 전극 활물질층과 집전체의 밀착성을 충분한 것으로 할 수 있는 관점에서, 바람직하게는 25~200℃, 보다 바람직하게는 50~150℃, 더욱 바람직하게는 80~120℃이다. 균일한 전극을 제조하는 데에 바람직한 온도 영역과, 밀착성을 높이기 위하여 바람직한 온도 영역이 겹치지 않는 경우에는, 다단계로 롤 가압함으로써, 그들을 양립시키는 것이 가능하다. 또한, 롤 가압 성형시의 롤간의 프레스 선압은, 전극 활물질의 파괴를 방지하는 관점에서, 바람직하게는 10~1000 kN/m, 보다 바람직하게는 200~900 kN/m, 더욱 바람직하게는 300~600 kN/m이다. 또한, 롤 가압 성형시의 성형 속도는, 바람직하게는 0.1~20 m/분, 보다 바람직하게는 4~10 m/분이다.

[0106] 또한, 성형한 전기 화학 소자 전극의 두께의 편차를 없애고, 전극 활물질층의 밀도를 높여 고용량화를 도모하기 위하여, 필요에 따라 추가로 후가압을 행해도 된다. 후가압의 방법은, 롤에 의한 프레스 공정이 바람직하다. 롤 프레스 공정에서는, 2개의 원기둥상의 롤을 좁은 간격으로 평행하게 상하로 나열하고, 각각을 반대 방향으로 회전시켜, 그 사이로 전극을 말려들어가게 함으로써 가압한다. 이 때에 있어서는, 필요에 따라, 롤은 가열 또는 냉각 등, 온도 조절해도 된다.

[0107] 또한, 전극 활물질층의 접착 강도나 도전성을 높이기 위하여, 집전체 표면에 중간층을 형성해도 되고, 그 중에서도, 도전성 접착제층을 형성하는 것이 바람직하다.

[0108] 전극 활물질층의 밀도는, 특별히 제한되지 않지만, 통상은 0.30~10 g/cm<sup>3</sup>, 바람직하게는 0.35~8.0 g/cm<sup>3</sup>, 보다 바람직하게는 0.40~6.0 g/cm<sup>3</sup>이다. 또한, 전극 활물질층의 두께는, 특별히 제한되지 않지만, 통상은 5~1000 μm, 바람직하게는 20~500 μm, 보다 바람직하게는 30~300 μm이다.

[0109] (전기 화학 소자)

[0110] 본 발명의 전기 화학 소자는, 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 정극, 부극, 세퍼레이터 및 전해액을 구비하고, 정극 또는 부극 중의 적어도 일방에 본 발명의 전기 화학 소자 전극을 사용한다. 전기 화학 소자로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 이온 커패시터 등을 들 수 있다.

[0111] (세퍼레이터)

[0112] 세퍼레이터로는, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지나, 방향족 폴리아미드 수지를 포함하여 이루어지는 미공막 또는 부직포; 무기 세라믹 분말을 포함하는 다공질의 수지 코트; 등을 사용할 수 있다. 구체예를 들면, 폴리올레핀계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐), 및 이들의 혼합물 혹은 공중합체 등의 수지로 이루어지는 미다공막; 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리아라미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 수지로 이루어지는 미다공막; 폴리올레핀계의 섬유를 짠 것 또는 그 부직포; 절연성 물질 입자의 집합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 리튬 이온 이차 전지 내의 활물질 비율을 높여 체적당의 용량을 높일 수 있기 때문에, 폴리올레핀계의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.

[0113] 세퍼레이터의 두께는, 리튬 이온 이차 전지에 있어서 세퍼레이터에 의한 내부 저항을 작게 할 수 있는 관점, 및, 리튬 이온 이차 전지를 제조할 때의 작업성이 우수한 관점에서, 바람직하게는 0.5~40 μm, 보다 바람직하게는 1~30 μm, 더욱 바람직하게는 1~25 μm이다.

[0114] (전해액)

[0115] 리튬 이온 이차 전지용의 전해액으로는, 예를 들어, 비수용매에 지지 전해질을 용해한 비수전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 리튬염이 바람직하게 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>COOLi, (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>NLi, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)NLi 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내는 LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li가 바람직하다. 이들은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록, 리튬 이온 전도도가 높아지므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0116] 전해액에 있어서의 지지 전해질의 농도는, 지지 전해질의 종류에 따라, 0.5~2.5 몰/L의 농도로 사용하는 것이

바람직하다. 지지 전해질의 농도가 지나치게 낮거나 지나치게 높아도, 이온 전도도가 저하될 가능성이 있다.

[0117] 비수용매로는 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않는다. 비수용매의 예를 들면, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 메틸에틸카보네이트(MEC) 등의 카보네이트류;  $\gamma$ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술폴란, 디메틸술폭시드 등의 함유황 화합물류; 지지 전해질로서도 사용되는 이온 액체 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 유전율이 높고, 안정적인 전위 영역이 넓으므로, 카보네이트류가 바람직하다. 비수용매는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다. 일반적으로, 비수용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지고, 유전율이 높을수록 지지 전해질의 용해도가 오르는데, 양자는 트레이드오프의 관계에 있으므로, 용매의 종류나 혼합비에 의해 리튬 이온 전도도를 조절하여 사용하는 것이 좋다. 또한, 비수용매는 전부 혹은 일부의 수소를 불소로 치환한 것을 병용 혹은 전량 사용해도 된다.

[0118] 또한, 전해액에는 첨가제를 함유시켜도 된다. 첨가제로는, 예를 들어, 비닐렌카보네이트(VC) 등의 카보네이트계; 에틸렌술폰과이트(ES) 등의 함유황 화합물; 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 등의 불소 함유 화합물을 들 수 있다. 첨가제는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0119] 한편, 리튬 이온 커패시터용의 전해액으로는, 상술한 리튬 이온 이차 전지에 사용할 수 있는 전해액과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0120] (전기 화학 소자의 제조 방법)

[0121] 리튬 이온 이차 전지나 리튬 이온 커패시터 등의 전기 화학 소자의 구체적인 제조 방법으로는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 이것을 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구하는 방법을 들 수 있다. 또한, 필요에 따라 익스팬드 메탈; 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자; 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전을 방지해도 된다. 리튬 이온 이차 전지의 형상은, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등, 어느 것이라도 좋다. 전지 용기의 체결은, 전지 내부로의 수분의 침입을 저해하는 것이면 되고, 금속제, 알루미늄 등의 라미네이트제 등 특별히 한정되지 않는다.

[0122] 본 발명에 의하면, 저목부로 두께 정밀도가 높은 전극을 제작할 수 있는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자, 이 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 사용한 전기 화학 소자 전극 및 전기 화학 소자, 그리고 상기 전기 화학 소자 전극용 복합 입자의 제조 방법 및 상기 전기 화학 소자 전극의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0123] **실시예**

[0124] 이하, 실시예를 나타내어 본 발명에 대하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지 및 균등한 범위를 일탈하지 않는 범위에 있어서 임의로 변경하여 실시할 수 있다. 한편, 이하의 설명에 있어서 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 중량 기준이다.

[0125] 실시예 및 비교예에 있어서, 입자경 분포의 측정, 압축도의 측정 및 구형도의 측정, 그리고 전극의 외관, 목부 정밀도 및 전극 두께 정밀도의 평가는 각각 이하와 같이 행하였다.

[0126] <입자경 분포의 측정>

[0127] 복합 입자의 입자경 분포의 측정은, 건식 레이저 회절·산란식 입도 분포 측정 장치(닛키소 주식회사 제조: 마이크로트랙 MT-3200II)를 사용하여 행하였다.

[0128] <압축도의 측정>

[0129] 실시예 및 비교예에서 얻어진 복합 입자에 대하여, 호소카와 미크론사 제조 파우더 테스터 PT-S형을 사용하여, 하기와 같이 압축도의 측정을 행하였다.

[0130] 먼저, 실시예 및 비교예에서 얻어진 복합 입자를, 직경 5.03 cm, 높이 5.03 cm(용적 100 mL)의 원통 용기(재질: 스테인리스)에 22 메시(710  $\mu$ m)의 체를 통해서, 상방 23 cm에서부터 균일하게 공급하고, 상면을 평평하게 밀어 칭량함으로써, 느슨한 부피 밀도를 측정하였다.

[0131] 다음으로, 실시예 및 비교예에서 얻어진 복합 입자를, 상기에서 사용한 것과 동일한 원통 용기에 22 메시의 체를 통해서, 상방 23 cm에서부터 균일하게 공급하고, 상면을 평평하게 밀어 칭량하였다. 그 후, 또한 이 용기

상에 캡(상기 호소카와 마이크론사 제조 파우더 테스터의 비품)을 끼우고, 그 상면까지 복합 입자를 첨가하여 탭 높이가 1.8 cm의 탭핑을 180회 행하였다. 그 후, 캡을 벗겨 용기의 상면에서 복합 입자를 평평하게 밀어 칭량함으로써, 단단한 부피 밀도를 측정하였다.

[0132] 얻어진 단단한 부피 밀도 및 느슨한 부피 밀도를 이용하여, 다음 식으로부터 압축도를 구하였다.

[0133] 압축도 = {(단단한 부피 밀도 - 느슨한 부피 밀도)/단단한 부피 밀도} × 100

[0134] <구형도의 측정>

[0135] 실시예 및 비교예에서 얻어진 복합 입자를 주사형 전자 현미경으로 관찰하여, 화상 중에 보이는 입자 30개를 랜덤으로 선택하고, 각각의 입자에 대하여 단축경 1s, 장축경 1l을 측정하였다. 이들 측정값으로부터 각각의 입자에 대하여,  $(1l - 1s) \times 100/1a$ 로 나타내어지는 구형도(%)를 구하고(여기서,  $1a = (1s + 1l)/2$ ), 이들의 평균값을 구형도(%)로 하였다.

[0136] <목부 정밀도>

[0137] 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 전극(리튬 이온 이차 전지 부극 또는 리튬 이온 이차 전지 정극)을, 폭 방향(TD 방향) 10 cm, 길이 방향(MD 방향) 1 m로 커트하고, 커트한 전극에 대하여, TD 방향으로 균등하게 3곳, 및 MD 방향으로 균등하게 5곳의 합계 15곳(= 3곳 × 5곳)을 원모양으로 2 cm<sup>2</sup> 펀칭하여 중량 측정을 하고, 펀칭한 전극으로부터 집전박의 무게를 뺀 것을 목부로 하고, 그 평균값 A 및 평균값으로부터 가장 떨어진 값 B를 구하였다. 그리고, 평균값 A 및 가장 떨어진 값 B로부터, 하기 식(1)에 따라, 목부 편차를 산출하고, 하기 기준으로 성형성을 평가하였다. 목부 편차가 작을수록 전극의 균일성이 우수하여, 목부 정밀도가 우수하다고 판단할 수 있다.

[0138] 목부 편차(%) =  $(|A - B|) \times 100/A \cdots (1)$

[0139] A: 목부 편차가 5% 미만

[0140] B: 목부 편차가 5% 이상, 10% 미만

[0141] C: 목부 편차가 10% 이상, 15% 미만

[0142] D: 목부 편차가 15% 이상

[0143] E: 전극층에 구멍이 뚫려 있음

[0144] <전극의 외관>

[0145] 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 전극(리튬 이온 이차 전지 부극 또는 리튬 이온 이차 전지 정극)의 외관을 검사하여, 결락, 균힘 등의 불량여부 확인하였다.

[0146] <두께 정밀도>

[0147] 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 전극(리튬 이온 이차 전지 부극 또는 리튬 이온 이차 전지 정극)의 상기 외관 검사에 있어서, 결락, 균힘 등이 관찰되지 않는 개소를 길이 방향으로 2 m로 커트하고, 폭 방향(TD 방향)의 중앙으로부터 양단에 걸쳐 균등하게 5 cm 간격으로 3곳, 길이 방향(MD 방향)으로 균등하게 10 cm 간격으로 막두께를 측정하여, 막두께의 평균값 A 및 평균값으로부터 가장 떨어진 값 B를 구하였다. 그리고, 평균값 A 및 가장 떨어진 값 B로부터, 하기 식(2)에 따라, 두께 편차를 산출하고, 하기 기준으로 성형성을 평가하였다. 두께 편차가 작을수록, 두께의 균일성, 즉, 두께 정밀도가 우수하다고 판단할 수 있다.

[0148] 두께 편차(%) =  $(|A - B|) \times 100/A \cdots (2)$

[0149] A: 두께 편차가 2.5% 미만

[0150] B: 두께 편차가 2.5% 이상, 5.0% 미만

[0151] C: 두께 편차가 5.0% 이상, 7.5% 미만

[0152] D: 두께 편차가 7.5% 이상, 10% 미만

[0153] E: 두께 편차가 10% 이상

- [0154] (실시에 1)
- [0155] (결착 수지의 제조)
- [0156] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 스티렌 62 부, 1,3-부타디엔 34 부, 메타크릴산 3 부, 도데실벤젠술폰산나트륨 4 부, 이온 교환수 150 부, 연쇄 이동제로서 t-도데실메르캅탄 0.4 부 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각해 반응을 정지시켜, 입자상의 결착 수지 S(스티렌·부타디엔 공중합체; 이하, 「SBR」이라고 약기하는 경우가 있다)를 얻었다.
- [0157] (복합 입자용 슬러리의 제작)
- [0158] 부극 활물질로서 인조 흑연(평균 입자경: 24.5 μm, 흑연층간 거리(X선 회절법에 의한 (002)면의 면 간격(d 값)): 0.354 nm)을 97.7 부, 상기 입자상의 결착 수지 S를 고흡분 환산량으로 1.6 부, 수용성 고분자로서 카르복시메틸셀룰로오스(BSH-12; 다이이치 공업 제약사 제조)(이하, 「CMC」라고 하는 경우가 있다)를 고흡분 환산량으로 0.7 부를 혼합하고, 또한 이온 교환수를 고흡분 농도가 35 wt.%가 되도록 첨가하고, 혼합 분산하여 복합 입자용 슬러리를 얻었다.
- [0159] (복합 입자의 제조)
- [0160] 상기 복합 입자용 슬러리를 회전 원반 방식의 핀형 애터마이저(직경 84 mm)를 사용한 스프레이 건조기(오카와라 화공기사 제조)에 255 mL/분으로 공급하고, 회전수 17,000 rpm, 열풍 온도 150℃, 입자 회수 출구의 온도를 90℃의 조건으로 분무 건조 조립을 행하였다.
- [0161] 다음으로 분무 건조에 의해 얻어진 복합 입자에 대하여 분급을 행하였다. 구체적으로는, 체눈이 125 μm인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 하의 복합 입자에 대하여, 106 μm의 체망을 사용해 체질하여, 체망 하의 입자를 제거하였다. 체망 상에 남은 복합 입자의 입자경을 측정한 결과, 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자는 전체의 0%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 150 μm, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 110 μm였다. 또한, 압축도는 11%, 구형도는 5%였다.
- [0162] (리튬 이온 이차 전지 부극의 제작)
- [0163] 리튬 이온 이차 전지 부극의 제조는, 도 1에 나타내는 롤 가압 성형 장치를 사용하여 행하였다. 여기서, 도 1에 나타내는 바와 같이 롤 가압 성형 장치(2)는, 호퍼(4)와, 호퍼(4)에 정량 피더(16)를 통하여 공급된 복합 입자(6)를 도전성 접착제층을 갖는 집전박(8)으로 압축하는 한 쌍의 롤(10A, 10B)로 이루어지는 프리(pre) 성형 롤(10), 프리 성형 롤(10)에 의해 형성된 프리 성형체를 더욱 프레스하는 한 쌍의 롤(12A, 12B)로 이루어지는 성형 롤(12), 및 한 쌍의 롤(14A, 14B)로 이루어지는 성형 롤(14)을 구비하고 있다.
- [0164] 먼저, 롤 가압 성형 장치(2)에 있어서 50℃로 가열된 롤 직경 50 mmφ의 한 쌍의 프리 성형 롤(10)(롤(10A, 10B)) 상에 도전성 접착제층을 갖는 집전박(8)을 설치하였다. 여기서, 도전성 접착제층을 갖는 집전박(8)은, 도전성 접착제를 구리 집전체 상에 다이 코터로 도포, 건조함으로써 얻은 도전성 접착제층을 갖는 구리 집전박이다. 다음으로, 정량 피더(16)를 통하여, 상기 프리 성형 롤(10)의 상부에 설치된 호퍼(4)에 복합 입자(6)로서 상기에서 얻어진 복합 입자를 공급하였다. 프리 성형 롤(10)의 상부에 설치된 호퍼(4) 내의 상기 복합 입자(6)의 퇴적량이 어느 일정 높이가 된 때에, 10 m/분의 속도로 롤 가압 성형 장치(2)를 가동시켜, 상기 프리 성형 롤(10)로 복합 입자(6)를 가압 성형하여, 상기 도전성 접착제층을 갖는 구리 집전박 상에 부극 활물질층의 프리 성형체를 형성하였다. 그 후, 상기 롤 가압 성형 장치(2)의 프리 성형 롤(10)의 하류에 설치되고, 100℃로 가열된 두 쌍의 300 mmφ 성형 롤(12, 14)로 상기 부극 활물질층이 프리 성형된 전극을 프레스하여, 상기 전극의 표면을 고르게 하는 동시에 전극 밀도를 높였다. 그대로 롤 가압 성형 장치(2)를 연속해서 10분간 가동하여, 리튬 이온 이차 전지 부극을 약 100 m 제작하였다.
- [0165] (실시에 2)
- [0166] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 135 μm인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 75 μm의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자는 전체의 0%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 137 μm, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50

직경)은 87  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 12%, 구형도는 5%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

[0167] (실시예 3)

[0168] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 135  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 53  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 13%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 94  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 61  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 13%, 구형도는 7%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

[0169] (실시예 4)

[0170] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 135  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 38  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 38%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 81  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 54  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 14%, 구형도는 8%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

[0171] (실시예 5)

[0172] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 93  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 75  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 0%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 98  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 75  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 13%, 구형도는 5%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

[0173] (실시예 6)

[0174] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 63  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 45  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 26%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 78  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 52  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 13%, 구형도는 8%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

[0175] (실시예 7)

[0176] 실시예 1에서 사용한 복합 입자용 슬러리를 가압 방식의 압력 노즐(OUTD-25, 오카와라 화공기서 제조)에 600 mL/분으로 공급하고, 어시스트 에어압 0.045 MPa의 조건으로 분무하였다. 또한, 분무된 슬러리를 열풍 온도 150 $^{\circ}\text{C}$ , 입자 회수 출구의 온도를 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건으로 건조하였다.

[0177] 다음으로 분무 건조에 의해 얻어진 복합 입자에 대하여 분급을 행하였다. 구체적으로는, 체눈이 250  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 106  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 체망 상에 남은 복합 입자의 입자경을 측정된 결과, 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 0%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 260  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 125  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 13%, 구형도는 3%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.

- [0178] (실시에 8)
- [0179] 컵형 에어마이저로서 렌즈버그 인더스트리 주식회사 제조 안개화 장치 MRB-21NV(컵 직경 50 mm)를 사용하여, 스프리가 건조기(오카와라 화공기사 제조)에 실시예 1에서 사용한 복합 입자용 슬러리를 60 mL/분으로 공급하고, 회전수 20,000 rpm, 열풍 온도 60℃, 입자 회수 출구의 온도를 45℃의 조건으로 분무 건조 조립을 하였다. 이 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자는 전체의 3%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 126 μm, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 88 μm였다. 또한, 압축도는 12%, 구형도는 6%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 하였다.
- [0180] (실시에 9)
- [0181] (결착 수지의 제조)
- [0182] 메커니컬 스테러 및 컨테서를 장착한 반응기에, 질소 분위기 하, 탈이온수 210 부 및 농도 30%의 알킬디페닐옥사이드디술포네이트(다우팩스(등록상표) 2A1, 다우·케미컬사 제조)를 고흡분 환산량으로 1.67 부 투입하여, 교반하면서 70℃로 가열하고, 1.96% 과황산칼륨 수용액 25.5 부를 반응기에 첨가하였다. 이어서, 메커니컬 스테러를 장착한 상기와는 별도의 용기에, 질소 분위기 하, 아크릴산부틸 35 부, 메타크릴산에틸 62.5 부, 메타크릴산 2.4 부, 농도 30%의 알킬디페닐옥사이드디술포네이트(다우팩스(등록상표) 2A1, 다우·케미컬사 제조)를 고흡분 환산량으로 1.67 부, 및 탈이온수 22.7 부를 첨가하여, 이것을 교반하고, 유화시켜 단량체 혼합액을 조제하였다. 그리고, 이 단량체 혼합액을 교반하고, 유화시킨 상태에서, 2.5시간에 걸쳐 일정한 속도로, 탈이온수 210 부 및 과황산칼륨 수용액을 투입한 반응기에 첨가하여, 중합 전화율이 95%가 될 때까지 반응시켜, 입자상의 결착 수지 A(아크릴레이트계 중합체)의 수분산액을 얻었다.
- [0183] (복합 입자용 슬러리의 제작)
- [0184] 정극 활물질로서의 LiCoO<sub>2</sub>(이하, 「LCO」라고 하는 경우가 있다) 91.5 부, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(HS-100, 덴키 화학 공업사 제조)(이하, 「AB」라고 하는 경우가 있다) 6 부, 결착 수지로서의 입자상의 결착 수지 A(아크릴레이트계 중합체)의 수분산액을 고흡분 환산으로 1.5 부, 수용성 고분자로서 카르복시메틸셀룰로오스(BSH-12; 다이이치 공업 제약사 제조)를 고흡분 환산량으로 1 부 혼합하고, 또한 이온 교환수를 적량 첨가하고, 플레네터리 믹서로 혼합 분산하여 고흡분 농도 50%의 정극용의 복합 입자용 슬러리를 조제하였다.
- [0185] (복합 입자의 제조)
- [0186] 상기 복합 입자용 슬러리를 회전 원반 방식의 편형 에어마이저(직경 84 mm)를 사용한 스프레이 건조기(오카와라 화공기사 제조)에 255 mL/분으로 공급하고, 회전수 17,000 rpm, 열풍 온도 150℃, 입자 회수 출구의 온도를 90℃의 조건으로 분무 건조 조립을 행하였다.
- [0187] 다음으로 분무 건조에 의해 얻어진 복합 입자에 대하여 분급을 행하였다. 구체적으로는, 체눈이 150 μm인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 53 μm의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 체망 상에 남은 복합 입자의 입자경을 측정한 결과, 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자는 전체의 10%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 87 μm, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 56 μm였다. 또한, 압축도는 9%, 구형도는 4%였다.
- [0188] (리튬 이온 이차 전지 정극의 제작)
- [0189] 먼저, 도 1에 나타내는 롤 가압 성형 장치(2)에 있어서 50℃로 가열된 롤 직경 50 mmφ의 한 쌍의 프리 성형 롤(10)(롤(10A, 10B)) 상에 도전성 접착제층을 갖는 집전박(8)을 설치하였다. 여기서, 도전성 접착제층을 갖는 집전박(8)은, 도전성 접착제를 알루미늄 집전체 상에 다이 코터로 도포, 건조함으로써 얻은 도전성 접착제층을 갖는 알루미늄 집전박이다. 다음으로, 정량 피더(16)를 통하여, 상기 프리 성형 롤(10)의 상부에 설치된 호퍼(4)에 복합 입자(6)로서 상기에서 얻어진 복합 입자를 공급하였다. 프리 성형 롤(10)의 상부에 설치된 호퍼(4) 내의 상기 복합 입자(6)의 퇴적량이 어느 일정 높이가 된 때에, 10 m/분의 속도로 롤 가압 성형 장치(2)를 가동시켜, 상기 프리 성형 롤(10)로 복합 입자(6)를 가압 성형하여, 상기 도전성 접착제층을 갖는 알루미늄 집전박 상에 정극 활물질층의 프리 성형체를 형성하였다. 그 후, 상기 롤 가압 성형 장치(2)의 프리 성형 롤(10)의 하류에 설치되어, 100℃로 가열된 두 쌍의 300 mmφ 성형 롤(12, 14)로 상기 정극 활물질층이 프리 성형된 전극을 프레스하여, 상기 전극의 표면을 고르게 하는 동시에 전극 밀도를 높였다. 그대로 롤 가압 성형 장치(2)를 연

속해서 10분간 가동하여, 리튬 이온 이차 전지 정극을 약 100 m 제작하였다.

[0190] (실시예 10)

[0191] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 150  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 45  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 복합 입자의 제조를 행하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 20%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 85  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 58  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 11%, 구형도는 5%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 리튬 이온 이차 전지 정극의 제작을 행하였다.

[0192] (실시예 11)

[0193] 복합 입자의 제조에 있어서의 분급의 조건을 변경하였다. 즉, 체눈이 150  $\mu\text{m}$ 인 체망을 사용하여, 체망 상의 조대 입자를 제거하였다. 또한, 체망 아래의 복합 입자에 대하여, 38  $\mu\text{m}$ 의 체망을 사용해 체질하여, 체망 아래의 입자를 제거하였다. 분급의 조건을 변경한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 복합 입자의 제조를 행하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 33%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 82  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 55  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 13%, 구형도는 4%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 9와 동일하게 리튬 이온 이차 전지 정극의 제작을 행하였다.

[0194] (비교예 1)

[0195] 핀형 애터마이저의 회전수를 16,700 rpm으로 변경하고, 분급을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 행하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 60%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 158  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 84  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 20%, 구형도는 7%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 행하였다.

[0196] (비교예 2)

[0197] 분급을 행하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 복합 입자의 제조를 행하였다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 63%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 93  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 57  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 10%, 구형도는 10%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 행하였다.

[0198] (비교예 3)

[0199] 실시예 1에서 사용한 복합 입자용 슬러리를 노즐 직경 200  $\mu\text{m}$ 의 노즐을 구비하는 소경 입자 제조 장치(BRACE사 제조)에 5 g/분으로 공급하고, 진동수 2000 Hz, 진폭 500 mV의 조건으로 노즐에 진동을 주면서 슬러리를 안개상으로 하여, 분무를 행하였다. 또한, 분무된 슬러리를 열풍 온도 150 $^{\circ}\text{C}$ , 입자 회수 출구의 온도를 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 조건으로 건조하여, 복합 입자를 얻었다. 이 복합 입자의 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40  $\mu\text{m}$  이하의 입자는 전체의 0%, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)은 420  $\mu\text{m}$ , 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 50% 직경(D50 직경)은 380  $\mu\text{m}$ 였다. 또한, 압축도는 8%, 구형도는 4%였다. 이 복합 입자를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 리튬 이온 이차 전지 부극의 제작을 행하였다.

[0200]

[표 1]

		실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	비교예1	비교예2	비교예3
복합 입자	40 μm 이하의 입자의 비율 (개수%)	0	0	13	38	0	25	0	3	19	20	33	60	53	0
	누적95% 입자경(D95 직경) (μm)	150	137	94	81	93	79	260	108	87	85	82	156	90	470
	누적50% 입자경(D50 직경) (μm)	110	87	61	54	75	52	185	88	65	58	55	64	57	380
	입자도 (%)	11	12	13	14	13	13	13	12	9	11	13	23	10	8
	구형도 (%)	5	5	7	8	5	8	3	6	4	5	4	7	10	4
초입 복합 입자용 물리다	전극 활물질	종류	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연	LCO	LCO	LCO	인조 흑연	인조 흑연	인조 흑연
		양(부)	97.7	97.7	97.7	97.7	97.7	97.7	97.7	97.7	LCO(94.5) AB(도전제)(6)	LCO(91.5) AB(도전제)(6)	97.7	97.7	97.7
	결착 수지	종류	SDR	SDR	SDR	SDR	SDR	SDR	SDR	SDR	아크릴레이트계 중합체	아크릴레이트계 중합체	SDR	SDR	SDR
		양(부)	1.8	1.8	1.6	1.6	1.6	1.8	1.6	1.6	1.5	1.5	1.5	1.8	1.6
	CMC	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	1	1	1	0.7	0.7	
	슬러리 고형분 농도	33%	33%	33%	33%	35%	33%	33%	33%	33%	30%	30%	35%	33%	
평가 항목	분무 방법(에타이어저 종류)	분류	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저	에타이어저
		평형	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	32%	
		피형	10%-125	75-135	53-135	38-135	75-90	45-63	108-252	없음	53-150	45-150	38-150	없음	없음
평가 항목	분부 정밀도	분류	A	A	A	B	B	B	B	A	B	B	C	D	E
		평형	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
		피형	10%-125	75-135	53-135	38-135	75-90	45-63	108-252	없음	53-150	45-150	38-150	없음	없음
평가 항목	전극의 외관	분류	A	A	A	B	B	B	B	A	B	B	C	D	E
		평형	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
		피형	10%-125	75-135	53-135	38-135	75-90	45-63	108-252	없음	53-150	45-150	38-150	없음	없음
평가 항목	두께 정밀도	분류	A	A	B	B	B	B	A	B	B	C	D	E	B
		평형	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호	양호
		피형	10%-125	75-135	53-135	38-135	75-90	45-63	108-252	없음	53-150	45-150	38-150	없음	없음

[0201]

[0202]

표 1에 나타내는 바와 같이, 전극 활물질, 및 결착 수지를 포함하여 이루어지는 슬러리를 분무 건조하여 얻어지는 전기 화학 소자 전극용 복합 입자로서, 레이저 광 회절법을 이용한 입자경 측정에 의해 얻어지는 개수 환산의 입자경 분포에 있어서 40 μm 이하의 입자가 전체의 50% 이하이고, 체적 환산의 입자경 분포에 있어서 누적 95% 직경(D95 직경)이 300 μm 이하인 전기 화학 소자 전극용 복합 입자를 사용하여 얻어지는 전극의 목부 정밀도, 전극의 외관 및 두께 정밀도는 양호하였다.

도면

도면1

