



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월30일  
(11) 등록번호 10-2493659  
(24) 등록일자 2023년01월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 50/409 (2021.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 4/13 (2013.01)  
H01M 10/0525 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-7013161  
(22) 출원일자(국제) 2015년11월16일  
심사청구일자 2020년11월05일  
(85) 번역문제출일자 2017년05월16일  
(65) 공개번호 10-2017-0086034  
(43) 공개일자 2017년07월25일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2015/005706  
(87) 국제공개번호 WO 2016/084330  
국제공개일자 2016년06월02일  
(30) 우선권주장  
JP-P-2014-241672 2014년11월28일 일본(JP)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2014212132 A\*  
KR1020120038994 A\*  
JP2014209432 A  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
니폰 제온 가부시키키가이샤  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2  
고  
(72) 발명자  
타카마츠, 히로미  
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2  
고 니폰 제온 가부시키키가이샤 내  
(74) 대리인  
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 조우정

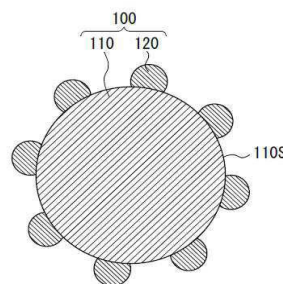
(54) 발명의 명칭 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 비수계 2차 전지용 기능층 및 비수계 2차 전지

(57) 요약

본 발명은, 정극 활물질로부터 용출된 코발트 이온 등의 천이 금속 이온을 2차 전지 중에서 포착하고, 부극에서의 천이 금속의 석출을 방지하는 기술을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명에 의하면, 유기 입자를 포함하고, 상기 유기 입자는, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이며, 상기 유기 입자의 함유량이, 고흡분 환산으로 50 질량% 이상인, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물이 제공된다.

대표도 - 도1

FIG. 1



(52) CPC특허분류

*H01M 10/058* (2022.05)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 50/409* (2021.01)

*Y02E 60/10* (2020.08)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

유기 입자를 포함하는 비수계 2차 전지 기능층용 조성물로서,  
 상기 유기 입자는, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이며,  
 상기 유기 입자의 함유량이, 고형분 환산으로 50 질량% 이상이고,  
 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어 셸 구조를 가지고 있고,  
 상기 코어부는, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하의 중합체로 이루어지고,  
 상기 셸부는, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하의 중합체로 이루어지는, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 유기 입자의 전해액 팽윤도가 4배 이상 30배 이하인, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 250nm 이상 1000nm 이하인, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물.

**청구항 4**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성된, 비수계 2차 전지용 기능층.

**청구항 5**

제 4 항에 기재된 비수계 2차 전지용 기능층과, 친이 금속을 함유하는 정극 활물질을 포함하는 정극 합제층을 구비하는, 비수계 2차 전지.

**청구항 6**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 비수계 2차 전지용 기능층 및 비수계 2차 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이온 2차 전지 등의 비수계 2차 전지(이하, 단순히 「2차 전지」라고 약기하는 경우가 있다)는, 소형으로 경량, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복적으로 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고, 비수계 2차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및, 정극과 부극을 격리해 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 전지 부재를 구비하고 있다.

[0003] 여기서, 근년, 2차 전지에 있어서는, 내열성 및 강도를 향상시키기 위한 다공막층이나, 전지 부재끼리를 접착하기 위한 접착층 등(이하, 이들을 총칭해 「기능층」이라고 하는 경우가 있다)을 구비하는 전지 부재가 사용되고

있다. 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성해 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 더 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 전극 부재로서 사용되고 있다.

[0004] 그리고, 그들 기능층을 갖는 전지 부재를 사용한 2차 전지의 가일층의 고성능화를 목적으로 하여, 기능층의 개량이 활발히 행해지고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0005] 구체적으로는, 예를 들어 특허문헌 1에서는, 필러와 결합재를 포함하는 다공막층에 대해, 지방족 공액 디엔계 단량체 단위를 5~85 질량% 함유하는 카르복시 변성 디엔계 중합체를 결합재로서 사용하는 것으로, 결합재의 응집을 억제시키면서 다공막층의 결합성을 향상시키는 기술이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0006] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-165430호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0007] 그런데, 근년, 전지 용량의 대용량화 등의 관점에서, 2차 전지의 정극의 전극 합재층(정극 합재층)으로서 천이 금속을 함유하는 정극 활물질(예를 들어,  $LiCoO_2$  등)을 포함하는 정극 합재층이 사용되고 있다. 그러나, 천이 금속을 함유하는 정극 활물질을 사용한 2차 전지에서는, 그 사용에 따르는 부반응 등에 의해, 정극 활물질 중의 천이 금속(예를 들어,  $LiCoO_2$ 의 경우에는 코발트)이 전해액 중으로 천이 금속 이온으로서 용출되는 경우가 있다. 그리고, 정극으로부터 전해액 중으로 용출된 천이 금속은, 부극 상에서 석출되어, 2차 전지의 사이클 특성 등의 수명 특성의 악화를 초래할 우려가 있다.

[0008] 그러나, 종래, 2차 전지에 있어서는, 다공막층 등의 부재 자체의 물성을 향상시킴으로써 2차 전지의 성능을 향상시키는 기술이 주목되어 있고, 상술한 천이 금속의 용출 문제에 대해서는, 충분한 검토가 이루어지지 않았다. 그 때문에, 천이 금속을 함유하는 정극 활물질을 사용한 2차 전지에 있어서는, 정극 활물질로부터 용출된 코발트 이온 등의 천이 금속 이온을 당해 천이 금속 이온이 부극 부근으로 이동하기 전에 2차 전지 중에서 포착해, 부극에서의 천이 금속의 석출을 방지하는 기술을 제공하는 것이 요구되고 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 그래서, 본 발명자는, 정극 활물질로부터 전해액 중으로 용출된 코발트 이온 등의 천이 금속 이온을 포착하는 기술을 제공하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 실시했다. 그리고, 본 발명자는, 전지 부재를 구성하는 기능층에 천이 금속 이온의 포착 기능을 갖게 함으로써, 정극 합재층의 정극 활물질로부터 전해액 중으로 용출된 코발트 이온 등의 천이 금속 이온을 2차 전지 중에서 포착하는 것에 착상했다. 그래서, 본 발명자는 한층 더 검토를 거듭해, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 특정 비율로 포함하는 유기 입자를 사용하여 기능층을 형성하고, 또한, 기능층 중의 당해 유기 입자의 함유량을 특정 비율로 하는 것으로, 기능층에 높은 접착성을 확보시키면서, 높은 천이 금속 포착능을 갖게 할 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0010] 또한, 본 발명에 있어서 「단량체 단위를 포함한다」란, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 구조 단위가 포함되어 있다」는 것을 의미한다.

[0011] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 유기 입자를 포함하는 비수계 2차 전지 기능층용 조성물로서, 상기 유기 입자는, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이며, 상기 유기 입자의 함유량이, 고형분 환산으로 50 질량% 이상인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 특정 비율로 포함하는 유기 입자를 사용하고, 또한, 고형분 환산으로의 당해 유기 입자의 함유량을 50 질량% 이상으로 많게 하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 천이 금속 포착능을 갖는 기능층을 얻을 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 있어서, 유기 입자가 복수의 중합체로 이루어지는 경우에는, 「유기 입자에 포함되는 전체 단

량체 단위」란, 유기 입자를 구성하는 모든 중합체에 포함되어 있는 단량체 단위의 합계를 의미한다.

[0013] 여기서, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 상기 유기 입자의 전해액 팽윤도가 4배 이상 30배 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이, 유기 입자의 전해액 팽윤도가 상술한 범위 내이면, 기능층의 접착성을 높임과 동시에, 유기 입자의 전해액으로의 용출을 억제하여 2차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명에 있어서, 유기 입자의 「전해액 팽윤도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0015] 또, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 250nm 이상 1000nm 이하인 것이 바람직하다. 이와 같이, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 상술한 범위 내이면, 기능층의 접착성을 더욱 높여 2차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킴과 동시에, 내부 저항의 상승을 억제하여 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 있어서, 유기 입자의 「체적 평균 입자경 D50」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0017] 나아가, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어 셸 구조를 가지고 있고, 상기 코어부는, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하의 중합체로 이루어지고, 상기 셸부는, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하의 중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 이와 같이, 유기 입자가, 각각 특정의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 코어부와 셸부를 구비하는 특정의 코어 셸 구조를 갖는 것으로, 기능층의 접착성을 더욱 높이고, 또한, 유기 입자의 전해액으로의 용출을 억제하여 2차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킴과 동시에, 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명에 있어서, 코어부 중합체 및 셸부 중합체의 「전해액 팽윤도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 사용하여 측정할 수 있다.

[0019] 또, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층은, 상술한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물 중 어느 것을 사용하여 형성된 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 상술한 조성물 중 어느 것을 사용하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 전이 금속 포착능을 갖는 기능층을 얻을 수 있다.

[0020] 나아가, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 2차 전지는, 상술한 비수계 2차 전지용 기능층과, 전이 금속을 함유하는 정극 활물질을 포함하는 정극 합체층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 상술한 기능층을 형성하면, 정극 활물질로부터 전해액 중으로 용출된 코발트 이온 등의 전이 금속 이온을 기능층에서 포착할 수 있다. 따라서, 사이클 특성 등의 수명 특성이 우수한 비수계 2차 전지를 얻을 수 있다.

**발명의 효과**

[0021] 본 발명에 의하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 전이 금속 포착능을 갖는 기능층을 형성하는 것이 가능한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물이 얻어진다.

[0022] 또, 본 발명에 의하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 전이 금속 포착능을 가지는 비수계 2차 전지용 기능층이 얻어진다.

[0023] 나아가, 본 발명에 의하면, 사이클 특성 등의 수명 특성이 우수한 비수계 2차 전지가 얻어진다.

**도면의 간단한 설명**

[0024] [도 1] 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물에 포함되는 유기 입자의 일례의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은 하기의 실시형태로 한정되는 것은 아니다.

[0026] 여기서, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 다공막층이나 접착층 등의 기능층의 형성에 사용되는

것으로, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층을 형성할 때에 사용할 수 있다. 그리고, 본 발명의 비수계 2차 전지는, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층을 구비하는 것을 특징으로 한다.

- [0027] (비수계 2차 전지 기능층용 조성물)
- [0028] 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 유기 입자를 포함하고, 당해 유기 입자는, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이다. 그리고, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 유기 입자의 함유량이, 고형분 환산으로 50 질량% 이상이다.
- [0029] 또, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 임의로, 기능층용 입자상 중합체 및 그 밖의 성분을 함유한다. 더욱이, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층이 다공막층으로서 기능하는 층인 경우(즉, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물이 비수계 2차 전지 다공막층용 조성물인 경우)에는, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 통상, 비도전성 입자(유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체에 해당하는 것을 제외한다)를 더 함유한다.
- [0030] <유기 입자>
- [0031] 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상인 유기 입자는, 조성물 중에 고형분 환산으로 50 질량% 이상의 비율로 포함됨으로써, 본 발명의 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용한 기능층에 우수한 접착성 및 천이 금속 포착능을 발휘시키는 것과 동시에, 당해 기능층을 구비하는 2차 전지에 우수한 사이클 특성 등의 수명 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0032] 여기서, 유기 입자는, 통상, 수용성 중합체가 아니고, 물 등의 분산매 중에서 입자상으로 존재하고 있으며, 그 입자 형상을 유지한 채로 기능층에 함유될 수 있다.
- [0033] 또, 유기 입자는, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 5 질량% 이상, 100 질량% 이하의 비율로 포함하는 것을 필요로 하고, 임의로, 그 밖의 단량체 단위를 포함할 수 있다.
- [0034] 그리고, 유기 입자는, 복수의 중합체로 구성된 복합 중합체로 이루어지는 입자여도 되고, 바람직하게는, 각각 특정의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 코어부와 셸부를 구비하는 특정의 코어 셸 구조를 갖는다.
- [0035] 또한, 유기 입자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 여기서, 2종류 이상의 유기 입자를 조합하여 사용하는 경우에는, 전체 유기 입자의 합계량의 비율이 50 질량% 이상이 되면 된다.
- [0036] [지방족 공액 디엔 단량체 단위]
- [0037] 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 형성할 수 있는 지방족 공액 디엔 단량체로서는, 1,3-부타디엔, 2-메틸-1,3-부타디엔(이소프렌), 2,3-디메틸-1,3-부타디엔, 2-클로로-1,3-부타디엔(클로로프렌), 치환 직쇄 공액 펜타디엔류, 치환 및 측쇄 공액 헥사디엔류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 유기 입자를 포함하는 기능층의 천이 금속 포착능을 효과적으로 높이는 관점에서는, 지방족 공액 디엔 단량체로서는, 1,3-부타디엔이 바람직하다.
- [0038] 또한, 이들의 지방족 공액 디엔 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0039] 그리고, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율은, 5 질량% 이상인 것이 필요하고, 7 질량% 이상인 것이 바람직하고, 8 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 9 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 60 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 미만이면, 천이 금속 포착능을 충분히 갖는 기능층이 얻어지지 않고, 그 결과, 사이클 특성 등의 수명 특성이 높은 2차 전지가 얻어지지 않는다. 또한, 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율을 상기 상한치 이하로 하면, 유기 입자의 팽윤도를 알맞은 정도의 크기로 함과 동시에, 기능층의 접착성을 높일 수 있다.
- [0040] [그 밖의 단량체 단위]
- [0041] 유기 입자는, 상술한 지방족 공액 디엔 단량체 단위 이외의 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 그러한 그 밖의 단량체 단위로서는, 염화비닐, 염화 비닐리텐 등의 염화비닐계 단량체; 아세트산비닐 등의 아세트산비닐계 단량체; 스티렌,  $\alpha$ -메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 비닐아민 등의 비닐아민계 단량체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 비닐아미드계 단량체;

카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 수산기를 갖는 단량체 등의 산기 함유 단량체; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 (메트)아크릴로니트릴 단량체; 2-(피플루오로헥실)에틸메타크릴레이트, 2-(피플루오로부틸)에틸아크릴레이트 등의 불소함유 (메트)아크릴레이트 단량체; 말레이미드; 페닐말레이미드 등의 말레이미드 유도체; 디비닐벤젠 등의 디비닐 화합물; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 화합물; 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체; 등을 들 수 있다.

[0042] 또한, 본 발명에 있어서 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메트)아크릴로」란, 아크릴로 및/또는 메타크릴로를 의미하며, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.

[0043] [유기 입자의 제조 방법]

[0044] 유기 입자는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합함으로써 조제된다. 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 비율은, 통상, 원하는 유기 입자에 있어서의 각 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.

[0045] 유기 입자의 중합 양식은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 피상 중합법, 유화 중합법 등 어느 방법을 사용해도 된다. 중합 반응으로서는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등의 부가 중합을 사용할 수 있다. 그리고, 중합에 사용되는 유화제, 분산제, 중합 개시제, 중합 보조제 등은, 일반적으로 사용되는 것을 사용할 수 있고, 그 사용량도 일반적으로 사용되는 양으로 한다.

[0046] [유기 입자의 성상]

[0047] 그리고, 상술한 방법으로 조제한 유기 입자는, 이하의 성상을 갖는 것이 바람직하다.

[0048] [[유기 입자의 체적 평균 입자경 D50]]

[0049] 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50은, 250nm 이상인 것이 바람직하고, 300nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 400nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1000nm 이하인 것이 바람직하고, 900nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 700nm 이하인 것이 더욱 바람직하고, 550nm 이하인 것이 특히 바람직하다. 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 상기 범위의 하한치 이상이면, 내부 저항의 상승을 억제하여 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 상기 범위의 상한치 이하이면, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 높여 2차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0050] [[유기 입자의 전해액 팽윤도]]

[0051] 유기 입자의 전해액 팽윤도는, 4배 이상인 것이 바람직하고, 4.5배 이상인 것이 보다 바람직하고, 5배 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30배 이하인 것이 바람직하고, 25배 이하인 것이 보다 바람직하고, 20배 이하인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자의 전해액 팽윤도가 상기 범위의 하한치 이상이면, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 향상시킬 수 있다. 한편, 유기 입자의 전해액 팽윤도가 상기 범위의 상한치 이하이면, 유기 입자의 전해액로의 용출을 억제하여, 2차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0052] 또한, 유기 입자의 전해액 팽윤도를 조정하는 방법으로서, 예를 들어, 전해액의 SP치를 고려해, 유기 입자를 제조하기 위한 단량체의 종류 및 양을 적절히 선택하는 것이나, 유기 입자를 구성하는 중합체의 가교도 및 분자량을 조정하는 것 등을 들 수 있다.

[0053] 또한, 일반적으로, 중합체의 SP치가 전해액의 SP치에 가까운 경우, 그 중합체는 그 전해액에 팽윤하기 쉬운 경향이 있다. 한편, 중합체의 SP치가 전해액의 SP치에서 떨어져 있으면, 그 중합체는 그 전해액에 팽윤하기 어려운 경향이 있다.

[0054] 여기서 SP치란, 용해도 파라미터를 의미한다.

[0055] 그리고, SP치는, Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, 2ndEd(CRCPress)에서 소개되어 있는 방법을 사용하여 산출할 수 있다.

- [0056] 또, 유기 화합물의 SP치는, 그 유기 화합물의 분자 구조로부터 추산할 수도 있다. 구체적으로는, SMILE의 식으로부터 SP치를 계산할 수 있는 시뮬레이션 소프트웨어(예를 들어 「HSPiP」 (<http://www.hansen-solubility.com>))를 사용하여 계산할 수 있다. 이 시뮬레이션 소프트웨어에서는, Hansen SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition, Charles M. Hansen에 기재된 이론에 근거하여, SP치가 구해지고 있다.
- [0057] [유기 입자의 유리 전이 온도]
- [0058] 유기 입자의 유리 전이 온도는, -20℃ 이상인 것이 바람직하고, 30℃ 초과인 것이 보다 바람직하고, 50℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 특히 바람직하고, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0059] 또한, 유기 입자의 유리 전이 온도가 복수 관측되는 경우에는, 가장 높은 유리 전이 온도를 유기 입자의 유리 전이 온도로 한다.
- [0060] 유기 입자의 유리 전이 온도를 상기 범위 내로 하면, 비수계 2차 전지용 기능층의 이온 전도성을 높여, 비수계 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0061] [유기 입자의 함유량]
- [0062] 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 유기 입자의 함유량이 고형분 환산으로, 50 질량% 이상, 100 질량% 이하인 것이 필요하고, 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 75 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80 질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 유기 입자의 함유량을 상기 범위 내로 하면, 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 향상시킴과 동시에, 기능층의 천이 금속 포착능을 향상시킬 수 있다. 또, 비수계 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0063] [유기 입자의 구조]
- [0064] 유기 입자는, 입자 형상을 가지는 것 이외에는 구조상 특별히 한정되지 않고, 1종류의 중합체로 이루어지는 입자여도 되고, 2종류 이상의 중합체로 구성된 복합 중합체로 이루어지는 입자여도 된다. 그 중에서도, 유기 입자는, 각각 특성의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 코어부와 셸부를 구비하는 특성의 코어 셸 구조를 갖는 복합 중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유기 입자는, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하의 중합체로 이루어지는 코어부와, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하의 중합체로 이루어지는 셸부를 구비하고, 코어부와, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어 셸 구조를 갖는 것이 바람직하다. 유기 입자가 이와 같은 특성의 코어 셸 구조 및 전해액 팽윤도를 갖는 것으로, 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 더욱 높이고, 또한, 유기 입자의 전해액으로의 용출을 억제하여 2차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킴과 동시에, 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0065] 또한, 외관상, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 완전하게 덮여있는 것처럼 보이는 경우에도, 셸부의 안팎을 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부이다. 따라서, 예를 들어, 셸부의 외표면(즉, 유기 입자의 주면(周面))에서 코어부의 외표면까지 연통하는 세공을 갖는 셸부를 구비하는 유기 입자는, 상기 특성의 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자에 포함된다.
- [0066] 또한, 특성의 코어 셸 구조 및 전해액 팽윤도를 갖는 유기 입자를 사용함으로써 상술한 바와 같은 우수한 효과가 얻어지는 이유는, 분명하지 않지만, 이하와 같다고 추찰된다.
- [0067] 즉, 유기 입자의 셸부를 구성하는 중합체는, 전해액에 대해 팽윤한다. 이 때, 예를 들어 팽윤한 셸부 중합체가 갖는 관능기가 활성화되어, 기능층이 형성되는 기재(예를 들어, 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등)나 기능층을 개재시켜 접합되는 전지 부재의 표면에 있는 관능기와 화학적 또는 전기적인 상호작용을 일으키는 등의 요인에 의해, 셸부는 전해액 중에서 기재 및 전지 부재와 강고하게 접착할 수 있다. 그 때문에, 유기 입자를 포함하는 기능층에 의해 전지 부재끼리(예를 들어, 세퍼레이터와 전극)를 전해액 중에 있어서 강력하게 접착하는 것이 가능하게 되어 있는 것이라고 추찰된다.
- [0068] 또, 유기 입자를 포함하는 기능층을 접착층으로서 사용한 경우, 상술한 바와 같이 전해액 중에 있어서 세퍼레이터와 전극을 강력하게 접착할 수 있기 때문에, 당해 기능층을 구비하는 2차 전지에서는, 기능층을 개재시켜 접착된 전지 부재 사이(예를 들어, 세퍼레이터와 전극 사이)에 공극이 생기기 어렵다. 그 때문에, 유기 입자를 포함하는 기능층을 사용한 2차 전지에서는, 2차 전지 내에서 정극과 부극의 거리가 커지기 어렵고, 2차 전지의 내부 저항을 작게 할 수 있음과 동시에, 전극에 있어서의 전기 화학 반응의 반응장이 불균일하게 되기 어렵기 때



문에, 우수한 저온 출력 특성을 실현할 수 있다고 추찰된다. 나아가, 당해 2차 전지에서는, 충방전을 반복해도 세퍼레이터와 전극 사이에 공극이 생기기 어렵고, 전지 용량이 저하되기 어렵다. 이에 의해, 우수한 고온 사이클 특성을 실현할 수 있는 것으로 추찰된다.

[0069] 또한, 유기 입자의 코어부를 구성하는 중합체는, 전해액에 대해 크게 팽윤한다. 그리고, 중합체는, 전해액에 크게 팽윤한 상태에서는, 중합체의 분자 사이의 간극이 커져, 그 분자 사이를 이온이 통과하기 쉬워진다. 또, 유기 입자의 코어부 중합체는, 셀부에 의해 완전히 덮여 있지는 않다. 그 때문에, 전해액 중에서 이온이 코어부를 통과하기 쉬워지므로, 유기 입자는 높은 이온 확산성을 발현할 수 있다. 따라서, 상기 유기 입자를 사용하면, 기능층에 의한 저항의 상승을 억제하고, 저온 출력 특성의 저하를 억제하는 것도 가능하다.

[0070] 또, 셀부 중합체는, 전해액에 팽윤해 있지 않은 상태에서는, 통상, 접착성을 가지지 않고, 전해액에 팽윤함으로써 비로소 접착성을 발현한다. 그 때문에, 유기 입자는 전해액에 팽윤해 있지 않은 상태에서 통상 접착성을 발현하지 않는다. 이 때문에, 그 유기 입자를 포함하는 기능층은 전해액에 팽윤해 있지 않은 상태에서는 통상 큰 접착성을 발현하지 않고, 그 기능층을 세퍼레이터 기재 등의 기재에 형성하여 이루어지는 전지 부재는, 겹쳐도 블로킹이 발생하기 어려운 것으로 추찰된다. 또한, 유기 입자는, 전해액에 팽윤해 있지 않은 한은 접착성을 전혀 발휘하지 않는다는 것은 아니며, 전해액에 팽윤해 있지 않은 상태여도, 예를 들면 일정 온도 이상(예를 들면, 50℃ 이상)으로 가열되는 것에 의해 접착성을 발현할 수 있다.

[0071] 또한, 유기 입자가 특정의 코어 셀 구조를 갖는 경우에는, 상술한 지방족 공액 디엔 단량체 단위는, 코어부 중합체에만 포함되어도 되고, 셀부 중합체에만 포함되어도 되며, 또, 코어부 중합체 및 셀부 중합체의 쌍방에 각각 소정 비율로 포함되어도 된다. 여기서, 특정의 코어 셀 구조를 갖는 유기 입자에서는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위가 코어부 중합체에 포함되는 경우여도, 코어부의 외표면이 셀부에 의해 완전히 덮이는 것은 아니다. 그 때문에, 코어부 중합체에 포함되는 지방족 공액 디엔 단량체 단위에 의해서도, 천이 금속 포착능을 발현시킬 수 있다.

[0072] 또한, 기능층의 접착성을 충분히 높임과 동시에 코어부 및 셀부의 유리 전이 온도의 조정을 용이하게 하는 관점에서는, 지방족 공액 디엔 단량체는 코어부에만 혹은 코어부 및 셀부의 쌍방에 포함시키는 것이 바람직하다.

[0073] 또, 유기 입자가 특정의 코어 셀 구조를 갖는 경우에는, 당해 유기 입자는, 코어부와 셀부를 포함하는 입자 전체로서 상술한 체적 평균 입자경 D50 및/또는 유기 입자의 전해액 팽윤도를 만족하는 것이 바람직하다.

[0074] 여기서, 특정의 코어 셀 구조를 갖는 유기 입자의 셀부는, 복수의 셀부 구조체로 이루어지는 것이 바람직하다.

[0075] 구체적으로는, 유기 입자의 일례의 단면 구조를 도 1에 나타낸 바와 같이, 유기 입자(100)는, 코어부(110) 및 복수의 셀부 구조체(120)로 형성된 셀부를 구비하는 코어 셀 구조를 갖는 것이 바람직하다. 여기서, 코어부(110)는 이 유기 입자(100)에 있어서 셀부보다 내측에 있는 부분이다. 또, 셀부 구조체(120)는, 코어부(110)의 외표면(110S)을 덮고, 당해 셀부 구조체(120)로 이루어지는 셀부는, 통상은 유기 입자(100)에 있어서 가장 외측에 있는 부분이다. 그리고 셀부 구조체(120)로 이루어지는 셀부는, 코어부(110)의 외표면(110S)의 전체를 덮고 있는 것은 아니며, 코어부(110)의 외표면(110S)을 부분적으로 덮고 있다.

[0076] [[피복률]]

[0077] 여기서, 특정의 코어 셀 구조를 갖는 유기 입자에서는, 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 평균 비율(이하 「피복률」이라고 한다.)은, 10% 이상인 것이 바람직하고, 40% 이상인 것이 보다 바람직하고, 55% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 60% 이상인 것이 특히 바람직하고, 99% 이하인 것이 바람직하고, 95% 이하인 것이 보다 바람직하고, 85% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 70% 이하인 것이 특히 바람직하다. 피복률을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 전해액에 대한 침지 전의 내블로킹성, 기능층의 전해액 중에서의 접착성, 및 2차 전지의 고온 사이클 특성을 각각 향상시킬 수 있다. 또, 피복률을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 이온 확산성을 높여서 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있음과 동시에, 2차 전지의 저온 셋다운 특성을 향상시킬 수 있고, 또, 기능층의 열 프레스에 의한 접착성을 높일 수 있다.

[0078] 또한, 피복률은, 유기 입자의 관찰 결과로부터 측정할 수 있다. 구체적으로는, 이하에 설명하는 방법에 의해 측정할 수 있다.

[0079] 우선, 유기 입자를 상온 경화성 에폭시 수지 중에 충분히 분산시킨 후, 포매하여, 유기 입자를 함유하는 블록 조각을 제작한다. 다음으로, 블록 조각을, 다이아몬드 블레이드를 구비한 마이크로톰으로 두께 80nm~200nm의 박편상으로 잘라내어, 측정용 시료를 제작한다. 그 후, 필요에 따라, 예를 들면 사산화루테늄 또는 사산화오스뮴

을 사용하여 측정용 시료에 염색 처리를 가한다.

[0080] 다음으로, 이 측정용 시료를 투과형 전자현미경(TEM)에 세트하고, 유기 입자의 단면 구조를 사진 촬영한다. 투과형 전자현미경의 배율은 유기 입자 1개의 단면이 시야에 들어가는 배율이 바람직하며, 구체적으로는 10,000배 정도가 바람직하다.

[0081] 촬영된 유기 입자의 단면 구조에 있어서, 코어부의 외표면에 상당하는 둘레의 길이 D1, 및, 코어부의 외표면과 셸부가 맞닿는 부분의 길이 D2를 측정한다. 그리고, 측정된 길이 D1 및 길이 D2를 사용하여, 하기 식 (1)에 의해, 그 유기 입자의 코어부의 외표면이 셸부로 의해 덮이는 비율 Rc를 산출한다.

[0082] 
$$\text{피복 비율 } R_c(\%) = (D2/D1) \times 100 \dots (1)$$

[0083] 상기 피복 비율 Rc를 20개 이상의 유기 입자에 대해 측정하고, 그 평균값을 계산하여 코어부의 외표면이 셸부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률)로 한다.

[0084] 여기서, 상기 피복 비율 Rc는 단면 구조로부터 매뉴얼로 계산할 수도 있지만, 시판의 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 계산할 수도 있다. 시판의 화상 해석 소프트웨어로서, 예를 들면 「AnalySIS Pro」(올림푸스주식회사제)를 사용할 수 있다.

[0085] 또한, 상기 특정의 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자는, 소기의 효과를 현저하게 해치지 않는 한, 상술한 코어부 및 셸부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 유기 입자는 코어부의 내부에, 코어부와는 다른 중합체로 형성된 부분을 가지고 있어도 된다. 구체예를 들면, 유기 입자를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가 코어부의 내부에 잔류해 있어도 된다. 그러나, 소기의 효과를 현저히 발휘하는 관점에서는, 유기 입자는 코어부 및 셸부만을 구비하는 것이 바람직하다.

[0086] [[코어부]]

[0087] - 코어부 중합체의 전해액 팽윤도-

[0088] 특정의 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자의 코어부는, 전해액에 대해 소정의 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도는, 5배 이상인 것이 바람직하고, 6배 이상인 것이 보다 바람직하고, 7배 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30배 이하인 것이 바람직하고, 20배 이하인 것이 보다 바람직하고, 15배 이하인 것이 더욱 바람직하고, 10배 이하인 것이 특히 바람직하다. 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 접착성을 높여 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 유기 입자의 전해액으로의 용출을 억제하여 2차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0089] - 코어부 중합체의 유리 전이 온도-

[0090] 또, 코어부 중합체의 유리 전이 온도는, -20℃ 이상인 것이 바람직하고, 0℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 10℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 100℃ 이하인 것이 바람직하고, 95℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 90℃ 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어부 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 유기 입자의 코어 셸 구조를 안정적으로 유지할 수 있다. 또, 코어부 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 향상시킬 수 있다.

[0091] - 코어부 중합체의 조성-

[0092] 코어부 중합체를 조제하기 위해서 사용하는 단량체로서는, 상술한 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 형성할 수 있는 지방족 공액 디엔 단량체 이외에, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도가 원하는 범위로 되는 것을, 유기 입자 중의 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이 되는 범위 내에서 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 그러한 단량체로서는, 예를 들면, 염화비닐, 염화비닐리텐 등의 염화비닐계 단량체; 아세트산비닐 등의 아세트산비닐계 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐나프탈렌 등의 방향족 비닐 단량체; 비닐아민 등의 비닐아민계 단량체; N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드 등의 비닐아미드계 단량체; 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산에스테르 단량체; 아크릴아미드, 메타크릴아미드 등의 (메트)아크릴아미드 단량체; 아크릴로니트릴, 메타크릴로니트릴 등의 (메트)아크릴로니트릴 단량체; 2-(피플루오로헥실)에틸메타크릴레이트, 2-(피플루오로부틸)에틸아크릴레이트 등의 불소 함유 (메트)아크릴레이트 단량체; 말레이미드; 페닐말레이미드 등의 말레이미드 유도체; 등을 들 수 있다. 또, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된

다.

- [0093] 여기서, 코어부 중합체는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다.
- [0094] 또, 코어부 중합체는, 지방족 공액 디엔 단량체 단위 이외에, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위 또는 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 메타크릴산메틸 유래의 단량체 단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이에 의해, 코어부 중합체의 팽윤도의 제어가 용이하게 된다.
- [0095] 또, 코어부 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위의 비율은, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 70 질량% 이하인 것이 바람직하고, 65 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 60 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접착성 및 2차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0096] 또, 코어부 중합체는 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체로서는 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 및 수산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.
- [0097] 그리고 카르복실산기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로서는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로서는 예를 들면, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0098] 또, 술폰산기를 갖는 단량체로서는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-히드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0099] 나아가, 인산기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산 메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산 에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0100] 또, 수산기를 갖는 단량체로서는, 예를 들면, 아크릴산-2-히드록시에틸, 아크릴산-2-히드록시프로필, 메타크릴산-2-히드록시에틸, 메타크릴산-2-히드록시프로필 등을 들 수 있다.
- [0101] 이들 중에서도 산기 함유 단량체로서는 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.
- [0102] 또, 산기 함유 단량체는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0103] 또, 코어부 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 바람직하고, 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 유기 입자의 조제시에 코어부 중합체의 분산성을 높이고, 코어부 중합체의 외표면에 대해 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 형성하기 쉽게 할 수 있다.
- [0104] 또, 코어부 중합체는, 상기 단량체 단위에 더해, 가교성 단량체 단위를 포함하고 있는 것이 바람직하다. 가교성 단량체란, 가열 또는 에너지선의 조사에 의해, 중합 중 또는 중합 후에 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체이다. 가교성 단량체 단위를 포함하는 것에 의해, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를, 상기 범위에 용이하게 들어가게 할 수 있다.
- [0105] 가교성 단량체로서는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이와 같은 다관능 단량체로서는, 예를 들어, 디비닐벤젠 등의 디비닐화합물; 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 화합물; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 등의 트리(메트)아크릴산에스테르 화합물; 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트 등의 에폭시기를 함유하는 에틸렌성 불포화 단량체; 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 용이하게 제어하

는 관점에서, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트가 바람직하고, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트가 보다 바람직하다. 또, 이들은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0106] 여기서, 일반적으로, 중합체에 있어서 가교성 단량체 단위의 비율이 증가하면, 그 중합체의 전해액 팽윤도는 작아지는 경향이 있다. 따라서, 가교성 단량체 단위의 비율은 사용하는 단량체의 종류 및 양을 고려하여 결정하는 것이 바람직하다. 코어부 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 구체적인 비율은, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.0 질량% 이상인 것이 특히 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 4 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성 및 2차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 유기 입자의 조제시의 중합 안정성이 확보되어 얻어지는 유기 입자를 호적한 입자상으로 할 수 있다.

[0107] 여기서, 코어부의 직경은, 유기 입자의 제조 과정에서 얻어지는, 셀부를 형성하기 전의 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50으로서 측정할 수 있다. 이와 같은 셀부를 형성하기 전의 입자상 중합체는, 코어부를 구성하는 중합체에 상당한다. 또한, 셀부를 형성하기 전의 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50과 동일하게 측정할 수 있다.

[0108] [[셀부]]

[0109] -셀부 중합체의 전해액 팽윤도-

[0110] 특정의 코어 셀 구조를 갖는 유기 입자의 셀부는, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도보다 작은 소정의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 셀부 중합체의 전해액 팽윤도는, 1배 초과인 것이 바람직하고, 1.1배 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.2배 이상인 것이 더욱 바람직하고, 4배 이하인 것이 바람직하고, 3.5배 이하인 것이 보다 바람직하고, 3배 이하인 것이 더욱 바람직하고, 1.5배 이하인 것이 특히 바람직하다. 셀부 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위 내로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 높여 2차 전지의 고온 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0111] -셀부 중합체의 유리 전이 온도-

[0112] 또, 셀부 중합체의 유리 전이 온도는, 50℃ 이상인 것이 바람직하고, 60℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, 70℃ 이상인 것이 더욱 바람직하고, 80℃ 이상인 것이 특히 바람직하고, 200℃ 이하인 것이 바람직하고, 180℃ 이하인 것이 보다 바람직하고, 150℃ 이하인 것이 더욱 바람직하고, 120℃ 이하인 것이 특히 바람직하다. 셀부 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 내블로킹성을 향상시킬 수 있다. 또, 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 향상시킬 수 있다.

[0113] -코어 셀 비율-

[0114] 나아가, 셀부는, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50에 대해, 소정의 범위에 들어가는 평균 두께를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50에 대한 셀부의 평균 두께(코어 셀 비율)는, 1% 이상인 것이 바람직하고, 3% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 8% 이상인 것이 특히 바람직하고, 30% 이하인 것이 바람직하고, 25% 이하인 것이 보다 바람직하고, 20% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15% 이하인 것이 특히 바람직하다. 셀부의 평균 두께를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 향상시킬 수 있다. 또, 셀부의 평균 두께를 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 2차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.

[0115] 여기서, 셀부의 평균 두께는, 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하여 유기 입자의 단면 구조를 관찰함으로써 구할 수 있다. 구체적으로는, TEM을 사용하여 유기 입자의 단면 구조에 있어서의 셀부의 최대 두께를 측정하고, 임의로 선택한 20개 이상의 유기 입자의 셀부의 최대 두께의 평균값을, 셀부의 평균 두께로 한다. 단, 셀부가 중합체 입자에 의해 구성되어 있고, 또한, 유기 입자의 직경 방향에서 셀부를 구성하는 입자끼리가 중첩되지 않고, 그들 중합체 입자가 단층으로 셀부를 구성하고 있는 경우는, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경을 셀부의 평균 두께로 한다.

[0116] -셀부의 형태-

[0117] 또, 셀부의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 셀부는, 중합체 입자에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 셀부

가 중합체 입자에 의해 구성되어 있는 경우, 유기 입자의 직경 방향으로 셀부를 구성하는 입자가 복수 중첩되어 있어도 된다. 다만, 유기 입자의 직경 방향에서는 셀부를 구성하는 입자끼리가 중첩되지 않고, 그들 중합체 입자가 단층으로 셀부를 구성하는 것이 바람직하다.

- [0118] 나아가, 셀부가 중합체 입자에 의해 구성되어 있는 경우, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 10nm 이상인 것이 바람직하고, 20nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 30nm 이상인 것이 더욱 바람직하고, 200nm 이하인 것이 바람직하고, 150nm 이하인 것이 보다 바람직하고, 100nm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 개수 평균 입자경을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 향상시킬 수 있다.
- [0119] 또한, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 투과형 전자현미경(TEM)을 사용하여 유기 입자의 단면 구조를 관찰함으로써 구할 수 있다. 구체적으로는, 유기 입자의 단면 구조에 있어서의 셀부를 구성하는 입자의 최장경을 측정하고, 임의로 선택한 20개 이상의 유기 입자의 셀부를 구성하는 입자의 최장경의 평균값을, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경으로 할 수 있다.
- [0120] - 셀부 중합체의 조성 -
- [0121] 셀부 중합체를 조제하기 위해서 사용하는 단량체로서는, 상술한 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 형성할 수 있는 지방족 공액 디엔 단량체 이외에, 셀부 중합체의 전해액 팽윤도가 원하는 범위가 되는 것을 유기 입자 중의 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상이 되는 범위 내에서 적당히 선택해 사용할 수 있다. 그러한 단량체로서는, 예를 들어, 코어부 중합체를 제조하기 위해 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 또, 이와 같은 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0122] 이들 단량체 중에서도, 셀부 중합체의 조제에 사용되는 단량체로서는, 방향족 비닐 단량체가 바람직하다. 즉, 셀부 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 방향족 비닐 단량체를 사용하면, 셀부 중합체의 전해액 팽윤도를 제어하기 쉽다. 또, 기능층의 접착성을 한층 높일 수 있다. 그리고, 방향족 비닐 단량체 중에서도, 스티렌 및 스티렌술폰산 등의 스티렌 유도체가 보다 바람직하고, 2차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시키는 관점에서는, 스티렌이 더욱 바람직하다.
- [0123] 그리고, 셀부 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 70 질량% 이상이며, 바람직하게는 99.5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 98 질량% 이하, 특히 바람직하게는 95 질량% 이하이다. 방향족 비닐 단량체 단위의 비율을 상기 범위 내로 함으로써, 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 높여, 2차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0124] 또, 셀부 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위 이외에, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체로서는, 코어부 중합체가 포함할 수 있는 산기 함유 단량체 단위를 구성할 수 있는 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다.
- [0125] 그 중에서도, 산기 함유 단량체로서는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하며, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.
- [0126] 또, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0127] 셀부 중합체 중의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상, 특히 바람직하게는 5 질량% 이상이며, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 15 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 8 질량% 이하이다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 기능층 중에서의 유기 입자의 분산성을 향상시켜, 특히 전해액 중에 있어서 기능층 전면에 걸쳐 양호한 접착성을 발현시킬 수 있다.
- [0128] 또, 셀부 중합체는, 가교성 단량체 단위를 포함할 수 있다. 가교성 단량체로서는, 예를 들어, 코어부 중합체에 사용할 수 있는 가교성 단량체로서 예시한 것과 동일한 단량체를 들 수 있다. 또, 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0129] [[코어 셀 구조를 갖는 유기 입자의 제조 방법]]
- [0130] 상술한 특성의 코어 셀 구조를 갖는 유기 입자는, 예를 들어, 코어부 중합체의 조제에 사용하는 단량체와, 셀부

중합체의 조제에 사용하는 단량체를 사용하여, 시간 경과적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써, 제조할 수 있다. 구체적으로는, 유기 입자는, 앞단계의 중합체를 나중 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 연속한 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 제조할 수 있다. 또한, 특정의 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자의 제조에 있어서는, 코어부 중합체의 조제에 사용하는 단량체와, 셸부 중합체의 조제에 사용하는 단량체의 합계량 중에서 지방족 공액 디엔 단량체가 차지하는 비율이 5 질량% 이상이 되도록 한다.

- [0131] 그래서 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 특정의 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.
- [0132] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서 예를 들어, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면활성제, 또는 옥타데실아민 아세트산염 등의 양이온성 계면활성제를 사용할 수 있다. 또, 중합 개시제로서 예를 들어, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 큐멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.
- [0133] 그리고, 중합 수순으로서는, 먼저 물 등의 중합 용매에, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 그 후 중합 개시제를 넣어, 일괄로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상 중합체를 얻는다. 나아가, 이 코어부를 구성하는 입자상 중합체의 존재 하에 셸부를 형성하는 단량체의 중합을 실시하는 것에 의해, 상술한 코어 셸 구조를 갖는 유기 입자를 얻을 수 있다.
- [0134] 이 때, 코어부의 외표면을 셸부로 의해 부분적으로 덮는 관점에서, 셸부 중합체를 형성하는 단량체는, 복수회로 분할하거나, 또는, 연속하여 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 셸부 중합체를 형성하는 단량체를 중합계에 분할하거나, 혹은, 연속으로 공급함으로써, 셸부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셸부를 형성할 수 있다.
- [0135] 여기서, 셸부 중합체를 형성하는 단량체를 복수회로 분할하여 공급하는 경우에는, 단량체를 분할하는 비율에 따라 셸부를 구성하는 입자의 입자경 및 셸부의 평균 두께를 제어하는 것이 가능하다. 또, 셸부 중합체를 형성하는 단량체를 연속으로 공급하는 경우에는, 단위 시간당 단량체의 공급량을 조정함으로써, 셸부를 구성하는 입자의 입자경 및 셸부의 평균 두께를 제어하는 것이 가능하다.
- [0136] 또, 셸부 중합체를 형성하는 단량체로서 중합 용매에 대해 친화성이 낮은 단량체를 사용하면, 코어부를 부분적으로 덮는 셸부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 중합 용매가 물인 경우, 셸부 중합체를 형성하는 단량체는, 소수성 단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족 비닐 단량체를 포함하는 것이 특히 바람직하다.
- [0137] 나아가, 셸부의 중합에 사용하는 유화제량을 줄이면, 코어부를 부분적으로 덮는 셸부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 적당히 유화제량을 조정함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셸부를 형성할 수 있다.
- [0138] 또한, 코어부를 구성하는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경, 셸부를 형성한 후의 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50 및 셸부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 예를 들어, 유화제의 양, 단량체의 양 등을 조정하는 것으로, 원하는 범위로 할 수 있다. 또, 유기 입자 전체의 전해액 팽윤도는, 코어부 중합체 및 셸부 중합체 각각의 조성을 조정하는 것으로, 원하는 범위로 할 수 있다.
- [0139] 또한, 코어부의 외표면이 셸부로 의해 덮이는 평균 비율은, 코어부를 구성하는 입자상 중합체의 체적 평균 입자경에 대응시켜, 예를 들어, 유화제의 양 및 셸부 중합체를 형성하는 단량체의 양을 조정하는 것으로, 원하는 범위로 할 수 있다.
- [0140] <기능층용 입자상 중합체>
- [0141] 여기서, 전해액에 대한 침지 전에 기능층에 포함되는 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제하는 관점에서, 결합제로서, 기능층용 입자상 중합체를 기능층용 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0142] 그 중에서도, 유기 입자가 상술한 특정의 코어 셸 구조 및 전해액 팽윤도를 갖는 경우에는, 당해 유기 입자는 전해액에 팽윤해 있지 않는 상태에서는 큰 접착성을 발휘하지 않기 때문에, 기능층용 입자상 중합체, 특히는 전해액에 팽윤해 있지 않는 온도 25℃의 환경하에서 유기 입자보다 높은 접착성을 발휘하는 기능층용 입자상 중합체를, 기능층용 조성물에 함유시키는 것이 바람직하다.
- [0143] 그리고, 상기 유기 입자와 병용할 수 있는 기능층용 입자상 중합체로서는, 비수용성으로, 수중에 분산 가능한, 2차 전지의 분야에 있어서 결합제로서 사용할 수 있는 기지의 입자상 중합체, 예를 들어, 열가소성 엘라스토머

를 들 수 있다. 그리고, 열가소성 엘라스토머로서는, 아크릴계 중합체가 바람직하다.

- [0144] 여기서, 아크릴계 중합체란, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다. 또한, 아크릴계 중합체에 포함되는 지방족 공액 디엔 단량체의 비율은, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 5 질량% 미만이다.
- [0145] 또한, 이들의 기능층용 입자상 중합체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0146] 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도는,  $-100^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 바람직하고,  $-80^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 보다 바람직하고,  $-70^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 더욱 바람직하고,  $30^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 바람직하고,  $25^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 보다 바람직하고,  $20^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층의 접착성을 높일 수 있다. 또, 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층의 유연성을 높일 수 있다.
- [0147] 나아가, 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 100nm 이상인 것이 바람직하고, 200nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 500nm 이하인 것이 바람직하고, 400nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체의 분산성을 높일 수 있다. 또, 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체의 접착성을 높일 수 있다. 또한, 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50과 동일하게 측정할 수 있다.
- [0148] 그리고, 기능층용 조성물 중의 기능층용 입자상 중합체의 함유량은, 유기 입자 100 질량부당, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 1 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 35 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 25 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체의 함유량을 상기 범위의 하한치 이상으로 함으로써, 유기 입자가 기능층으로부터 탈락하는 것을 충분히 방지시킴과 함께, 기능층의 접착성을 높일 수 있다. 또, 기능층용 입자상 중합체의 함유량을 상기 범위의 상한치 이하로 함으로써, 기능층의 이온 확산성이 저하하는 것을 억제하여, 2차 전지의 저온 출력 특성을 확보할 수 있다.
- [0149] 기능층용 입자상 중합체의 제조 방법으로서, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수중에서 중합을 할 수 있고, 기능층용 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 그대로 기능층용 조성물의 재료로서 호적하게 사용할 수 있으므로, 유화 중합법 및 현탁 중합법이 바람직하다. 또, 기능층용 입자상 중합체를 제조할 때, 그 반응계는 분산제를 포함하는 것이 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체는, 통상, 실질적으로 그것을 구성하는 중합체에 의해 형성되지만, 중합할 때 사용한 첨가제 등 임의의 성분을 동반하고 있어도 된다.
- [0150] <비도전성 입자>
- [0151] 나아가, 다공막층으로서 기능할 수 있는 기능층의 형성에 사용하는 기능층용 조성물에 배합되는 비도전성 입자로서는, 특별히 한정되지 않고, 비수계 2차 전지에 사용되는 기지의 비도전성 입자를 들 수 있다.
- [0152] 구체적으로는, 비도전성 입자로서는, 무기 미립자와, 상술한 유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체 이외의 유기성 미립자의 쌍방을 사용할 수 있지만, 통상은 무기 미립자가 사용된다. 그 중에서도, 비도전성 입자의 재료로서는, 비수계 2차 전지의 사용 환경하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로 안정적인 재료가 바람직하다. 이와 같은 관점에서 비도전성 입자의 재료의 바람직한 예를 들면, 산화알루미늄(알루미나), 산화알루미늄의 수화물(베마이트), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 산화칼슘, 산화티탄(티타니아),  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}$ , 알루미늄-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 탈크, 몬모틸로나이트 등의 점토 미립자; 등을 들 수 있다. 또, 이들 입자는 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리, 고용체화 등이 가해져 있어도 된다.
- [0153] 또한, 상술한 비도전성 입자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 단, 본 발명에서는, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 얻어지는 기능층의 천이 금속 포착 및 접착성을 높이는 관점에서, 기능층을 다공막층으로서 사용하는 경우에도, 조성물 중의 비도전성 입자의 양은 고형분 환산으로 50 질량% 이하로 할 필요가 있다.

- [0154] <그 밖의 성분>
- [0155] 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 상술한 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비도전성 입자 이외에도, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 이들 그 밖의 성분으로서, 예를 들어, 젖음제, 점도 조정제, 전해액 첨가제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다. 그 중에서도, 균일한 기능층을 성형하는 관점에서는, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은 젖음제를 함유하는 것이 바람직하다. 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0156] [젖음제]
- [0157] 젖음제로서는, 비이온성 계면활성제 또는 음이온성 계면활성제가 바람직하다. 그리고, 젖음제의 함유량은, 유기 입자 100 질량부당, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.5 질량부 이상인 것이 특히 바람직하고, 3 질량부 이하인 것이 바람직하고, 2.5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 2 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0158] <비수계 2차 전지 기능층용 조성물의 조제 방법>
- [0159] 비수계 2차 전지 기능층용 조성물은, 상기 각 성분을 분산매로서의 물 등의 친수성 용매 중에 용해 또는 분산시킴으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 상기 각 성분과 친수성 용매를, 볼밀, 샌드밀, 비즈밀, 안료 분산기, 뇌계기, 초음파 분산기, 호모지나이저, 플래네티리 믹서, 필 믹스 등의 혼합기를 사용하여 혼합함으로써, 기능층용 조성물을 조제할 수 있다.
- [0160] [친수성 용매]
- [0161] 여기서, 친수성 용매로서는, 예를 들어, 물; 디아세톤알코올,  $\gamma$ -부티로락톤 등의 케톤류; 에틸알코올, 이소프로필알코올, 노르말프로필알코올 등의 알코올류; 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 에틸렌글리콜테리부틸에테르, 부틸셀로솔브, 3-메톡시-3-메틸-1-부탄올, 에틸렌글리콜모노프로필에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노부틸에테르, 디프로필렌글리콜모노메틸에테르 등의 글리콜에테르류; 1,3-디옥소란, 1,4-디옥소란, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 등을 들 수 있다. 또한, 주 용매로서 물을 사용하고, 상기 각 성분의 용해 또는 분산 상태가 확보 가능한 범위에 있어서 상기 물 이외의 친수성 용매를 혼합하여 사용해도 된다.
- [0162] (비수계 2차 전지용 기능층)
- [0163] 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층은, 상술한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 한다. 그리고, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층은, 접착층 및/또는 다공막층으로서 본 발명의 비수계 2차 전지를 제조할 때에 사용된다.
- [0164] 구체적으로는, 비수계 2차 전지용 기능층은, 상술한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 적절한 기재 상에 형성할 수 있다. 여기서, 기능층은 기재의 편면에 설치해도 되고, 기재의 양면에 설치해도 된다. 또한, 기능층은, 기재에서 박리하여, 자립막 상태로 그대로 세퍼레이터로서 사용할 수도 있다.
- [0165] 그리고, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층은, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 천이 금속 포착능을 발휘할 수 있다.
- [0166] <기재>
- [0167] 기능층을 형성하는 기재로서는, 특별히 한정되지 않고, 세퍼레이터의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는 경우에는, 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있고, 또, 전극의 일부를 구성하는 부재로서 기능층을 사용하는 경우에는, 전극 기재를 사용할 수 있다. 또, 기재 상에 형성한 기능층의 용법에 특별히 제한은 없고, 예를 들어 세퍼레이터 기재 등의 상에 기능층을 형성하여 그대로 세퍼레이터 등의 전지 부재로서 사용해도 되고, 전극 기재 상에 기능층을 형성하여 전극으로서 사용해도 되며, 이형(離型) 기재 상에 형성한 기능층을 기재로부터 한번 박리하여, 다른 기재에 첩부해 전지 부재로서 사용해도 된다. 또한, 본 발명의 비수계 2차 전지용 기능층은 50 질량% 이상이 상술한 유기 입자로 구성되어 있기 때문에, 전지 부재의 강도 및 내열성을 충분히 높이는 관점에서는, 기능층은, 상술한 바와 같은 비도전성 입자를 70 질량% 이상 함유하는 기지의 다공막층(보호층)이 형성된 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 형성해도 된다.
- [0168] [세퍼레이터 기재]



- [0169] 여기서, 기능층을 형성하는 세퍼레이터 기재로서는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 세퍼레이터 등의 기지의 세퍼레이터 기재를 들 수 있다. 여기서 유기 세퍼레이터는, 유기 재료로 이루어지는 다공성 부재이며, 유기 세퍼레이터의 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 방향족 폴리아미드 수지 등을 포함하는 미공막 또는 부직포 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 강도가 우수한 점에서 폴리에틸렌제의 미다공막이나 부직포가 바람직하다. 또한, 유기 세퍼레이터의 두께는, 임의의 두께로 할 수 있고, 통상 0.5 $\mu\text{m}$  이상, 바람직하게는 5 $\mu\text{m}$  이상이며, 통상 40 $\mu\text{m}$  이하, 바람직하게는 30 $\mu\text{m}$  이하, 보다 바람직하게는 20 $\mu\text{m}$  이하이다.
- [0170] [전극 기재]
- [0171] 기능층을 형성하는 전극 기재로서는, 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다.
- [0172] 여기서, 집전체, 전극 합재층 중의 성분(예를 들어, 전극 활물질(정극 활물질, 부극 활물질) 및 전극 합재층용 결합제(정극 합재층용 결합제, 부극 합재층용 결합제) 등), 그리고, 집전체 상에 대한 전극 합재층의 형성 방법은, 기지의 것을 사용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 들 수 있다.
- [0173] 특히, 전지 용량 향상의 관점에서는, 정극 활물질로서는, 예를 들어 비수계 2차 전지가 리튬 이온 2차 전지의 경우에는, 구체적으로는, 천이 금속 산화물, 천이 금속 황화물, 리튬과 천이 금속의 복합 금속 산화물 등의 천이 금속을 함유하는 화합물이 사용된다. 또한, 천이 금속으로서는, 예를 들어, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo 등을 들 수 있다.
- [0174] 여기서, 천이 금속 산화물로서는, 예를 들어 MnO, MnO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 비정질 V<sub>2</sub>O-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 비정질 MoO<sub>3</sub>, 비정질 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 비정질 V<sub>6</sub>O<sub>13</sub> 등을 들 수 있다.
- [0175] 또, 천이 금속 황화물로서는, TiS<sub>2</sub>, TiS<sub>3</sub>, 비정질 MoS<sub>2</sub>, FeS 등을 들 수 있다.
- [0176] 게다가, 리튬과 천이 금속의 복합 금속 산화물로서는, 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 스피넬형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물, 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물 등을 들 수 있다.
- [0177] 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로서는, 예를 들어, 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>), 리튬 함유 니켈 산화물(LiNiO<sub>2</sub>), Co-Ni-Mn의 리튬 함유 복합 산화물(Li(CoMnNi)O<sub>2</sub>), Ni-Mn-Al의 리튬 함유 복합 산화물, Ni-Co-Al의 리튬 함유 복합 산화물, LiMaO<sub>2</sub>와 Li<sub>2</sub>MbO<sub>3</sub>의 고용체 등을 들 수 있다.
- [0178] 또, 스피넬형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로서는, 예를 들어, 망간산리튬(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)이나, 망간산리튬(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)의 Mn의 일부를 다른 천이 금속으로 치환한 화합물을 들 수 있다.
- [0179] 나아가, 올리빈형 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물로서는, 예를 들어, 올리빈형 인산철리튬(LiFePO<sub>4</sub>), 올리빈형 인산망간리튬(LiMnPO<sub>4</sub>) 등의 Li<sub>y</sub>MdPO<sub>4</sub>로 나타내어지는 올리빈형 인산 리튬 화합물을 들 수 있다. 여기서, Md는 평균 산화 상태가 3+인 1종류 이상의 천이 금속을 나타내며, 예를 들어 Mn, Fe, Co 등을 들 수 있다. 또, y는 0≤y≤2를 만족하는 수를 나타낸다. 나아가, Li<sub>y</sub>MdPO<sub>4</sub>로 나타내어지는 올리빈형 인산 리튬 화합물은, Md가 다른 금속으로 일부 치환되어 있어도 된다. 치환할 수 있는 금속으로서, 예를 들어, Cu, Mg, Zn, V, Ca, Sr, Ba, Ti, Al, Si, B 및 Mo 등을 들 수 있다.
- [0180] 이들 중에서도, 비수계 2차 전지의 고용량화에 더해, 비수계 2차 전지의 출력 특성 및 고온 사이클 특성의 관점에서, 리튬과 천이 금속의 복합 금속 산화물이 바람직하고, 이들 중에서도 층상 구조를 갖는 리튬 함유 복합 금속 산화물이 보다 바람직하고, 리튬 함유 코발트 산화물(LiCoO<sub>2</sub>)이 더욱 바람직하다.
- [0181] [이형 기재]
- [0182] 기능층을 형성하는 이형 기재로서는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 이형 기재를 사용할 수 있다.
- [0183] <비수계 2차 전지용 기능층의 형성 방법>
- [0184] 상술한 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등의 기재 상에 기능층을 형성하는 방법으로서, 이하의 방법을 들 수 있다.

- [0185] 1) 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면에 도포하고, 이어서 건조하는 방법 ;
- [0186] 2) 기능층용 조성물에 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 침지 후, 이것을 건조하는 방법 ;
- [0187] 3) 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하고, 이어서 건조해 기능층을 제조하고, 얻어진 기능층을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면에 전사하는 방법 ;
- [0188] 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 도포하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러쉬 도포법 등의 방법을 들 수 있다. 여기서, 도포 후 건조 전의 기재 상의 도막 두께는, 건조해 얻어지는 기능층의 두께에 따라 적당히 설정할 수 있다.
- [0189] 또, 기재 상의 기능층용 조성물을 건조하는 방법으로서, 특별히 한정되지 않고, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다.
- [0190] 또한, 기능층용 조성물의 건조 후, 금형 프레스 또는 롤 프레스 등을 사용하여 기능층에 가압 처리를 가해도 된다. 가압 처리에 의해, 기능층과 기재의 밀착성을 향상시킬 수 있다.
- [0191] 따라서, 기능층은, 기능층용 조성물 중에 포함되어 있던 분산매 이외의 성분을 기능층용 조성물과 동일한 비율로 함유하고 있고, 통상, 유기 입자를 포함하며, 임의로 기능층용 입자상 중합체, 비도전성 입자, 젖음제, 분산제 등의 그 밖의 성분을 더 함유한다.
- [0192] [기능층의 두께]
- [0193] 기능층의 두께는, 0.3 $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 0.5 $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고, 0.7 $\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하고, 10 $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 7 $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 5 $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 기능층의 두께가 상기 범위의 하한치 이상이면, 기능층의 강도를 충분히 확보함과 동시에, 정극 활물질 유래의 천이 금속을 보다 충분히 포착하여 그 기능층을 사용한 2차 전지의 전지 특성을 향상시킬 수 있다. 또, 기능층의 두께가 상기 범위의 상한치 이하이면, 전해액의 확산성을 확보할 수 있음과 동시에, 2차 전지를 충분히 소형화할 수 있다.
- [0194] (비수계 2차 전지)
- [0195] 본 발명의 비수계 2차 전지는, 상술한 비수계 2차 전지용 기능층을, 천이 금속을 함유하는 정극 활물질을 포함하는 정극 합재층과 부극 합재층 사이에 구비하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로는, 본 발명의 비수계 2차 전지는, 정극과, 부극과, 세퍼레이터와, 전해액을 구비하고, 상술한 비수계 2차 전지용 기능층이, 천이 금속을 함유하는 정극 활물질을 포함하는 정극 합재층과 부극 합재층 사이에 배치되어 있다. 그리고, 본 발명의 비수계 2차 전지에서는, 정극 활물질에서 전해액 중으로 용출된 천이 금속 이온을 본 발명의 기능층이 효과적으로 포착하여, 당해 천이 금속 이온이 부극 상에서 석출하는 것을 억제할 수 있다. 그 때문에, 본 발명의 비수계 2차 전지는, 사이클 특성 등의 수명 특성이 우수하다. 또, 본 발명의 비수계 2차 전지에서는, 본 발명의 기능층이 우수한 접착력을 발휘하기 때문에, 기능층을 개재하여 정극과 세퍼레이터, 및/또는, 부극과 세퍼레이터의 밀착성을 높일 수 있다.
- [0196] <정극, 부극 및 세퍼레이터>
- [0197] 본 발명의 비수계 2차 전지에 사용하는 정극, 부극 및 세퍼레이터는, 적어도 1개가 기능층을 가지고 있다. 구체적으로는, 기능층을 갖는 정극 및 부극으로서는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다. 또, 기능층을 갖는 세퍼레이터로서는, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터나, 기능층으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 또한, 전극 기재 및 세퍼레이터 기재로서는, <기재>의 항목에서 든 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0198] 또, 기능층을 갖지 않는 정극, 부극 및 세퍼레이터로서는, 특별히 한정되지 않고, 상술한 전극 기재로 이루어지는 전극 및 상술한 세퍼레이터 기재로 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0199] 또한, 정극, 부극, 및 세퍼레이터는, 본 발명의 효과를 현저하게 해치지 않는 한, 기능층 이외의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다.
- [0200] <전해액>

- [0201] 전해액으로서는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로서는, 예를 들어, 비수계 2차 전지가 리튬 이온 2차 전지의 경우에는, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로서는, 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$  등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉽고 높은 해리도를 나타내므로,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하다. 또한, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0202] 전해액에 사용하는 유기 용매로서는, 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;  $\gamma$ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; 술폴란, 디메틸술폰 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높고, 안정적인 전위 영역이 넓으므로 카보네이트류가 바람직하다. 통상, 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 용매의 종류에 따라 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0203] 또한, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조절할 수 있다. 또, 전해액에는, 예를 들어 비닐렌카보네이트(VC) 등의 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.
- [0204] <비수계 2차 전지의 제조 방법>
- [0205] 본 발명의 비수계 2차 전지는, 예를 들어, 정극과, 부극을, 세퍼레이터를 개재하여 겹치고, 이것을 필요에 따라서 전지 형상에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하고 봉구함으로써 제조할 수 있다. 비수계 2차 전지의 내부 압력 상승, 과충방전 등의 발생을 방지하기 위해서, 필요에 따라, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 익스펜디드메탈, 리드판 등을 설치해도 된다. 2차 전지의 형상은 예를 들면, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.
- [0206] **실시예**
- [0207] 이하, 본 발명에 대해서 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 설명에 있어서 양을 나타내는 「%」 및 「부」는 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.
- [0208] 또, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어떤 단량체를 중합하여 형성되는 단량체 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어떤 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.
- [0209] 실시예 및 비교예에 있어서, 코어부 중합체, 셸부 중합체 및 유기 입자의 전해액 팽윤도와, 코어부, 셸부 및 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도와, 유기 입자의 코어 셸 비율과, 유기 입자의 피복률과, 유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50과, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성과, 2차 전지의 저온 출력 특성과, 2차 전지의 고온 사이클 특성과, 기능층의 전이 금속 포착능은, 하기 방법으로 측정 및 평가했다.
- [0210] <코어부 중합체의 전해액 팽윤도>
- [0211] 먼저, 유기 입자의 코어부 중합체로서, 유기 입자의 조제에 있어서 코어부를 형성하기 위해 실시하는 것과 동일한 공정을 실시함으로써 얻어진 중합체를 준비했다. 그 후, 온도 25℃, 48시간의 조건에서 중합체를 건조한 후, 그 중합체를 130℃에서 열프레스하고 필름 형상으로 성형해, 두께 0.5mm의 필름을 제작했다.
- [0212] 이어서, 상기와 같이 하여 제작한 필름을 1cm 정방형으로 재단하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편의 중량을 측정해, W0로 했다. 또, 이 시험편을 전해액에 온도 60℃에서 72시간 침지하고, 그 시험편을 전해액으로부터 꺼냈다. 꺼낸 시험편의 표면의 전해액을 닦아내고, 침지 후의 시험편의 중량 W1을 측정했다.
- [0213] 그리고, 이들의 중량 W0 및 W1을 사용하여, 전해액 팽윤도 S(배)를,  $S=W1/W0$ 으로 계산하였다.
- [0214] 또한, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위해 사용하는 전해액으로서는, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비 EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5; SP치 12.7(cal/cm<sup>3</sup>)<sup>1/2</sup>)에, 지지 전해질로서  $\text{LiPF}_6$ 를 1mol/L의 농도로 녹인 용액을 사용하였다.

- [0215] <셀부 중합체의 전해액 팽윤도>
- [0216] 먼저, 유기 입자의 셀부 중합체로서, 유기 입자의 조제에 있어서 코어부의 형성에 사용하는 단량체 조성물 대신에 셀부의 형성에 사용하는 단량체 조성물을 사용하여, 셀부의 제조 방법과 동일하게 하여 중합체를 제조했다.
- [0217] 그 후, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도의 측정 방법과 동일한 방법으로, 셀부 중합체에 의해 필름을 제작하고, 그 필름으로부터 시험편을 얻어, 전해액 팽윤도 S를 측정했다.
- [0218] 또한, 셀부 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위해 사용하는 전해액으로서는, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위해 사용하는 전해액과 동일한 것을 사용했다.
- [0219] <유기 입자의 전해액 팽윤도>
- [0220] 먼저, 유기 입자를 준비했다. 그 후, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도의 측정 방법과 동일한 방법으로, 유기 입자에 의해 필름을 제작하고, 그 필름으로부터 시험편을 얻어, 전해액 팽윤도 S를 측정했다.
- [0221] 또한, 유기 입자의 전해액 팽윤도를 측정하기 위해 사용하는 전해액으로서는, 코어부 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위해 사용하는 전해액과 동일한 것을 사용했다.
- [0222] <유기 입자, 코어부 중합체, 셀부 중합체 및 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도>
- [0223] 유기 입자, 코어부 중합체, 셀부 중합체의 유리 전이 온도의 측정에는, 각 중합체의 조제에 사용한 단량체 조성물을 사용하여, 당해 중합체의 중합 조건과 동일한 중합 조건에서, 측정 시료가 되는 중합체를 포함하는 수분산액을 각각 제작하고, 당해 수분산액을 건조(乾固)시켜 얻어지는 측정 시료를 사용했다.
- [0224] 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도의 측정에는, 얻어진 기능층용 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 건조시켜 얻어지는 측정 시료를 사용했다.
- [0225] 유리 전이 온도의 측정은, 시차열분석 측정장치(에스아이아이·나노테크놀로지사제, 제품명 「EXSTAR DSC6220」)를 사용하여, 상술한 측정 시료 10mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하여 측정 온도 범위 -100℃~500℃의 사이에서, 승온 속도 10℃/분, 상온상습 하에서, DSC곡선을 측정하여 실시했다. 그리고, 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점으로부터, 유리 전이 온도를 구했다.
- [0226] <유기 입자의 코어 셀 비율>
- [0227] 조제한 유기 입자를, 가시광 경화성 수지(닛폰전자주식회사제 「D-800」)에 충분히 분산시킨 후, 포매하여, 유기 입자를 함유하는 블록편을 제작하였다. 이어서 블록편을, 다이아몬드 블레이드를 구비한 마이크로톱으로 두께 100nm의 박편상으로 잘라내어 측정용 시료를 제작하였다. 그 후, 사산화루테늄을 사용하여 측정용 시료에 염색 처리를 가하였다.
- [0228] 다음으로, 염색 처리를 가한 측정용 시료를, 투과형 전자현미경(닛폰전자사제 「JEM-3100F」)에 세트하고, 가속 전압 80kV로, 유기 입자의 단면 구조를 사진 촬영하였다. 투과형 전자현미경의 배율은, 시야에 유기 입자 1개의 단면이 들어가도록 설정하였다. 그리고 촬영된 유기 입자의 단면 구조를 관찰하고, 관찰된 셀부의 구성에 따라, 이하의 순서로 유기 입자의 셀부의 평균 두께를 측정했다. 그리고, 측정된 셀부의 평균 두께를 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50로 나누는 것에 의해, 코어 셀 비율(%)을 구하였다.
- [0229] [셀부가 입자 형상을 가지고 있는 경우]
- [0230] 유기 입자의 단면 구조로부터, 셀부 중합체 입자의 최장경을 측정했다. 셀부 중합체 입자의 최장경을, 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대해 측정하고, 그 최장경의 평균값을 셀부의 평균 두께로 했다.
- [0231] [셀부가 입자상 이외의 형상을 가지고 있는 경우]
- [0232] 유기 입자의 단면 구조로부터, 셀부의 최대 두께를 측정했다. 셀부의 최대 두께를, 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대해 측정하고, 그 최대 두께의 평균값을 셀부의 평균 두께로 했다.
- [0233] <유기 입자의 피복률>
- [0234] 상기 유기 입자의 코어 셀 비율의 측정 방법과 동일하게 하여, 조제한 유기 입자의 단면 구조를 사진 촬영하고, 촬영된 유기 입자의 단면 구조에 있어서, 코어부의 둘레의 길이 D1 및 코어부의 외표면과 셀부가 맞닿는 부분의

길이 D2를 측정하여, 그 유기 입자의 코어부의 외표면이 셀부로 의해 덮이는 비율(피복 비율)  $R_c(\%) = (D2/D1) \times 100$ 을 산출하였다.

[0235] 그리고, 피복 비율  $R_c$ 를, 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대해 측정하고, 그 평균값을, 유기 입자의 코어부의 외표면이 셀부로 의해 덮이는 평균 비율(피복률)로 하였다.

[0236] <유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50>

[0237] 조제한 유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체 각각에 대해, 고형분 농도 15 질량%로 조정된 수분산액을 준비하고, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(시마즈제작소사제 「SALD-7100」)에 의해 입자경 분포를 측정하였다. 그리고, 얻어진 입자경 분포에 대해, 소경 측에서부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 구해, 체적 평균 입자경 D50으로 하였다.

[0238] <기능층의 전해액 중에서의 접착성>

[0239] 제조한 정극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체, 그리고, 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체를, 각각 10mm 폭으로 잘라내어, 시험편을 얻었다. 이 시험편을 전해액 중에 온도 60℃에서 3일간 침지했다. 이 때, 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비 EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5; SP치  $12.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ )에, 지지 전해질로서  $\text{LiPF}_6$ 를 1mol/L의 농도로 녹인 것을 사용하였다.

[0240] 그 후, 시험편을 꺼내, 표면에 부착된 전해액을 닦아냈다. 그 후, 이 시험편을, 전극(정극 또는 부극)의 표면을 아래로 하여 전극의 표면에 셀로판 테이프를 첨부시켰다. 이 때, 셀로판 테이프로는 JIS Z1522에 규정된 것을 사용했다. 또, 셀로판 테이프는 수평인 시험대에 고정해 두었다. 그 후, 세퍼레이터의 한 끝을 연직 상방으로 인장 속도 50mm/분으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정했다. 이 측정을, 정극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체 그리고 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체로 각각 3회, 합계 6회 실시하여, 응력의 평균값을 구해, 당해 평균값을 필 강도(N/m)로 하고, 이하의 기준으로 평가했다. 이 필 강도 값이 클수록, 기능층의 전해액 중에서의 접착성이 우수하다는 것을 나타낸다.

[0241] A: 필 강도가 5.0 N/m 이상

[0242] B: 필 강도가 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만

[0243] C: 필 강도가 0.5 N/m 이상 3.0 N/m 미만

[0244] D: 필 강도가 0.5 N/m 미만

[0245] <2차 전지의 저온 출력 특성>

[0246] 제조한 800mAh 권회형 리튬 이온 2차 전지를, 25℃의 환경하에서 24시간 정치시켰다. 그 후, 25℃의 환경하에서, 0.1C의 충전 레이트로 5시간의 충전 조작을 실시하고, 그 때의 전압  $V_0$ 를 측정하였다. 그 후, -10℃ 환경하에서, 1C의 방전 레이트로 방전 조작을 실시하고, 방전 개시로부터 15초 후의 전압  $V_1$ 를 측정하였다.

[0247] 그리고, 전압 변화  $\Delta V$ 를,  $\Delta V = V_0 - V_1$ 으로서 계산하고, 하기 기준으로 평가했다. 이 전압 변화  $\Delta V$ 의 값이 작을수록, 2차 전지가 저온 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.

[0248] A: 전압 변화  $\Delta V$ 가 350mV 미만

[0249] B: 전압 변화  $\Delta V$ 가 350mV 이상 500mV 미만

[0250] C: 전압 변화  $\Delta V$ 가 500mV 이상

[0251] <2차 전지의 고온 사이클 특성>

[0252] 제조한 800mAh 권회형 라미네이트 셀을 45℃의 환경하에서, 0.5C의 정전류법에 의해 4.35V로 충전하고 3V까지 방전하는 충방전을 200사이클 반복하여, 방전 용량을 측정하였다. 5셀의 평균값을 측정값으로 하여, 3사이클 종료시의 방전 용량  $C_0$ 에 대한 200사이클 종료시의 방전 용량  $C_1$ 의 비율을 백분율로 산출하여 충방전 용량 유지율  $\Delta C$ 를 구하고( $\Delta C = (C_1/C_0) \times 100(\%)$ ), 이것을 사이클 특성의 평가 기준으로 했다. 이 값  $\Delta C$ 가 높을수록 고온 사이클 특성이 우수하고, 장수명인 것을 나타낸다.

[0253] A: 충방전 용량 유지율  $\Delta C$ 가 80% 이상

- [0254] B: 충방전 용량 유지율 ΔC가 70% 이상 80% 미만
- [0255] C: 충방전 용량 유지율 ΔC가 60% 이상 70% 미만
- [0256] D: 충방전 용량 유지율 ΔC가 60% 미만
- [0257] <기능층의 천이 금속 포착능>
- [0258] 조제한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물(고형분 농도: 15 질량%)을 테플론(등록상표) 살리에 붓고, 25℃에서 5일간 건조시킨 후, 직경 12mm의 크기로 블랭킹해, 두께 500 μm, 직경 12mm의 필름을 시험편으로서 얻어, 질량을 측정하였다. 이어서, 용매(에틸메틸카보네이트:에틸렌카보네이트=70:30(질량비))에 지지 전해질로서의 LiPF<sub>6</sub>를 1몰/리터의 농도로 용해시켜 얻은 전해액을 유리 용기에 10g 넣고, 나아가 시험편을 침지시켜 25℃에서 24시간 정치해, 시험편을 충분히 전해액에 팽윤시켰다. 그리고, 전술한 전해액과 동일한 조성으로 이루어지는 전해액에 염화코발트(무수)(CoCl<sub>2</sub>)를 용해시키고, 코발트 농도가 18 질량ppm인(염화코발트 농도가 40 질량ppm이다) 염화코발트 용액을 조제했다. 이어서, 전술한 전해액으로 팽윤시킨 시험편이 든 유리 용기에 전술한 염화 코발트 용액 10g을 넣어, 시험편을 염화코발트 용액에 침지시켜 25℃에서 5일간 정치했다. 그 후, 시험편을 꺼내, 디에틸카보네이트로 시험편을 충분히 세정하고, 시험편 표면에 부착된 디에틸카보네이트를 충분히 닦아낸 후, 그 시험편의 중량을 측정했다. 그 후, 시험편을 테플론(등록상표)성 비커에 넣고, 황산 및 질산(황산:질산=0.1:2(체적비))을 첨가하고 핫 플레이트로 가온하여, 시험편이 탄화할 때까지 농축시켰다. 게다가, 질산 및 과염소산(질산:과염소산=2:0.2(체적비))을 첨가한 후, 과염소산 및 불화수소산(과염소산:불화수소산=2:0.2(체적비))을 첨가하여, 흰 연기가 날 때까지 농축시켰다. 이어서, 질산 및 초순수(질산:초순수=0.5:10(체적비))를 첨가하여, 가온했다. 방랭 후, 정용해 정용용액으로 했다. 이 정용용액을 사용하여, ICP 질량 분석계(PerkinElmer사제 「ELAN DRS II」)로, 상기 정용용액 중의 코발트량을 측정하였다. 그리고, 상기 정용용액 중의 코발트량을 상기 시험편의 중량으로 나누는 것으로, 천이 금속 포착능으로서의 시험편 중의 코발트 농도(질량ppm)를 구하여 하기의 기준으로 평가했다. 이 코발트 농도가 높을수록, 비수계 2차 전지 기능층의 단위 질량당 천이 금속 포착능이 높은 것을 나타낸다.
- [0259] A: 시험편 중의 코발트 농도가 750 질량ppm 이상
- [0260] B: 시험편 중의 코발트 농도가 600 질량ppm 이상 750 질량ppm 미만
- [0261] C: 시험편 중의 코발트 농도가 450 질량ppm 이상 600 질량ppm 미만
- [0262] D: 시험편 중의 코발트 농도가 450 질량ppm 미만
- [0263] (실시에 1)
- [0264] <유기 입자의 제조>
- [0265] 교반기 장착 5MPa 내압 용기에, 코어부의 제조에 사용하는 단량체 조성물로서, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체로서의 메타크릴산메틸(MMA) 35부, 지방족 공액 디엔 단량체로서의 1,3-부타디엔(BD) 17부, 카르복실산기를 갖는 단량체로서의 메타크릴산(MAA) 17부 및 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(EDMA) 1부; 유화제로서의 도데실벤젠설포산나트륨 1부; 이온 교환수 150부; 그리고, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5부를 넣고, 충분히 교반했다. 그 후, 60℃로 가온하여 중합을 개시했다. 중합 전환율이 96%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 코어부를 구성하는 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다.
- [0266] 이 수분산액에, 쉘부의 제조에 사용하는 단량체 조성물로서 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌(ST) 28부, 카르복실산기를 갖는 단량체로서의 메타크릴산(MAA) 2부를 연속 첨가하고, 70℃로 가온하여 중합을 계속했다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시킴으로써, 유기 입자를 포함하는 수분산액을 제조했다. 또한, 유기 입자는, 코어부와, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 쉘부를 구비하는 코어 쉘 구조를 가지고 있었다. 또, 유기 입자의 조제에 사용한 단량체 중에서 지방족 공액 디엔 단량체로서의 1,3-부타디엔(BD)이 차지하는 비율은 17 질량%였다. 그리고, 얻어진 유기 입자의 전해액 팽윤도, 코어 쉘 비율, 피복률 및 체적 평균 입자경 D50을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0267] <기능층용 입자상 중합체의 제조>
- [0268] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70부, 유화제로서 라우릴황산나트륨(카오케미칼사제, 제품명 「에말 2F」) 0.15부, 그리고 중합 개시제로서의 과황산암모늄 0.5부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하여,

60℃로 승온하였다.

- [0269] 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 50부, 분산제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.5부, 그리고, 중합성 단량체로서 부틸아크릴레이트 95부, 아크릴로니트릴 2부, 메타크릴산 2부, N-메틸올아크릴아미드 1부를 혼합하여 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 실시했다. 첨가 종료 후, 다시 70℃에서 3시간 교반하여 반응을 종료하고, 기능층용 입자상 중합체로서의 입자상의 아크릴 중합체를 포함하는 수분산액을 제조했다.
- [0270] 얻어진 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은 0.36 μm, 유리 전이 온도는 -30℃이었다.
- [0271] <비수계 2차 전지 기능층용 조성물의 조제>
- [0272] 상술한 유기 입자를 포함하는 수분산액을 고형분 환산으로 100부, 상술한 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴 중합체의 수분산액을 고형분 환산으로 20부, 젖음제로서의 SN 웨트 366(산노프코사제, 고형분 70%)을 고형분 환산으로 1.8부, 나아가 이온 교환수를 고형분 농도가 20%가 되도록 혼합하여, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물을 얻었다. 또한, 투입량으로부터 계산한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물의 고형분 중에 차지하는 유기 입자의 비율은 82.1 질량%였다.
- [0273] <세퍼레이터의 제조>
- [0274] 폴리에틸렌제의 유기 다공 기재(두께 16 μm, 걸리값 210s/100cc)를 세퍼레이터 기재로서 준비했다. 준비한 세퍼레이터 기재의 양면에, 슬러리의 기능층용 조성물을 스프레이 코팅법에 의해 도포하고, 50℃에서 1분간 건조시켰다. 이에 의해, 1층당 두께가 1 μm인 기능층(접착층)을 세퍼레이터 기재 상에 형성한 세퍼레이터를 얻었다. 이 세퍼레이터는, 기능층, 세퍼레이터 기재 및 기능층을, 이 순서로 구비하고 있었다.
- [0275] <부극용 입자상 바인더의 제조>
- [0276] 교반기 장착 5MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33.5부, 이타콘산 3.5부, 스티렌 62부, 2-히드록시에틸아크릴레이트 1부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4부, 이온 교환수 150부 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50℃로 가온하여 중합을 개시했다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 입자상 바인더(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 입자상 바인더를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정했다. 그 후, 가열 감압 증류에 의해 상기 혼합물로부터 미반응 단량체의 제거를 실시하고, 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 입자상 바인더(부극 합제층용 결합제)를 포함하는 수분산액을 얻었다.
- [0277] <부극용 슬러리 조성물의 제조>
- [0278] 부극 활물질로서 인조 흑연(체적 평균 입자경: 15.6 μm) 100부 및 증점제로서 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(일본제지사제 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1부 혼합하고, 나아가 이온 교환수를 더해 고형분 농도를 68%로 조제하여, 25℃에서 60분간 혼합했다. 이렇게 해서 얻어진 혼합액에, 이온 교환수를 더해 고형분 농도를 62%로 조제한 후, 다시 25℃에서 15분간 혼합했다. 이 혼합액에, 상기 입자상 바인더를 포함하는 수분산액을 고형분 상당으로 1.5부 넣고, 다시 이온 교환수를 더해 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 다시 10분간 혼합했다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여, 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0279] <부극의 제조>
- [0280] 상기 부극용 슬러리 조성물을 콤팩터로, 집전체인 두께 20 μm의 동박 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm정도가 되도록 도포하고 건조시켰다. 이 건조는, 동박을 0.5m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 실시하였다. 그 후, 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합제층의 두께가 80 μm인 프레스 후의 부극을 얻었다.
- [0281] <정극용 슬러리 조성물의 제조>
- [0282] 정극 활물질로서 체적 평균 입자경 12 μm의 LiCoO<sub>2</sub>를 100부, 도전재로서 아세틸렌블랙(덴키화학공업사제, 제품명 「HS-100」)을 2부, 및, 정극용 바인더(정극 합제층용 결합제)로서 폴리불화비닐리덴(쿠레하사제, 제품명 「#7208」)을 고형분 상당으로 2부 혼합하고, 여기에 N-메틸피롤리돈을 더해 전체 고형분 농도를 70%로 했다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0283] <정극의 제조>

- [0284] 상기 정극용 슬러리 조성물을 콤팩터로, 집전체인 두께 20 μm의 알루미늄박 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 실시하였다. 그 후, 120℃에서 2 분간 가열 처리하여 프레스 전의 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극을 얻었다.
- [0285] <리튬 이온 2차 전지의 제조>
- [0286] 프레스 후의 정극을 49cm×5cm로 잘라냈다. 잘라낸 정극의 정극 합재층 상에, 55cm×5.5cm로 잘라낸 세퍼레이터를 배치했다. 나아가, 프레스 후의 부극을 50cm×5.2cm로 잘라내고, 이 잘라낸 부극을 상기 세퍼레이터의 정극과는 반대측에, 부극 합재층측의 표면이 세퍼레이터와 마주보도록 배치했다. 나아가, 55cm×5.5cm로 잘라낸 세퍼레이터를 부극의 집전체측의 표면에 배치했다. 그 후, 온도 80℃, 압력 0.5MPa에서 10초간, 가열 프레스 처리를 가하여, 정극 및 부극을 세퍼레이터에 압착해, 적층체를 얻었다. 이것을 권회기에 의해 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 60℃, 0.5 MPa로 프레스하여, 편평체로 하였다. 이 편평체를, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포제 외장으로 싸고, 전해액(용매: EC/DEC/VC=68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1M의 LiPF<sub>6</sub>)을 공기가 남지 않도록 주입했다. 또한, 알루미늄 포제의 개구를 밀봉하기 위해, 150℃의 히트시일을 하여 알루미늄 외장을 폐구했다. 이로써, 800mAh의 권회형 리튬 이온 2차 전지를 제조했다.
- [0287] 또, 상기와 동일하게 잘라낸 정극의 정극 합재층 상에, 55cm×5.5cm로 잘라낸 세퍼레이터를 배치하고, 온도 80℃, 압력 0.5MPa로 10초간, 가열 프레스 처리를 가해, 정극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체를 얻었다. 또한, 상기와 동일하게 잘라낸 부극의 부극 합재층 상에, 55cm×5.5cm로 잘라낸 세퍼레이터를 배치하고, 온도 80℃, 압력 0.5MPa로 10초간, 가열 프레스 처리를 가해, 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체를 얻었다.
- [0288] 이렇게 해서 얻어진 리튬 이온 2차 전지 및 적층체에 대해, 상술한 방법으로, 전극과의 접촉성(기능층의 전해액 중에서의 접촉성), 2차 전지의 고온 사이클 특성 및 2차 전지의 저온 출력 특성을 평가했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0289] (실시예 2)
- [0290] 유기 입자의 제조시에, 코어부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 메타크릴산메틸의 양을 45부로, 1,3-부타디엔의 양을 7부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0291] (실시예 3)
- [0292] 유기 입자의 제조시에, 코어부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 메타크릴산메틸의 양을 27부로, 1,3-부타디엔의 양을 33부로, 메타크릴산의 양을 9부로 각각 변경하고, 셀부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 스티렌의 양을 17부로 변경하고, 지방족 공액 디엔 단량체 단위로서의 1,3-부타디엔(BD)을 새로 11부 더한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0293] (실시예 4)
- [0294] 유기 입자의 제조시에, 코어부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 메타크릴산메틸의 양을 19부로, 1,3-부타디엔의 양을 10부로, 메타크릴산의 양을 40부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0295] (실시예 5)
- [0296] 유기 입자의 제조시에, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨의 양을 1.5부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그



리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0297] (실시예 6)

[0298] 유기 입자의 제조시에, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨의 양을 0.2부로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0299] (실시예 7)

[0300] 유기 입자의 제조시에, 셀부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 스티렌의 양을 25부로, 메타크릴산의 양을 5부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0301] (실시예 8)

[0302] 비수계 2차 전지 기능층용 조성물의 조제시에, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴 중합체의 수분산액을 고흡분 환산으로 35부로, 젖음제로서의 SN 웨트 366(산노프코사제, 고흡분 70%)을 고흡분 환산으로 2.0부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0303] (실시예 9)

[0304] 교반기 장착 5MPa 내압 용기에, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체로서의 메타크릴산메틸(MMA) 35부, 지방족 공액 디엔 단량체로서의 1,3-부타디엔(BD) 20부, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌(ST) 27부, 카르복실산기를 갖는 단량체로서의 메타크릴산(MAA) 17부 및 가교성 단량체로서의 에틸렌디메타크릴레이트(EDMA) 1부; 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 1부; 이온 교환수 150부; 그리고, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5부를 넣고, 충분히 교반했다. 그 후, 60℃로 가온하여 중합을 개시했다. 중합 전환율이 96%가 될 때까지 중합을 계속시킴으로써, 유기 입자를 포함하는 수분산액을 얻었다.

[0305] 유기 입자의 제조 조건을 상기로 한 것 이외에는 실시예 8과 동일하게 하여, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0306] (비교예 1)

[0307] 유기 입자의 제조시에, 코어부의 제조에 사용하는 단량체 조성물에 대해, 메타크릴산메틸의 양을 49부로, 1,3-부타디엔의 양을 3부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0308] (비교예 2)

[0309] 비수계 2차 전지 기능층용 조성물의 조제시에, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴 중합체의 수분산액을 고흡분 환산으로 82부로, 젖음제로서의 SN 웨트 366(산노프코사제, 고흡분 70%)을 고흡분 환산으로 20부로 각각 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 비수계 2차 전지 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극용 입자상 바인더, 부극용 슬러리 조성물, 부극, 정극용 슬러리 조성물, 정극 및 리튬 이온 2차 전지를 제조했다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 측정·평가를 실시했다. 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	비교예 1	비교예 2		
유기입자	지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율 [ 질량% ]	17	7	44	10	17	17	17	17	20	3	17		
	전해액 팽윤도 [ 배 ]	6.3	19.0	5.3	23.5	6.3	6.3	7.5	6.3	7.5	20.0	6.3		
	유리전이온도 [ °C ]	110	110	85	110	110	110	130	110	95	150	110		
	코어부	전해액 팽윤도 [ 배 ]	8.5	20.0	7.1	25.0	8.5	8.5	8.5	8.5	7.5	21.5	8.5	
			유리전이온도 [ °C ]	70	85	5	87	70	70	70	70	95	150	70
		구성	BD [ 질량부 ]	17	7	33	10	17	17	17	17	20	3	17
			MMA [ 질량부 ]	35	45	27	19	35	35	35	35	35	49	35
			MAA [ 질량부 ]	17	17	9	40	17	17	17	17	17	17	17
			EDMA [ 질량부 ]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	ST [ 질량부 ]	-	-	-	-	-	-	-	-	27	-	-		
	셸부	전해액 팽윤도 [ 배 ]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	3.5	1.3	-	1.3	1.3	
		유리전이온도 [ °C ]	110	110	85	110	110	110	130	110	-	110	110	
		구성	BD [ 질량부 ]	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-
			ST [ 질량부 ]	28	28	17	28	28	28	25	28	-	28	28
			MAA [ 질량부 ]	2	2	2	2	2	2	5	2	-	2	2
	코어 셸 비율 [ % ]	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10		
	피복률 [ % ]	65	65	65	65	65	65	65	65	-	65	65		
	체적평균입자경 D50 [ nm ]	500	500	500	500	270	900	500	500	400	500	500		
	배합량 [ 질량부 ]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100		
	입자상 중합체의 배합량 [ 질량부 ]	20	20	20	20	20	20	20	35	35	20	82		
착용제 배합량 [ 질량부 ]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	20			
조성물 중의 유기입자 함유량 [ 질량% ]	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	73.0	73.0	82.1	49.5			
평가	접착성	A	A	A	A	A	B	B	B	C	B	C		
	저온 출력 특성	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C		
	고온 사이클 특성	A	B	A	C	A	B	B	B	C	D	D		
	천이 금속 포착능	A	B	A	A	A	A	A	B	A	D	C		

[0310]

[0311]

표 1의 실시예 1~9로부터, 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이상인 유기 입자를 고형분 환산으로 50 질량% 이상 포함하는 조성물로부터 형성되는 기능층은, 전해액 중에서의 접착성 및 천이 금속 포착능이 우수한 것임을 알 수 있다. 게다가, 당해 기능층을 구비하는 2차 전지는, 저온 출력 특성 및 고온 사이클 특성이 우수한 것을 알 수 있다.

[0312]

한편, 표 1의 비교예 1로부터, 유기 입자에 포함되는 전체 단량체 단위 중에 차지하는 지방족 공액 디엔 단량체 단위의 비율이 5 질량% 미만인 경우에는, 유기 입자의 함유량이 많아도 천이 금속 포착능이 우수한 기능층을 얻을 수 없고, 또, 고온 사이클 특성이 우수한 2차 전지를 얻을 수 없는 것을 알 수 있다.

[0313]

또, 표 1의 비교예 2로부터, 조성물 중의 유기 입자의 함유량이 고형분 환산으로 50 질량% 미만인 경우에는, 전해액 중에서의 접착성 및 천이 금속 포착능이 우수한 기능층을 얻을 수 없고, 또, 저온 출력 특성 및 고온 사이클 특성이 우수한 2차 전지를 얻을 수 없는 것을 알 수 있다.

**산업상 이용가능성**

[0314]

본 발명에 의하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 천이 금속 포착능을 갖는 기능층을 형성하는 것이 가능한 비수계 2차 전지 기능층용 조성물이 얻어진다.

[0315]

또, 본 발명에 의하면, 높은 접착성을 확보하면서, 높은 천이 금속 포착능을 가지는 비수계 2차 전지용 기능층이 얻어진다.

[0316]

나아가, 본 발명에 의하면, 사이클 특성 등의 수명 특성이 우수한 비수계 2차 전지가 얻어진다.

도면

도면1

*FIG. 1*

