



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년01월31일
(11) 등록번호 10-2494518
(24) 등록일자 2023년01월27일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 50/40 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/449 (2021.01)
H01M 4/13 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7003451
- (22) 출원일자(국제) 2015년08월12일
심사청구일자 2020년07월23일
- (85) 번역문제출일자 2017년02월07일
- (65) 공개번호 10-2017-0044640
- (43) 공개일자 2017년04월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2015/004042
- (87) 국제공개번호 WO 2016/031163
국제공개일자 2016년03월03일
- (30) 우선권주장
JP-P-2014-174213 2014년08월28일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
WO2011040474 A1 *
WO2011001848 A1*
WO2012099149 A1*
WO2011040474 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
니폰 제온 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고
- (72) 발명자
사사키, 토모카즈
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고 니폰 제온 가부시킴가이샤 내
- (74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 4 항

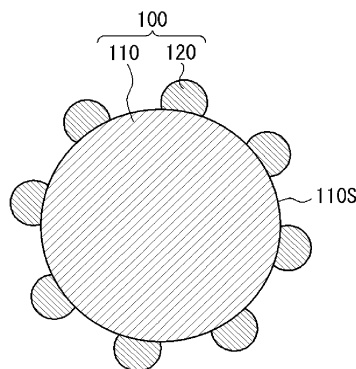
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 비수계 이차 전지용 적층체 및 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은, 우수한 전사성을 갖고 또한 높은 기능을 구비하는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체의 제공을 목적으로 한다. 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 물에 대한 접촉각이 70° 이상인 이형 기재와, 상기 이형 기재 상의 기능층을 포함한다. 그리고, 상기 기능층은 유기 입자 및 결합제를 포함하고, 상기 유기

(뒷면에 계속)
대표도 - 도1



입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셀 구조를 갖고 있고, 상기 코어부가, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고, 상기 셸부가, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어진다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 50/403 (2021.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

Y02P 70/50 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

이형 기재와, 상기 이형 기재 상에 인접하여 배치된 기능층을 포함하는 비수계 이차 전지용 적층체로서,
 상기 기능층이 유기 입자 및 결합재를 포함하고,
 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있고,
 상기 코어부가, 전해액 팽윤도가 질량 기준으로 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고,
 상기 셸부가, 전해액 팽윤도가 질량 기준으로 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어지고,
 상기 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 70° 이상이며,
 상기 전해액 팽윤도는 중합체의 수분산액을 온도 25℃에서 48시간 건조하여, 두께 0.5 mm의 필름을 제조하고, 상기 필름을 1 cm 정방형으로 재단하여, 중량 W0의 시험편을 얻고, 상기 시험편을 전해액에 온도 60℃에서 72시간 침지하고, 그 후, 상기 시험편을 전해액으로부터 꺼내어, 상기 시험편의 표면의 상기 전해액을 닦아낸 후의 상기 시험편의 중량 W1을 측정하여, 식: W1/W0으로 산출되는 값으로,
 여기서, 상기 전해액 팽윤도의 측정에 사용하는 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DE C)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5, SP값 12.7(cal/cm³)^{1/2})에, 지지 전해질로서 LiPF₆을 1 mol/L의 농도로 녹인 용액인, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가, 0℃ 이상 150℃ 이하이고,
 상기 셸부의 중합체의 유리 전이 온도가, 50℃ 이상 200℃ 이하인, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,
 상기 결합재의 유리 전이 온도가 -50℃ 이상 25℃ 이하인, 비수계 이차 전지용 적층체.

청구항 4

비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로서,
 이형 기재와, 상기 이형 기재 상에 인접하여 배치된 상기 기능층을 포함하는 비수계 이차 전지용 적층체를, 상기 기능층이 상기 비수계 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하고, 상기 기능층을 상기 비수계 이차 전지용 기재에 접촉시키는 공정과,
 상기 이형 기재를 상기 기능층으로부터 박리하는 공정을 포함하고,
 상기 기능층이 유기 입자 및 결합재를 포함하고,
 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있고,
 상기 코어부가, 전해액 팽윤도가 질량 기준으로 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고,
 상기 셸부가, 전해액 팽윤도가 질량 기준으로 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어지고,

상기 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 70° 이상이며,

상기 전해액 팽윤도는 중합체의 수분산액을 온도 25℃에서 48시간 건조하여, 두께 0.5 mm의 필름을 제조하고, 상기 필름을 1 cm 정방형으로 재단하여, 중량 W0의 시험편을 얻고, 상기 시험편을 전해액에 온도 60℃에서 72시간 침지하고, 그 후, 상기 시험편을 전해액으로부터 꺼내어, 상기 시험편의 표면의 상기 전해액을 닦아낸 후의 상기 시험편의 중량 W1을 측정하여, 식: W1/W0으로 산출되는 값으로,

여기서, 상기 전해액 팽윤도의 측정에 사용하는 상기 전해액은 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5, SP값 12.7(cal/cm³)^{1/2})에, 지지 전해질로서 LiPF₆을 1 mol/L의 농도로 녹인 용액인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수계 이차 전지용 적층체 및 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 이형 기재 상에 기능층을 설치하여 이루어지는 비수계 이차 전지용 적층체, 및 비수계 이차 전지용 적층체로부터 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 전사시켜, 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 「이차 전지」라고 약기하는 경우가 있음)는, 소형이고 경량이며, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고 이차 전지는, 일반적으로, 정극, 부극, 및, 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 비수계 이차 전지 부재를 구비하고 있다.

[0003] 여기서, 근년, 이차 전지에 있어서는, 내열성이나 강도의 향상을 목적으로 한 다공막층이나, 이차 전지 부재간의 접촉성의 향상을 목적으로 한 접촉층 등의 기능층을, 결합재 성분과, 물 등의 분산매를 함유하는 슬러리상의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물(이하 「기능층용 조성물」이라고 약기하는 경우가 있음)을 사용하여, 비수계 이차 전지용 기재 상에 형성하여 이루어지는 이차 전지 부재가 사용되고 있다.

[0004] 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 설치하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 더 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 이차 전지 부재로서 사용되고 있다(예를 들어 특허문헌 1, 2 참조).

[0005] 그리고, 특허문헌 1에서는, 전극 기재 상 또는 세퍼레이터 기재 상에 형성되는 다공막층으로서, 비닐 단량체 성분을 중합하여 이루어지는 중합체로 구성되는 코어층과, 친수성 관능기 함유 단량체 성분을 중합하여 이루어지는 중합체로 구성되는 셸층으로 이루어지는 이상(異相) 구조를 갖는 폴리머 입자로 이루어지는 결합재와, 비도전성 입자를 포함하는 다공막층이, 강도가 우수한 동시에, 리튬 이온 이차 전지 내에 있어서 고도의 리튬 이온 확산성을 발휘한다는 보고가 되어 있다.

[0006] 또한 특허문헌 2에서는, 세퍼레이터 기재 상에, 비도전성 입자 및 결합재를 함유하는 다공막의 층을 형성하는 동시에, 이 다공막층 상에, 소정의 유리 전이 온도를 갖는 입자상 중합체를 함유하는 접촉제층을 더 설치하여 이루어지는 세퍼레이터가, 전극과의 양호한 접촉성을 갖고, 그리고, 이차 전지에 우수한 고온 사이클 특성 및 레이트 특성을 발휘시킨다는 보고가 되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 국제공개 제2011/040474호
- (특허문헌 0002) 국제공개 제2013/151144호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 한편, 종래부터, 이차 전지용 기재 상에 기능층을 설치하여 이차 전지 부재를 제조하는 방법으로서, 기능층을 일단 이형 기재 상에 설치하여 비수계 이차 전지용 적층체로 하고, 당해 이차 전지용 적층체를 이차 전지용 기재에 맞붙이기 등을 하여, 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사하는 방법이 사용되고 있다. 그리고 이러한 방법에 있어서는, 이형 기재 상의 기능층을, 그 일부가 이형 기재 상에 가능한 한 잔존하지 않도록 이차 전지용 기재 상에 호적하게 전사시키면서, 전사 후의 기능층에 우수한 성능을 발휘시키는 것이 요구된다.
- [0009] 여기서, 상기 종래 기술의 기능층을 일단 이형 기재 상에 설치하고, 그 후 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사한 경우, 기능층의 전사성 및 당해 기능층의 전해액 중에서의 접촉성의 쌍방을 동시에 확보하기가 곤란하였다. 또한 이 경우, 이차 전지에 충분히 우수한 전기적 특성(예를 들어, 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성)을 발휘시킬 수 없었다.
- [0010] 특히, 상기 종래 기술의 기능층에 포함되는 폴리머 입자나 입자상 중합체 등의 결합재 성분은, 건조 상태에서의 접촉성에 비하여 전해액 중에서의 접촉성이 열등하다. 그 때문에, 당해 종래 기술의 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 확보하기 위하여, 결합재 성분의 양을 증가시키면, 이형 기재에 대한 접촉성이 과도하게 증대됨으로써 기능층의 전사성이 손상되고, 결과로서 기능층에 우수한 성능을 발휘시킬 수 없다는 문제가 있었다.
- [0011] 따라서, 상기 종래의 기술에는, 기능층을 일단 이형 기재 상에 설치하여 이차 전지용 적층체로 하고, 당해 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 형성할 때에, 기능층의 전사성 및 전해액 중에서의 접촉성의 쌍방을 밸런스 좋게 확보하고, 그리고, 이차 전지의 전기적 특성을 향상시킨다는 점에 있어서 개선의 여지가 있었다.
- [0012] 이에, 본 발명은, 우수한 전사성을 갖고, 또한 비수계 이차 전지 중에서 높은 기능을 발휘할 수 있는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은, 비수계 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 부재를, 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 각각 특정한 전해액 팽윤도를 갖는 코어부와 셸부를 구비하는 특정한 코어셸 구조를 갖는 유기 입자 및 결합재를 함유하는 기능층을, 물에 대한 접촉각이 특정한 값 이상인 이형 기재 상에 설치하여 이루어지는 이차 전지용 적층체를 사용하면, 당해 기능층이 높은 전사성을 구비하고, 그리고 전사 후의 기능층이 전해액 중에서의 접촉성이 우수하며, 게다가 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시킬 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0015] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것이며, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 이형 기재와, 상기 이형 기재 상에 인접하여 배치된 기능층을 포함하는 비수계 이차 전지용 적층체로서, 상기 기능층이 유기 입자 및 결합재를 포함하고, 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있고, 상기 코어부가, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고, 상기 셸부가, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어지고, 상기 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 70° 이상인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 특정한 전해액 팽윤도를 갖는 코어부 및 셸부를 구비하는 특정한 코어셸 구조를 갖는 유기 입자와, 결합재를 함유하는 기능층을, 물에 대한 접촉각이 특정한 값 이상인 이형 기재 상에 구비하는 이차 전지용 적층체를 사용하면, 고성능의 기능층을, 비수계 이차 전지용 기재 상에 호적하게 전사할 수 있다.
- [0016] 여기서, 본 발명에 있어서, 유기 입자의 코어부 및 셸부의 중합체의 「전해액 팽윤도」, 그리고 이형 기재의 「물에 대한 접촉각」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0017] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 코어부의 중합체의 유리 전이 온도가, 0℃ 이상 150℃ 이하이고, 상기 셸부의 중합체의 유리 전이 온도가, 50℃ 이상 200℃ 이하인 것이 바람직하다. 코어부 및 셸부의 중합체의 유리 전이 온도가 각각 상술한 범위 내이면, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.

- [0018] 여기서, 본 발명에 있어서, 유기 입자의 코어부 및 셸부의 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 상기 결합재의 유리 전이 온도가 -50℃ 이상 25℃ 이하인 것이 바람직하다. 결합재의 유리 전이 온도가 상술한 범위 내이면, 기능층의 전사성 및 이차 전지의 저온 출력을 더욱 향상시킬 수 있기 때문이다.
- [0020] 여기서, 본 발명에 있어서, 결합재의 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0021] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것이며, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법은, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법으로서, 이형 기재와, 상기 이형 기재 상에 인접하여 배치된 상기 기능층을 포함하는 비수계 이차 전지용 적층체를, 상기 기능층이 상기 비수계 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하고, 상기 기능층을 상기 비수계 이차 전지용 기재에 접촉시키는 공정과, 상기 이형 기재를 상기 기능층으로부터 박리하는 공정을 포함하고, 상기 기능층이 유기 입자 및 결합재를 포함하고, 상기 유기 입자가, 코어부와, 상기 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있고, 상기 코어부가, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고, 상기 셸부가, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어지고, 상기 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 70° 이상인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 특정한 전해액 팽윤도를 갖는 코어부 및 셸부를 구비하는 특정한 코어셸 구조를 갖는 유기 입자와, 결합재를 함유하는 기능층을, 물에 대한 접촉각이 특정한 값 이상인 이형 기재 상에 구비하는 이차 전지용 적층체를 사용하면, 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시키는 것이 가능한 이차 전지 부재를 제조할 수 있다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 의하면, 우수한 전사성을 갖고, 또한 비수계 이차 전지 중에서 높은 기능을 발휘할 수 있는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.
- [0023] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 부재를, 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 도 1은 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체의 기능층에 함유되는 유기 입자의 일례의 구조를 모식적으로 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0026] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체는, 기능층을 비수계 전지용 기재 상에 전사시켜, 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 용도로 사용되는 것이다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법은, 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여, 기능층과 비수계 이차 전지용 기재를 구비하는 비수계 이차 전지 부재를 제조하는 방법이다.
- [0027] 한편, 기능층은, 세퍼레이터나 전극 등의 이차 전지 부재의 내열성 및 강도를 향상시키기 위한 다공막층이어도 되고, 이차 전지 부재끼리를 접촉시키기 위한 접촉층이어도 되며, 다공막층과 접촉층의 쌍방의 기능을 발휘하는 층이어도 된다.
- [0028] (비수계 이차 전지용 적층체)
- [0029] 비수계 이차 전지용 적층체는 이형 기재, 및 당해 이형 기재에 접하도록 배치되고, 적어도 유기 입자 및 결합재를 포함하는 기능층을 구비한다. 그리고 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 특정한 값 이상이고, 기능층 중에서 유기 입자와 결합재가 병용되어 있고, 그리고 유기 입자가 특정한 코어셸 구조를 갖는다.
- [0030] 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하면, 기능층을 호적하게 이차 전지용 기재 상에 전사할 수 있고, 당해 전사 후의 기능층은, 전해액 중에서의 접촉성이 우수한 데다, 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시킬 수 있다. 게다가, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하면, 기능층용 조성물을 도포하기 위한 장치를

갖지 않는 경우에도, 기능층을 구비하는 이차 전지 부재의 제조가 가능하다. 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하면, 기능층용 조성물의 도포가 곤란한 이차 전지 기재(예를 들어 공경이 큰 부직포) 상에도 용이하게 기능층을 설치하는 것이 가능하게 된다.

[0031] <기능층>

[0032] 이차 전지용 적층체를 구성하는 기능층은, 상술한 바와 같이 유기 입자 및 결합제를 포함하고, 임의로 비도전성 입자(유기 입자 및 결합제에 해당하는 것을 제외함), 그 밖의 성분을 포함할 수 있다. 그리고 기능층은, 이차 전지용 기재 상으로 전사되어, 세퍼레이터나 전극 등의 이차 전지 부재를 구성한다.

[0033] <<유기 입자>>

[0034] 유기 입자는, 접촉층으로서 기능하는 기능층에 있어서는, 전해액 중에서 이차 전지 부재끼리, 예를 들어 세퍼레이터와 전극을 강고하게 접촉시키는 접촉체로서의 기능을 담당한다. 또한, 유기 입자는, 다공막층으로서 기능하는 기능층에 있어서는, 전해액 중에서 비도전성 입자끼리를 강고하게 결합시키는 결합체로서의 기능을 담당한다. 그리고, 유기 입자는, 코어부와, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있고, 코어부는, 전해액 팽윤도가 5배 이상 30배 이하인 중합체로 이루어지고, 또한, 셸부는, 전해액 팽윤도가 1배 초과 4배 이하인 중합체로 이루어지는 것을 특징으로 한다.

[0035] 여기서, 상기 구조 및 성상을 갖는 유기 입자는, 전해액 중에 있어서 우수한 접촉성을 발휘하고, 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다. 또한, 전극 기재나 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 이차 전지 부재(전극, 세퍼레이터)는, 감아 겹쳐진 상태로 보존 및 운반되는 경우가 있는데, 상기 기능층이 형성된 이차 전지용 기재는, 감아 겹쳐진 경우에도 블로킹(기능층을 개재한 이차 전지 부재끼리의 교착)을 발생하기 어렵고, 핸들링성이 우수하다.

[0036] 한편, 상기 유기 입자를 사용함으로써 상술한 바와 같은 우수한 효과가 얻어지는 이유는, 분명하지는 않지만, 이하와 같다고 추찰된다.

[0037] 즉, 유기 입자의 셸부를 구성하는 중합체는, 전해액에 대하여 팽윤된다. 이 때, 예를 들어 팽윤된 셸부의 중합체가 갖는 관능기가 활성화되어 이차 전지용 기재(예를 들어, 기능층이 접하는 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등)나 비도전성 입자의 표면과 화학적 또는 전기적인 상호 작용을 일으키는 등의 요인에 의해, 셸부는 전해액 중에서 이차 전지 부재나 비도전성 입자와 강고하게 접촉할 수 있다. 그 때문에, 유기 입자를 포함하는 기능층에 의해 이차 전지 부재끼리(예를 들어, 세퍼레이터와 전극)를 전해액 중에서 강력하게 접촉하거나, 비도전성 입자끼리를 전해액 중에서 강력하게 접촉하여 기능층의 강도 및 내열성을 높이거나 하는 것이 가능해지는 것으로 추찰된다.

[0038] 또한, 유기 입자를 포함하는 기능층을 접촉층으로서 사용한 경우, 상술한 바와 같이 전해액 중에서 세퍼레이터와 전극을 강력하게 접촉할 수 있으므로, 당해 기능층을 구비하는 이차 전지에서는, 기능층을 개재하여 접촉된 이차 전지 부재간(예를 들어, 세퍼레이터와 전극의 사이)에 공극이 생기기 어렵다. 그 때문에, 유기 입자를 포함하는 기능층을 사용한 이차 전지에서는, 이차 전지 내에 있어서 정극과 부극의 거리가 커지기 어려워, 이차 전지의 내부 저항을 작게 할 수 있는 동시에, 전극에 있어서의 전기 화학 반응의 반응장이 불균일해지기 어렵다. 또한, 당해 이차 전지에서는, 충방전을 반복해도 세퍼레이터와 전극의 사이에 공극이 생기기 어려워, 전지 용량이 저하되기 어렵다. 이에 의해, 우수한 내팽창성이나 고온 사이클 특성 등을 실현할 수 있는 것으로 추찰된다.

[0039] 또한, 유기 입자의 코어부를 구성하는 중합체는, 전해액에 대하여 크게 팽윤된다. 그리고, 중합체는, 전해액에 크게 팽윤된 상태에서는, 중합체의 분자 사이의 간극이 커져, 그 분자 사이를 이온이 지나기 쉬워진다. 또한, 유기 입자의 코어부의 중합체는, 셸부에 의해 완전히 덮여 있지 않다. 그 때문에, 전해액 중에 있어서 이온이 코어부를 지나기 쉬워지므로, 유기 입자는 높은 이온 확산성을 발현할 수 있다. 따라서, 상기 유기 입자를 사용하면, 기능층에 의한 저항의 상승을 억제하고, 저온 출력 특성 등의 전기적 특성의 저하를 억제하는 것도 가능하다.

[0040] 또한, 셸부를 구성하는 중합체는, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 상태에 있어서는, 통상, 접촉성을 갖지 않고, 전해액에 팽윤됨으로써 비로소 접촉성을 발현한다. 그 때문에, 유기 입자는, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 상태에 있어서, 통상, 접촉성을 발현하지 않는다. 이 때문에, 그 유기 입자를 포함하는 기능층은, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 상태에서는, 통상, 큰 접촉성을 발현하지 않아, 그 기능층이 형성된 세퍼레이터 기재 등의 기재는, 겹쳐도 블로킹을 일으키기 어려운 것으로 추찰된다. 한편, 유기 입자는, 전해액에 팽윤되지 않는 한은 접

착성을 전혀 발휘하지 않는다는 것은 아니며, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 상태여도, 예를 들어 일정 온도 이상(예를 들어 50℃ 이상)으로 가열됨으로써, 접착성을 발현할 수 있다.

- [0041] [유기 입자의 구조]
- [0042] 여기서, 유기 입자는, 코어부와, 코어부의 외표면을 덮는 셸부를 구비하는 코어셸 구조를 갖고 있다. 또한, 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있다. 즉, 유기 입자의 셸부는 코어부의 외표면을 덮고 있으나, 코어부의 외표면 전체를 덮고 있지는 않다. 외관상, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 완전히 덮여 있는 것처럼 보이는 경우라도, 셸부의 내외를 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부이다. 따라서, 예를 들어, 셸부의 외표면(즉, 유기 입자의 둘레면)부터 코어부의 외표면까지 연통하는 세공을 갖는 셸부를 구비하는 유기 입자는 상기 유기 입자에 포함된다.
- [0043] 구체적으로는, 유기 입자의 일례의 단면 구조를 도 1에 나타내는 바와 같이, 유기 입자(100)는 코어부(110) 및 셸부(120)를 구비하는 코어셸 구조를 갖는다. 여기서, 코어부(110)는 이 유기 입자(100)에 있어서 셸부(120)보다 내측에 있는 부분이다. 또한, 셸부(120)는 코어부(110)의 외표면(110S)을 덮는 부분으로, 통상은 유기 입자(100)에 있어서 가장 외측에 있는 부분이다. 그리고, 셸부(120)는 코어부(110)의 외표면(110S) 전체를 덮고 있는 것은 아니며, 코어부(110)의 외표면(110S)을 부분적으로 덮고 있다.
- [0044] 여기서, 유기 입자에서는, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률)은 바람직하게는 10% 이상, 보다 바람직하게는 20% 이상, 더욱 바람직하게는 30% 이상이고, 바람직하게는 95% 이하, 보다 바람직하게는 90% 이하, 더욱 바람직하게는 70% 이하이다. 피복률을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 게다가 기능층의 블로킹을 억제할 수 있다. 또한, 피복률을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 기능층의 이온 확산성이 높아지고, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0045] 한편, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 덮이는 평균 비율은 유기 입자의 단면 구조의 관찰 결과로부터 측정할 수 있다. 구체적으로는, 이하에 설명하는 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0046] 먼저, 유기 입자를 상온 경화성의 에폭시 수지 중에 충분히 분산시킨 후, 포매하여, 유기 입자를 함유하는 블록편을 제작한다. 다음으로, 블록편을, 다이아몬드날을 구비한 마이크로톰으로 두께 80 nm~200 nm의 박편상으로 잘라내어, 측정용 시료를 제작한다. 그 후, 필요에 따라, 예를 들어 사산화루테늄 또는 사산화오스뮴을 사용하여 측정용 시료에 염색 처리를 실시한다.
- [0047] 다음으로, 이 측정용 시료를, 투과형 전자 현미경(TEM)에 세트하여, 유기 입자의 단면 구조를 사진 촬영한다. 전자 현미경의 배율은, 유기 입자 1개의 단면이 시야에 들어오는 배율이 바람직하고, 구체적으로는 10,000배 정도가 바람직하다.
- [0048] 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 이용하여, 하기의 식(1)에 의해, 그 유기 입자의 코어부의 외표면이 셸부에 의해 덮이는 비율 Rc를 산출한다.
- [0049] 피복 비율 Rc(%) = (D2/D1) × 100 · · · (1)
- [0050] 상기의 피복 비율 Rc를, 20개 이상의 유기 입자에 대하여 측정하고, 그 평균값을 계산하여, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률)로 한다.
- [0051] 여기서, 상기의 피복 비율 Rc는, 단면 구조로부터 매뉴얼로 계산할 수도 있으나, 시판의 화상 해석 소프트웨어를 사용하여 계산할 수도 있다. 시판의 화상 해석 소프트웨어로서, 예를 들어 「AnalySIS Pro」(올림푸스 주식회사 제조)를 사용할 수 있다.
- [0052] 또한, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50은, 바람직하게는 0.1 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.2 μm 이상이고, 바람직하게는 1 μm 이하, 보다 바람직하게는 0.8 μm 이하이다. 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 내부 저항의 상승을 억제하고, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접착성을 높이고, 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0053] 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50은, 고형분 농도 15 질량%로 조정된 수분산 용액의, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치를 사용하여 습식 측정된 입자경 분포에 있어서, 소경측에서부터 계산한 누적 체적이 50%가

되는 입자경으로서 구할 수 있다.

- [0054] 한편, 유기 입자는, 소기의 효과를 현저하게 손상하지 않는 한, 상술한 코어부 및 셸부 이외에 임의의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 구체적으로는, 예를 들어, 유기 입자는, 코어부의 내부에, 코어부와는 별도의 중합체로 형성된 부분을 갖고 있어도 된다. 구체예를 들면, 유기 입자를 시드 중합법으로 제조하는 경우에 사용한 시드 입자가, 코어부의 내부에 잔류하고 있어도 된다. 단, 소기의 효과를 현저하게 발휘하는 관점에서는, 유기 입자는 코어부 및 셸부만을 구비하는 것이 바람직하다.
- [0055] -코어부-
- [0056] 유기 입자의 코어부는, 전해액에 대하여 소정의 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어진다. 구체적으로는, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도는 5배 이상일 필요가 있고, 6배 이상인 것이 바람직하고, 7배 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 30배 이하일 필요가 있고, 25배 이하인 것이 바람직하고, 20배 이하인 것이 보다 바람직하고, 15배 이하인 것이 더욱 바람직하다. 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 이온 확산성을 높여, 이차 전지의 저온 출력 특성 등의 전기적 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 집착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 게다가 코어부의 전해액 중으로의 용출을 충분히 억제할 수 있다. 또한, 기능층이 막화되는 것에서 기인하는 이온 전도의 저해가 억제되어, 이차 전지의 저온 출력 특성을 확보할 수 있다.
- [0057] 여기서, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위하여 사용하는 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5, SP값 12.7(cal/cm³)^{1/2})에, 지지 전해질로서 LiPF₆을 1 mol/L의 농도로 녹인 것을 사용한다.
- [0058] 그리고, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도는, 구체적으로는, 하기와 같이 하여 측정할 수 있다.
- [0059] 먼저, 유기 입자의 코어부의 중합체를 준비한다. 예를 들어, 유기 입자의 조제에 있어서 코어부를 형성하기 위하여 행하는 것과 동일한 공정을 실시함으로써 얻어진 중합체를 준비한다. 그 후, 준비한 중합체에 의해 필름을 제작한다. 예를 들어 중합체가 고체이면, 온도 25℃, 48시간의 조건으로 중합체를 건조한 후, 그 중합체를 필름상으로 성형하여, 두께 0.5 mm의 필름을 제작한다. 또한, 예를 들어, 중합체가 라텍스 등의 용액 또는 분산액인 경우에는, 그 용액 또는 분산액을, 폴리테트라플루오로에틸렌제의 살레에 넣고, 온도 25℃, 48시간의 조건으로 건조하여, 두께 0.5 mm의 필름을 제작한다.
- [0060] 다음으로, 상기와 같이 하여 제작한 필름을 1 cm 정방형으로 재단하여, 시험편을 얻는다. 이 시험편의 중량을 측정하여, W₀으로 한다. 또한, 이 시험편을 상기 전해액에 온도 60℃에서 72시간 침지하고, 그 시험편을 전해액으로부터 취출한다. 취출한 시험편의 표면의 전해액을 닦아내고, 침지 후의 시험편의 중량 W₁을 측정한다.
- [0061] 그리고, 이들 중량 W₀ 및 W₁을 이용하여, 팽윤도 S(배)를, S = W₁/W₀으로 계산한다.
- [0062] 한편, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 조정하는 방법으로는, 예를 들어, 전해액의 SP값을 고려하여, 당해 코어부의 중합체를 제조하기 위한 단량체의 종류 및 양을 적절하게 선택하는 것을 들 수 있다. 일반적으로, 중합체의 SP값이 전해액의 SP값에 가까운 경우, 그 중합체는 그 전해액에 팽윤되기 쉬운 경향이 있다. 한편, 중합체의 SP값이 전해액의 SP값으로부터 떨어져 있으면, 그 중합체는 그 전해액에 팽윤되기 어려운 경향이 있다.
- [0063] 여기서 SP값이란, 용해도 파라미터를 의미한다.
- [0064] 그리고, SP값은, 한센 솔루빌리티 파라미터스 유저즈 핸드북 제2판(Hansen Solubility Parameters A User's Handbook, 2ndEd(CRCPress))에서 소개되는 방법을 이용하여 산출할 수 있다.
- [0065] 또한, 유기 화합물의 SP값은, 그 유기 화합물의 분자 구조로부터 추산하는 것도 가능하다. 구체적으로는, SMILE의 식으로부터 SP값을 계산할 수 있는 시뮬레이션 소프트웨어(예를 들어 「HSPiP」(<http://www.hansen-solubility.com>))를 이용하여 계산할 수 있다. 이 시뮬레이션 소프트웨어에서는, 한센 솔루빌리티 파라미터스 유저즈 핸드북 제2판(Hansen SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook SecondEdition, Charles M.Hansen)에 기재된 이론에 기초하여, SP값이 구해지고 있다.
- [0066] 코어부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 그 중합체의 전해액 팽윤도가 상기 범위가 되는 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 그러한 단량체로는, 예를 들어, 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 염화비닐계 단량체; 아세트산비닐 등의 아세트산비닐계 단량체; 스티렌, α-메틸스티렌, 스티렌술폰산, 부톡시스티렌, 비닐나

프탈렌 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; 메타크릴산 2-하이드록시에틸 등의 (메트)아크릴산 유도체; 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; 1,3-부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체; 등을 들 수 있다. 또한, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0067] 한편, 본 명세서에 있어서 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메트)아크릴로」는, 아크릴로 및/또는 메타크릴로를 의미한다.

[0068] 상기의 단량체 중에서도, 코어부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, (메트)아크릴산에스테르 단량체, (메트)아크릴로니트릴 단량체를 사용하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 즉, 코어부의 중합체는, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위 또는 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하고, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 것이 보다 바람직하고, 메타크릴산메틸 유래의 단량체 단위를 포함하는 것이 특히 바람직하다. 이에 의해, 중합체의 팽윤도의 제어가 용이해지는 동시에, 유기 입자를 사용한 기능층의 이온 확산성을 한층 더 높일 수 있다.

[0069] 한편, 본 발명에 있어서 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 구조 단위가 포함되어 있다」라는 것을 의미한다.

[0070] 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 60 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 80 질량% 이상이고, 바람직하게는 98 질량% 이하, 보다 바람직하게는 97 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 95 질량% 이하이다. (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 이온 확산성을 높여, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 정착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0071] 또한, 코어부의 중합체는, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체로는, 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 및, 수산기를 갖는 단량체를 들 수 있다.

[0072] 그리고, 카르복실산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 모노카르복실산, 디카르복실산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 예를 들어, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 예를 들어, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0073] 또한, 술폰산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.

[0074] 또한, 인산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다. 한편, 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.

[0075] 또한, 수산기를 갖는 단량체로는, 예를 들어, 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필 등을 들 수 있다.

[0076] 이들 중에서도, 산기 함유 단량체로는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.

[0077] 또한, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0078] 또한, 코어부의 중합체에 있어서의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는

10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 질량% 이하이다. 산기 함유 단량체 단위의 비율을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 유기 입자의 조제시에, 코어부의 중합체의 분산성을 높이고, 코어부의 중합체의 외표면에 대하여, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부를 형성하기 쉽게 할 수 있다.

[0079] 또한, 코어부의 중합체는, 상기 단량체 단위에 더하여, 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 포함함으로써, 중합체의 팽윤도를, 상기의 범위에 용이하게 들어가게 할 수 있다.

[0080] 가교성 단량체로는, 예를 들어, 당해 단량체에 2개 이상의 중합 반응성기를 갖는 다관능 단량체를 들 수 있다. 이러한 다관능 단량체로는, 예를 들어, 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. 이들 중에서도, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 용이하게 제어하는 관점에서, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르, 글리시딜메타크릴레이트가 바람직하고, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트가 보다 바람직하다. 또한, 이들은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.

[0081] 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. 코어부의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 구체적인 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이고, 바람직하게는 7 질량% 이하, 보다 바람직하게는 6 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 4.5 질량% 이하이다. 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접촉성을 높이고, 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 가교성 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 유기 입자의 조제시의 중합 안정성이 확보되어, 얻어지는 유기 입자를 호적한 입자상으로 할 수 있다.

[0082] 또한, 코어부의 중합체의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 0℃ 이상, 보다 바람직하게는 30℃ 이상, 더욱 바람직하게는 60℃ 이상이고, 바람직하게는 150℃ 이하, 보다 바람직하게는 130℃ 이하, 더욱 바람직하게는 110℃ 이하이다. 코어부의 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접촉성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0083] 또한, 코어부의 직경은, 유기 입자의 체적 평균 입자경 100%에 대하여, 바람직하게는 50% 이상, 보다 바람직하게는 60% 이상, 더욱 바람직하게는 70% 이상, 특히 바람직하게는 80% 이상이고, 바람직하게는 99% 이하, 보다 바람직하게는 98.5% 이하, 더욱 바람직하게는 98% 이하이다. 코어부의 직경을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 이온 확산성을 높일 수 있다. 한편, 코어부의 직경을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 유기 입자의 접촉성을 높일 수 있다.

[0084] 여기서, 코어부의 직경은, 유기 입자의 제조 과정에 있어서 얻어지는, 셸부를 형성하기 전의 입자상의 중합체의 체적 평균 입자경 D50으로서 측정할 수 있다. 이러한 셸부를 형성하기 전의 입자상의 중합체는, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체에 상당한다. 한편, 셸부를 형성하기 전의 입자상의 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50과 동일하게 측정할 수 있다.

[0085] -셸부-

[0086] 유기 입자의 셸부는, 코어부의 전해액 팽윤도보다 작은 소정의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어진다. 구체적으로는, 셸부의 중합체의 전해액 팽윤도는, 1배 초과 4배 이하일 필요가 있고, 1.1배 이상인 것이 바람직하고, 1.2배 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 3.5배 이하인 것이 바람직하고, 3배 이하인 것이 보다 바람직하고, 2.5배 이하인 것이 더욱 바람직하다. 셸부의 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 이온 확산성을 높여, 이차 전지의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 전해액 중에서의 유기 입자의 접촉성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 셸부의 중합체의 전해액 팽윤도를 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접촉성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 게다가, 기능층이 막화되는 것에서 기인하는 이온 전도의 저해가 억

제되어, 이차 전지의 저온 출력 특성을 확보할 수 있다.

- [0087] 여기서, 셀부의 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위하여 사용하는 전해액으로는, 코어부의 중합체의 전해액 팽윤도를 측정하기 위하여 사용하는 전해액과 동일한 것을 사용한다.
- [0088] 그리고, 셀부의 중합체의 전해액 팽윤도는, 구체적으로는, 하기와 같이 하여 측정할 수 있다.
- [0089] 먼저, 유기 입자의 셀부의 중합체를 준비한다. 예를 들어, 유기 입자의 조제에 있어서, 코어부의 형성에 사용하는 단량체 조성물 대신에 셀부의 형성에 사용하는 단량체 조성물을 사용하여, 코어부의 제조 방법과 동일하게 하여 중합체를 제조한다.
- [0090] 그 후, 코어부의 중합체의 팽윤도의 측정 방법과 동일한 방법으로, 셀부의 중합체에 의해 필름을 제작하고, 그 필름으로부터 시험편을 얻어, 팽윤도 S를 측정한다.
- [0091] 여기서, 셀부의 중합체의 전해액 팽윤도를 조정하는 방법으로는, 예를 들어, 전해액의 SP값을 고려하여, 당해 셀부의 중합체를 제조하기 위한 단량체의 종류 및 양을 적절하게 선택하는 것을 들 수 있다.
- [0092] 그리고, 셀부의 중합체를 조제하기 위하여 사용하는 단량체로는, 그 중합체의 전해액 팽윤도가 상기 범위가 되는 것을 적당히 선택하여 사용할 수 있다. 그러한 단량체로는, 예를 들어, 코어부의 중합체를 제조하기 위하여 사용할 수 있는 단량체로서 예시한 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다. 또한, 이러한 단량체는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0093] 이들 단량체 중에서도, 셀부의 중합체의 조제에 사용되는 단량체로는, 방향족 비닐 단량체가 바람직하다. 즉, 셀부의 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 방향족 비닐 단량체 중에서도, 스티렌 및 스티렌술폰산 등의 스티렌 유도체가 보다 바람직하다. 방향족 비닐 단량체를 사용하면, 중합체의 전해액 팽윤도를 제어하기 쉽다. 또한, 유기 입자의 접착성을 한층 더 높일 수 있다.
- [0094] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 방향족 비닐 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 85 질량% 이상이고, 바람직하게는 100 질량% 이하, 보다 바람직하게는 99.9 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 99.5 질량% 이하이다. 방향족 비닐 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 전해액 중에서의 기능층의 접착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 방향족 비닐 단량체 단위의 비율을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 기능층의 이온 확산성을 높여, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0095] 또한, 셀부의 중합체는, 방향족 비닐 단량체 단위 이외에, 산기 함유 단량체 단위를 포함할 수 있다. 여기서, 산기 함유 단량체로는, 산기를 갖는 단량체, 예를 들어, 카르복실산기를 갖는 단량체, 술폰산기를 갖는 단량체, 인산기를 갖는 단량체, 및, 수산기를 갖는 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, 산기 함유 단량체로는, 코어부에 포함할 수 있는 산기 함유 단량체 단위를 구성할 수 있는 단량체와 동일한 단량체를 들 수 있다.
- [0096] 그 중에서도, 산기 함유 단량체로는, 카르복실산기를 갖는 단량체가 바람직하고, 그 중에서도 모노카르복실산이 바람직하고, (메트)아크릴산이 보다 바람직하다.
- [0097] 또한, 산기 함유 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0098] 셀부의 중합체 중의 산기 함유 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 1 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이상이고, 바람직하게는 20 질량% 이하, 보다 바람직하게는 10 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 7 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.
- [0099] 또한, 셀부의 중합체는, 가교성 단량체 단위를 포함할 수 있다. 가교성 단량체로는, 예를 들어, 코어부의 중합체에 사용할 수 있는 가교성 단량체로서 예시한 것과 동일한 단량체를 들 수 있다. 또한, 가교성 단량체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0100] 그리고, 셀부의 중합체에 있어서의 가교성 단량체 단위의 비율은, 바람직하게는 0.1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.2 질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 질량% 이상이고, 바람직하게는 5 질량% 이하, 보다 바람직하게는 4 질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3 질량% 이하이다.

- [0101] 또한, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 50℃ 이상, 보다 바람직하게는 60℃ 이상, 더욱 바람직하게는 70℃ 이상이고, 바람직하게는 200℃ 이하, 보다 바람직하게는 180℃ 이하, 더욱 바람직하게는 150℃ 이하이다. 셀부의 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층의 블로킹을 억제할 수 있는 동시에, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 전해액 중에 있어서의 유기 입자의 접착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0102] 또한, 셀부는, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50에 대하여, 소정의 범위에 들어가는 평균 두께를 갖는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50에 대한 셀부의 평균 두께(코어셀 비율)는, 바람직하게는 1.5% 이상, 보다 바람직하게는 2% 이상이고, 바람직하게는 40% 이하, 보다 바람직하게는 30% 이하, 더욱 바람직하게는 20% 이하이다. 셀부의 평균 두께를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 전해액 중에서의 유기 입자의 접착성을 높이고, 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있고, 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0103] 여기서, 셀부의 평균 두께는, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 유기 입자의 단면 구조를 관찰함으로써 구해진다. 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 중합체의 입자에 의해 구성되어 있고, 또한, 유기 입자의 직경 방향에서, 셀부를 구성하는 입자끼리가 겹치지 않고, 그들 중합체의 입자가 단층으로 셀부를 구성하고 있는 경우에는, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경을 셀부의 평균 두께로 한다.
- [0104] 또한, 셀부의 형태는 특별히 제한되지 않지만, 셀부는, 중합체의 입자에 의해 구성되어 있는 것이 바람직하다. 셀부가 중합체의 입자에 의해 구성되어 있는 경우, 유기 입자의 직경 방향으로 셀부를 구성하는 입자가 복수 겹쳐져 있어도 된다. 단, 유기 입자의 직경 방향에서는, 셀부를 구성하는 입자끼리가 겹치지 않고, 그들 중합체의 입자가 단층으로 셀부를 구성하고 있는 것이 바람직하다.
- [0105] 또한, 셀부가 중합체의 입자에 의해 구성되어 있는 경우, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 바람직하게는 10 nm 이상, 보다 바람직하게는 20 nm 이상, 더욱 바람직하게는 30 nm 이상이고, 바람직하게는 200 nm 이하, 보다 바람직하게는 150 nm 이하, 더욱 바람직하게는 100 nm 이하이다. 개수 평균 입자경을 상기 범위에 들어가게 함으로써, 이온 확산성과 접착성의 밸런스를 양호하게 할 수 있다.
- [0106] 한편, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 투과형 전자 현미경(TEM)을 사용하여 유기 입자의 단면 구조를 관찰함으로써 구해진다. 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.
- [0107] [유기 입자의 조제 방법]
- [0108] 그리고, 상술한 코어셀 구조를 갖는 유기 입자는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 단량체와, 셀부의 중합체의 단량체를 사용하여, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써, 조제할 수 있다. 구체적으로는, 유기 입자는, 앞 단계의 중합체를 나중 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 것 같은 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.
- [0109] 이에, 이하에, 다단계 유화 중합법에 의해 상기 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 얻는 경우의 일례를 나타낸다.
- [0110] 중합시에는, 통상적인 방법에 따라, 유화제로서, 예를 들어, 도데실벤젠술폰산나트륨, 도데실황산나트륨 등의 음이온성 계면 활성제, 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 소르비탄모노라우레이트 등의 비이온성 계면 활성제, 또는 옥타데실아민아세트산염 등의 양이온성 계면 활성제를 사용할 수 있다. 또한, 중합 개시제로서, 예를 들어, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 과황산칼륨, 큐멘퍼옥사이드 등의 과산화물, 2,2'-아조비스(2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드), 2,2'-아조비스(2-아미도노프로판)염산염 등의 아조 화합물을 사용할 수 있다.
- [0111] 그리고, 중합 순서로는, 먼저, 코어부를 형성하는 단량체 및 유화제를 혼합하고, 일괄적으로 유화 중합함으로써 코어부를 구성하는 입자상의 중합체를 얻는다. 또한, 이 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 존재 하에 셀부를 형성하는 단량체의 중합을 행함으로써, 상술한 코어셀 구조를 갖는 유기 입자를 얻을 수 있다.
- [0112] 이 때, 코어부의 외표면을 셀부에 의해 부분적으로 덮는 관점에서, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체는 복수회로 분할하여, 혹은, 연속해서 중합계에 공급하는 것이 바람직하다. 셀부의 중합체를 형성하는 단량체를 중합계

에 분할하여, 혹은, 연속으로 공급함으로써, 셀부를 구성하는 중합체가 입자상으로 형성되고, 이 입자가 코어부와 결합함으로써, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성할 수 있다.

[0113] 여기서, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체를 복수회로 분할하여 공급하는 경우에는, 단량체를 분할하는 비율에 따라 셀부를 구성하는 입자의 입자경 및 셀부의 평균 두께를 제어하는 것이 가능하다. 또한, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체를 연속으로 공급하는 경우에는, 단위 시간당의 단량체의 공급량을 조정함으로써, 셀부를 구성하는 입자의 입자경 및 셀부의 평균 두께를 제어하는 것이 가능하다.

[0114] 또한, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체로서 중합 용매에 대하여 친화성이 낮은 단량체를 사용하면, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 중합 용매가 물인 경우, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체는, 소수성 단량체를 포함하는 것이 바람직하고, 방향족 비닐 단량체를 포함하는 것이 특히 바람직하다.

[0115] 또한, 셀부의 중합에 사용하는 유화제량을 적게 하면, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성하기 쉬워지는 경향이 있다. 따라서, 적절히 유화제량을 조정하는 것에 의해서도, 코어부를 부분적으로 덮는 셀부를 형성할 수 있다.

[0116] 한편, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 체적 평균 입자경 D50, 셀부를 형성한 후의 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50, 및, 셀부를 구성하는 입자의 개수 평균 입자경은, 예를 들어, 유화제의 양, 단량체의 양 등을 조정함으로써, 원하는 범위로 할 수 있다.

[0117] 또한, 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 평균 비율은, 코어부를 구성하는 입자상의 중합체의 체적 평균 입자경 D50에 대응시켜, 예를 들어, 유화제의 양, 및, 셀부의 중합체를 형성하는 단량체의 양을 조정함으로써, 원하는 범위로 할 수 있다.

[0118] <<결착제>>

[0119] 상술한 바와 같이, 유기 입자는, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 상태에서는, 통상, 접착성을 발현하지 않는다. 그 때문에, 전해액으로의 침지 전에 기능층에 포함되는 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제하고, 또한 이형 기재 상에의 기능층의 형성 및 당해 기능층의 이차 전지용 기재 상으로의 전사를 호적하게 행하는 관점에서, 결착제를 사용할 필요가 있다. 한편, 「결착제」에는 상술한 유기 입자는 포함되지 않는다. 그리고 결착제로서, 전해액에 팽윤되어 있지 않은 온도 25℃의 환경 하에 있어서 유기 입자보다 높은 접착성을 발휘할 수 있는, 기능층용 입자상 중합체를 기능층에 함유시키는 것이 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체 등의 결착제를 사용함으로써, 전해액에 팽윤되어 있는 상태 및 팽윤되어 있지 않은 상태의 양방에 있어서, 기능층을 구성하는 성분이 기능층으로부터 탈락하는 것을 억제할 수 있다. 게다가, 이형 기재 및 이차 전지용 기재 쌍방에 대한 기능층의 건조 상태에서의 접착성을 확보할 수 있기 때문에, 이차 전지용 적층체의 제조를 확실하게 행할 수 있고, 게다가 당해 이차 전지용 적층체를 사용하여, 기능층을 구비하는 이차 전지 부재를 용이하게 제조할 수 있다.

[0120] 그리고, 상기 유기 입자와 병용하는 기능층용 입자상 중합체로는, 비수용성이며, 수중에 분산 가능한 기지의 입자상 중합체, 예를 들어, 열가소성 엘라스토머를 들 수 있다. 그리고, 열가소성 엘라스토머로는, 공액 디엔계 중합체 및 아크릴계 중합체가 바람직하고, 아크릴계 중합체가 보다 바람직하다.

[0121] 여기서, 공액 디엔계 중합체란, 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리키고, 공액 디엔계 중합체의 구체예로는, 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR) 등의 방향족 비닐 단량체 단위 및 지방족 공액 디엔 단량체 단위를 포함하는 중합체를 들 수 있다. 또한, 아크릴계 중합체란, (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 중합체를 가리킨다.

[0122] 한편, 이들 기능층용 입자상 중합체는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 단, 2종류 이상을 조합한 기능층용 입자상 중합체를 사용하는 경우, 이러한 중합체는, 상술한 소정의 전해액 팽윤도를 갖는 중합체로 이루어지는 코어셀 구조를 갖는 유기 입자와는 다른 것이다.

[0123] 또한, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴계 중합체는, (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위를 포함하는 것이 더욱 바람직하다. 이에 의해, 기능층의 강도를 높일 수 있다.

[0124] 여기서, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴계 중합체에 있어서, (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위 및 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 합계량에 대한 (메트)아크릴로니트릴 단량체 단위의 양의 비율은, 바람직하게는 1 질량% 이상, 보다 바람직하게는 2 질량% 이상이고, 바람직하게는 30 질량% 이하, 보다 바람직하게는

25 질량% 이하이다. 상기 비율을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴계 중합체의 강도를 높여, 당해 아크릴계 중합체를 사용한 기능층의 강도를 보다 높게 할 수 있다. 또한, 상기 비율을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체로서의 아크릴계 중합체가 전해액에 대하여 적당하게 팽윤되기 때문에, 기능층의 이온 전도성의 저하 및 이차 전지의 저온 출력 특성의 저하를 억제할 수 있다.

[0125] 또한, 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 -50°C 이상, 보다 바람직하게는 -40°C 이상이고, 바람직하게는 25°C 이하, 보다 바람직하게는 0°C 이하, 더욱 바람직하게는 -5°C 이하이다. 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도를 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 형성할 때, 기능층의 전사성을 더욱 높일 수 있다.

[0126] 또한, 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 바람직하게는 $0.1\ \mu\text{m}$ 이상 $0.5\ \mu\text{m}$ 이하이다. 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체의 분산성을 높일 수 있다. 또한, 체적 평균 입자경 D50을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 기능층용 입자상 중합체의 접착성을 높일 수 있어, 기능층의 전사성을 더욱 높일 수 있다. 한편, 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50과 동일하게 측정할 수 있다.

[0127] 그리고, 기능층 중의 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 배합량은, 유기 입자 100 질량부당, 5 질량부 이상인 것이 바람직하고, 10 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 또한, 40 질량부 이하인 것이 바람직하고, 30 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 함유량을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 건조 상태의 기능층의 이형 기재에 대한 접착성이 확보되고, 또한 이차 전지용 기재에 대한 접착성도 확보되기 때문에, 기능층의 전사성을 확보할 수 있다. 또한, 전해액 중에서의 기능층의 접착성도 높일 수 있다. 한편, 결정체로서의 기능층용 입자상 중합체의 함유량을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 이형 기재로부터의 기능층의 박리가 용이해져, 기능층의 전사성을 더욱 높일 수 있다. 게다가 기능층의 이온 확산성이 저하되는 것을 억제하여, 이차 전지의 저온 출력 특성을 확보할 수 있다.

[0128] 기능층용 입자상 중합체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 유화 중합법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 수중에서 중합을 할 수 있어, 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 그대로 기능층용 조성물의 재료로서 효과적으로 사용할 수 있으므로, 유화 중합법 및 현탁 중합법이 바람직하다. 또한, 기능층용 입자상 중합체로서의 중합체를 제조할 때, 그 반응계는 분산제를 포함하는 것이 바람직하다. 기능층용 입자상 중합체는, 통상, 실질적으로 그것을 구성하는 중합체에 의해 형성되는데, 중합시에 사용한 첨가제 등의 임의의 성분을 동반하고 있어도 된다.

[0129] <<비도전성 입자>>

[0130] 다공막층으로서 기능할 수 있는 기능층에 배합되는 비도전성 입자로는, 특별히 한정되지 않고, 비수계 이차 전지에 사용되는 기지의 비도전성 입자를 들 수 있다.

[0131] 구체적으로는, 비도전성 입자로는, 무기 미립자와, 상술한 유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체(결착제) 이외의 유기 미립자의 쌍방을 사용할 수 있으나, 통상은 무기 미립자가 사용된다. 그 중에서도, 비도전성 입자의 재료로는, 비수계 이차 전지의 사용 환경 하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로 안정적인 재료가 바람직하다. 이러한 관점에서 비도전성 입자의 재료의 바람직한 예를 들면, 산화알루미늄(알루미나), 수화알루미늄 산화물(베마이트), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 산화칼슘, 산화티탄(티타니아), BaTiO_3 , ZrO , 알루미늄나-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 텔크, 몬모릴로나이트 등의 점토 미립자; 등을 들 수 있다. 또한, 이들 입자는 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리, 고용체화 등이 처리되어 있어도 된다.

[0132] 한편, 상술한 비도전성 입자는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한 비도전성 입자의 기능층 중의 배합량은 적당히 조절할 수 있다.

[0133] <<그 밖의 성분>>

[0134] 기능층은, 상술한 성분 이외에도, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 이들 그 밖의 성분으로는, 예

를 들어, 젖음제, 점도 조정제, 전해액 첨가제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다. 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0135] 여기서 후술하는 바와 같이, 기능층은, 통상, 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포 및 건조하여 형성된다. 이에, 기능층용 조성물의 이형 기재 상에 있어서의 도포 불균일을 개선하는 등의 관점에서, 젖음제를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0136] 기능층 중(및 기능층용 조성물) 중의 젖음제의 배합량은, 유기 입자 100 질량부당, 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 바람직하고, 5 질량부 이하인 것이 보다 바람직하다. 젖음제의 함유량을 상기 범위의 하한값 이상으로 함으로써, 기능층용 조성물의 도포 불균일을 억제할 수 있어, 얻어지는 기능층의 이형 기재에 대한 접착성을 확보할 수 있다. 한편, 젖음제의 함유량을 상기 범위의 상한값 이하로 함으로써, 이차 전지용 적층체를 사용하여 이차 전지용 기재 상에 기능층을 형성할 때의 기능층의 전사성을 더욱 높이고, 또한, 전해액 중에서의 기능층의 접착성을 확보할 수 있다.
- [0137] <이형 기재>
- [0138] 이차 전지용 적층체를 구성하는 이형 기재는, 그 위에 인접하여 상술한 기능층이 배치되는 것이며, 또한 당해 기능층을 이차 전지용 기재 상에 전사할 때에는, 기능층으로부터 용이하게 박리할 수 있는 기재이다. 한편, 이형 기재의 형상(필름 등), 재질은 특별히 한정되지 않고, 공지된 것을 채용할 수 있다.
- [0139] 여기서, 이형 기재의 물에 대한 접촉각은 70° 이상일 필요가 있고, 80° 이상인 것이 바람직하고, 90° 이상인 것이 보다 바람직하고, 98° 이상인 것이 더욱 바람직하며, 한편, 130° 이하인 것이 바람직하고, 120° 이하인 것이 보다 바람직하고, 105° 이하인 것이 더욱 바람직하다. 이형 기재의 물에 대한 접촉각이 70° 미만이면, 수계의 기능층용 조성물로부터 형성되는 기능층이 이형 기재에 과도하게 접촉하게 되어, 기능층의 전사성을 확보할 수 없다. 한편, 물에 대한 접촉각이 130° 이하임으로써, 기능층용 조성물을 이형 기재 상으로 도포할 때의 도포 불균일을 억제할 수 있다.
- [0140] <비수계 이차 전지용 적층체의 제조 방법>
- [0141] 이형 기재 상에 기능층을 형성하여, 이차 전지용 적층체를 제조하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 통상은, 기능층용 조성물을 이형 기재 상에서 건조하는 방법을 채용한다.
- [0142] 한편, 기능층용 조성물 중에 포함되는 각 성분은, 상술한 기능층에 포함되는 것에 대응하여 선택할 수 있고, 그들 각 성분의 기능층용 조성물 중의 호적한 존재비는, 기능층 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하게 한다.
- [0143] <<비수계 이차 전지 기능층용 조성물>>
- [0144] 여기서, 기능층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정되지는 않지만, 통상은, 유기 입자와, 결합제와, 분산매로서의 물과, 필요에 따라 사용되는 비도전성 입자 및 젖음제 등의 그 밖의 성분을 혼합하여 기능층용 조성물을 조제한다. 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 각 성분을 효율 좋게 분산시키기 위하여, 통상은 혼합 장치로서 분산기를 사용하여 혼합을 행한다.
- [0145] 분산기는, 상기 성분을 균일하게 분산 및 혼합할 수 있는 장치가 바람직하다. 예를 들면, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 너겟기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플래네티리 믹서 등을 들 수 있다. 또한, 높은 분산 웨어를 가할 수 있는 관점에서, 비즈 밀, 롤 밀, 필 믹스 등의 고분산 장치도 들 수 있다.
- [0146] 얻어지는 기능층용 조성물의 점도는, 특별히 한정되지 않지만, 1 mPa·s 이상인 것이 바람직하고, 5 mPa·s 이상인 것이 보다 바람직하고, 10 mPa·s 이상인 것이 더욱 바람직하고, 15 mPa·s 이상인 것이 특히 바람직하며, 100 mPa·s 이하인 것이 바람직하고, 90 mPa·s 이하인 것이 보다 바람직하다. 기능층용 조성물의 점도가 상기 범위 내이면, 기능층용 조성물 중에서 유기 입자 등의 각 성분을 양호하게 분산시키면서, 기능층용 조성물의 이형 기재 상에 대한 도포성을 확보할 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서 「점도」란, B형 점도계를 사용하여, 온도 25℃, 회전 속도 60 rpm으로 측정되는 값을 가리킨다.
- [0147] 그리고, 기능층용 조성물의 표면 장력은, 20 mN/m 이상인 것이 바람직하고, 25 mN/m 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 mN/m 이하인 것이 바람직하고, 40 mN/m 이하인 것이 보다 바람직하다. 기능층용 조성물의 표면 장력이 상기 범위의 하한값 이상이면, 얻어지는 기능층의 전해액 중에서의 접착성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 기능층용 조성물의 표면 장력이 상기 범위의 상한값 이하이면, 기능층용 조성물을 이형 기재 상으로 도포할 때의 도포 불균일을 억제할 수 있고, 또한, 기능층의 전사성이 향상된다. 기능층용 조성물의 표면 장력은, 예를 들

어 젓음제나 결착제의 양을 변경함으로써, 적당히 조절할 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서 기능층 조성물의 「표면 장력」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

- [0148] <<이형 기재 상에 기능층을 형성하는 방법>>
- [0149] 상술한 기능층용 조성물을 사용하여, 이형 기재 상에 기능층을 형성하는 방법으로는, 이하 1), 2)의 방법:
- [0150] 1) 기능층용 조성물을 이형 기재의 표면에 도포하고, 이어서 건조하는 방법
- [0151] 2) 기능층용 조성물에 이형 기재를 침지 후, 이것을 건조하는 방법
- [0152] 을 들 수 있다.
- [0153] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 기능층의 막두께 제어를 하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 이 1)의 방법은, 상세하게는, 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하는 공정(도포 공정), 이형 기재 상에 도포된 기능층용 조성물을 건조시켜 기능층을 형성하는 공정(기능층 형성 공정)을 구비한다.
- [0154] 도포 공정에 있어서, 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하는 방법은, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 얇은 기능층을 형성하는 점에서, 그라비아법, 스프레이 코팅법이 바람직하다.
- [0155] 또한 기능층 형성 공정에 있어서, 이형 기재 상의 기능층용 조성물을 건조하는 방법으로는 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있으며, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 30~80℃이고, 건조 시간은 바람직하게는 30초~10분이다.
- [0156] 여기서, 이형 기재 상에 형성된 기능층의 두께는, 바람직하게는 0.01 μm 이상, 보다 바람직하게는 0.1 μm 이상, 더욱 바람직하게는 0.5 μm 이상이고, 바람직하게는 20 μm 이하, 보다 바람직하게는 10 μm 이하, 더욱 바람직하게는 5 μm 이하이다. 기능층의 두께가 상기 범위의 하한값 이상임으로써, 기능층의 강도를 충분히 확보할 수 있고, 상기 범위의 상한값 이하임으로써, 기능층의 이온 확산성을 확보하여 이차 전지의 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0157] 그리고, 기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도는, 바람직하게는 5 N/m 이상, 보다 바람직하게는 10 N/m 이상이고, 바람직하게는 50 N/m 이하, 보다 바람직하게는 40 N/m 이하이다. 기능층과 이형 기재의 접착 강도가 상기 범위의 하한값 이상이면, 이형 기재로부터 기능층 중의 성분이 탈락하기 어려워, 기능층을 이형 기재 상에 확실하게 유지하는 것이 가능하게 된다. 한편, 기능층과 이형 기재의 접착 강도가 상기 범위의 상한값 이하이면, 이형 기재로부터의 기능층의 박리가 용이해져, 기능층의 전사성을 더욱 높일 수 있다.
- [0158] 한편, 본 발명에 있어서 기능층과 이형 기재의 「접착 강도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0159] 한편으로, 기능층의 이차 전지용 기재로의 높은 전사성을 확보하는 관점에서는, 기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도는, 기능층과 이차 전지용 기재 사이의 접착 강도보다 작은 것이 바람직하다.
- [0160] 여기서, 기능층과 이차 전지용 기재(전극 기재, 세퍼레이터 기재) 사이의 접착 강도는 이차 전지용 기재의 종류나 재질에 따라 다른 것인데, 기능층과 이차 전지용 기재 사이의 접착 강도는, 기능층과 알루미늄박 사이의 접착 강도에 대체로 상관이 있으며, 그리고 근사(近似)한 것이다. 따라서, 기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도는 기능층과 알루미늄박 사이의 접착 강도보다 작은 것이 바람직하다.
- [0161] 그리고, 기능층과 알루미늄박 사이의 접착 강도는, 바람직하게는 100 N/m 이상, 보다 바람직하게는 150 N/m 이상이고, 바람직하게는 500 N/m 이하, 보다 바람직하게는 300 N/m 이하이다. 기능층과 알루미늄박의 접착 강도가 상기 범위의 하한값 이상이면, 기능층과 이차 전지용 기재의 접착 강도가 충분해진다. 한편, 기능층과 알루미늄박의 접착 강도가 상기 범위의 상한값 이하이면, 접착 강도 확보에 따른 기능층의 가압 접착시의 고밀도화가 억제되기 때문에, 기능층의 이온 확산성이 확보되어 이차 전지의 저온 출력 특성이 향상된다.
- [0162] 한편, 본 발명에 있어서 기능층과 알루미늄박의 「접착 강도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0163] (비수계 이차 전지 부재의 제조 방법)

- [0164] 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 본 발명의 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여, 비수계 이차 전지용 기재 상에 기능층을 형성하고, 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지 부재(전극, 세퍼레이터)를 제조할 수 있다. 구체적으로는, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법은, 비수계 이차 전지용 적층체를, 기능층이 비수계 이차 전지용 기재와 인접하도록 배치하고, 기능층을 비수계 이차 전지용 기재에 접착시키는 공정(접착 공정)과, 이형 기재를 기능층으로부터 박리하는 공정(박리 공정)을 포함한다.
- [0165] 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법을 이용하여 제조되는 비수계 이차 전지 부재는, 이차 전지에 우수한 전기적 특성(저온 출력 특성, 고온 사이클 특성)을 발휘시킬 수 있다.
- [0166] <접착 공정>
- [0167] 접착 공정에 있어서 기능층을 접착하는 이차 전지용 기재는, 특별히 한정되지 않는다. 이차 전지 부재로서의 세퍼레이터를 제조하는 경우에는, 이차 전지용 기재로는 세퍼레이터 기재를 사용할 수 있고, 또한, 이차 전지 부재로서의 전극을 제조하는 경우에는, 이차 전지용 기재로는 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재를 사용할 수 있다.
- [0168] 한편, 기능층이 주로 접착제층으로서 기능하는 것인 경우에는, 표면에 다공막층을 설치한 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재 상에 기능층을 형성해도 된다.
- [0169] [세퍼레이터 기재]
- [0170] 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2012-204303호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 세퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 할 수 있고, 이에 의해, 이차 전지 내의 전극 활물질의 비율을 높게 하여 체적당의 용량을 높게 할 수 있다는 점에서, 폴리에틸렌계(폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐)의 수지로 이루어지는 미다공막이 바람직하다.
- [0171] [전극 기재]
- [0172] 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다.
- [0173] 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 이용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 이용할 수 있다.
- [0174] [접착 방법]
- [0175] 접착 공정에 있어서, 이차 전지용 적층체를 구성하는 기능층과 이차 전지용 기재를 접착시키는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 금형 프레스나 롤 프레스 등을 이용한 가압 접착이 바람직하다. 한편, 가압 접착의 조건(압력, 온도, 시간 등)은, 사용하는 결합제의 유리 전이 온도 등에 따라 적당히 변경할 수 있는데, 롤 프레스를 이용한 가압 접착을 예로 들면, 예를 들어 롤의 온도를 50~200℃의 범위에서 적당히 설정할 수 있다.
- [0176] <박리 공정>
- [0177] 박리 공정에 있어서, 이형 기재를 기능층으로부터 박리하여, 이차 전지용 기재 상에 기능층을 구비하는 이차 전지 부재를 얻는 방법은 특별히 한정되지 않고, 기지의 방법을 채용할 수 있다.
- [0178] (비수계 이차 전지)
- [0179] 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로 제조된 비수계 이차 전지 부재를 사용함으로써, 고온 사이클 특성이나 저온 출력 특성 등의 전기적 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [0180] <정극, 부극 및 세퍼레이터>
- [0181] 여기서, 이차 전지에 있어서는, 적어도 하나의 이차 전지 부재가, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로 제조된 이차 전지 부재이면 된다. 즉, 이차 전지에 사용하는 정극, 부극 및 세퍼레이터는, 적어도 하나가 기능층을 갖고 있다. 구체적으로는, 기능층을 갖는 정극 및 부극으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 기능층을 설치하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다. 또한, 기능층을 갖는 세퍼레이터로는, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 설치하여 이루어지는 세퍼레이터나, 기능층으로 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 한편, 전극 기재 및 세퍼레이터 기재로는, 「비수계 이차 전지 부재의 제조 방법」

의 항에서 제시한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.

[0182] 또한, 기능층을 갖지 않는 정극, 부극 및 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 상술한 전극 기재로 이루어지는 전극 및 상술한 세퍼레이터 기재로 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다.

[0183] <전해액>

[0184] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$, $\text{C}_6\text{F}_5\text{SO}_2\text{Li}$, CF_3COOLi , $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$ 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_2\text{Li}$ 가 바람직하다. 한편, 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 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0185] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 리튬 이온 이차 전지에 있어서는, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 메틸에틸카보네이트(MEC) 등의 카보네이트류; γ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술폴란, 디메틸술포사이드 등의 함유화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한 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 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0186] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0187] <비수계 이차 전지의 제조 방법>

[0188] 비수계 이차 전지는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 겹치고, 이것을 필요에 따라 감기, 접기 등을 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구함으로써 제조할 수 있다. 한편, 정극, 부극, 세퍼레이터 중, 적어도 하나의 이차 전지 부재를, 본 발명의 비수계 이차 전지 부재의 제조 방법으로 제조된 이차 전지 부재로 한다. 여기서, 전지 용기에는, 필요에 따라 익스팬디드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드관 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등, 어느 것이라도 좋다.

[0189] 실시예

[0190] 이하, 본 발명에 대하여 실시예에 기초하여 구체적으로 설명하는데, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다. 한편, 이하의 설명에 있어서, 양을 나타내는 「%」 및 「부」는, 특별히 언급하지 않는 한, 질량 기준이다.

[0191] 또한, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하여 형성되는 구조 단위의 상기 중합체에 있어서의 비율은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다.

[0192] 실시예 및 비교예에 있어서, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전해액 팽윤도, 유기 입자의 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률), 유기 입자의 셀부의 평균 두께(코어셀 비율), 각 입자(유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체)의 체적 평균 입자경 D50, 각 중합체(코어부의 중합체, 셀부의 중합체 및 기능층용 입자상 중합체)의 유리 전이 온도, 비수계 이차 전지 기능층용 조성물의 표면 장력, 기능층과 이형 기재 사이의 접촉 강도, 기능층과 알루미늄박 사이의 접촉 강도, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성(기능층과 전극 기재 사이의 전해액 침지 후의 접촉 강도), 기능층의 전사성, 이형 기재의 물에 대한 접촉각, 그리고, 이차 전지의 저온 출력 특성 및 고온 사이클 특성은, 하기의 방법으로 측정 및 평가하였다.

[0193] <유기 입자를 구성하는 중합체의 전해액 팽윤도>

[0194] 유기 입자의 코어부 및 셀부의 조제에 사용한 단량체 조성물을 사용하여, 코어부 및 셀부의 중합 조건과 동일한 중합 조건으로 측정 시료가 되는 중합체(코어부의 중합체 및 셀부의 중합체)의 수분산액을 각각 제작하였다.

- [0195] 다음으로, 얻어진 수분산액을, 폴리테트라플루오로에틸렌제의 살레에 넣고, 온도 25℃에서 48시간 건조하여, 두께 0.5 mm의 필름을 제조하였다. 그리고, 얻어진 필름을 1 cm 정방형으로 재단하여, 시험편을 얻었다. 이 시험편의 중량을 측정하여, W0으로 하였다. 또한, 상기 시험편을 전해액에 온도 60℃에서 72시간 침지하였다. 그 후, 시험편을 전해액으로부터 꺼내어, 시험편의 표면의 전해액을 닦아내어, 침지 후의 시험편의 중량 W1을 측정하였다. 그리고, 이들 중량 W0 및 W1을 이용하여, 팽윤도 S(배)를, $S = W1/W0$ 으로 계산하였다.
- [0196] 한편, 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC)와, 디에틸카보네이트(DEC)와, 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(체적 혼합비: EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5, SP값 $12.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)에, 지지 전해질로서 LiPF_6 을 1 mol/L의 농도로 녹인 용액을 사용하였다.
- [0197] <유기 입자의 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률)>
- [0198] 유기 입자를, 가시광 경화성 수지(닛폰 전자 주식회사 제조 「D-800」)에 충분히 분산시킨 후, 포매하여, 유기 입자를 함유하는 블록편을 제작하였다. 다음으로, 블록편을, 다이아몬드날을 구비한 마이크로톰으로 두께 100 nm의 박편상으로 잘라내어 측정용 시료를 제작하였다. 그 후, 사산화루테늄을 사용하여 측정용 시료에 염색 처리를 실시하였다.
- [0199] 다음으로, 염색한 측정용 시료를, 투과형 전자 현미경(닛폰 전자사 제조 「JEM-3100F」)에 세트하여, 가속 전압 80 kV로, 유기 입자의 단면 구조를 사진 촬영하였다. 전자 현미경의 배율은, 시야에 유기 입자 1개의 단면이 들어오도록 배율을 설정하였다. 그리고, 촬영된 유기 입자의 단면 구조에 있어서, 코어부의 둘레의 길이 D1, 및, 코어부의 외표면과 셀부가 맞닿는 부분의 길이 D2를 측정하고, 하기 식(1)에 의해, 그 유기 입자의 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 비율 Rc를 산출하였다.
- [0200] 피복 비율 $Rc(\%) = (D2/D1) \times 100 \dots (1)$
- [0201] 그리고, 피복 비율 Rc를, 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대하여 측정하고, 그 평균값을 계산하여, 코어부의 외표면이 셀부에 의해 덮이는 평균 비율(피복률)로 하였다.
- [0202] <유기 입자의 셀부의 평균 두께(코어셀 비율)>
- [0203] 유기 입자의 셀부의 평균 두께를, 이하의 순서로 측정하였다.
- [0204] 셀부가 중합체의 입자에 의해 구성되어 있는 경우, 상기 피복률의 측정 방법과 동일하게 하여, 투과형 전자 현미경에 의해, 유기 입자의 단면 구조를 관찰하였다. 그리고, 관찰된 유기 입자의 단면 구조로부터, 셀부를 구성하는 중합체의 입자의 최장경을 측정하였다. 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대하여 셀부를 구성하는 중합체의 입자의 최장경을 측정하고, 그 최장경의 평균값을 셀부의 평균 두께로 하였다.
- [0205] 또한, 셀부가 입자 이외의 형상을 갖고 있는 경우, 상기 피복률의 측정 방법과 동일하게 하여, 투과형 전자 현미경에 의해, 유기 입자의 단면 구조를 관찰하였다. 그리고, 관찰된 유기 입자의 단면 구조로부터, 셀부의 최대 두께를 측정하였다. 임의로 선택한 20개의 유기 입자에 대하여 셀부의 최대 두께를 측정하고, 그 최대 두께의 평균값을 셀부의 평균 두께로 하였다.
- [0206] 그리고, 측정된 셀부의 평균 두께를 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50으로 나눔으로써, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50에 대한 셀부의 평균 두께의 비율인 코어셀 비율(단위: %)을 계산하여, 셀부의 평균 두께를 평가하였다.
- [0207] <각 입자의 체적 평균 입자경 D50>
- [0208] 각 입자(유기 입자 및 기능층용 입자상 중합체)의 체적 평균 입자경 D50은, 각각 고형분 농도 15 질량%로 조정된 수분산 용액의, 레이저 회절식 입자경 분포 측정 장치(시마즈 제작소사 제조, 「SALD-3100」)에 의해 측정된 입자경 분포에 있어서, 소경(小經) 측에서부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경으로 하였다.
- [0209] <각 중합체의 유리 전이 온도(Tg)>
- [0210] 코어부의 중합체, 셀부의 중합체의 유리 전이 온도의 측정에는, 각 중합체의 조제에 사용한 단량체 조성물을 사용하여, 당해 중합체의 중합 조건과 동일한 중합 조건으로, 측정 시료가 되는 중합체를 포함하는 수분산액을 각각 제작하고, 당해 수분산액을 건조시켜 얻어지는 측정 시료를 사용하였다.
- [0211] 기능층용 입자상 중합체의 유리 전이 온도의 측정에는, 얻어진 기능층용 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을

건고시켜 얻어지는 측정 시료를 사용하였다.

[0212] 다음으로, 시차 열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조, 제품명 「EXSTAR DSC6220」)를 사용하여, 상술한 측정 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하여, 측정 온도 범위 -100℃~500℃의 사이에서, 승온 속도 10℃/분, 상온 상습 하에서, DSC 곡선을 측정하였다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스 라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선의 교점으로부터, 유리 전이 온도를 구하였다.

[0213] <비수계 이차 전지 기능층용 조성물의 표면 장력>

[0214] 기능층용 조성물의 표면 장력은, 자동 표면 장력계(교와 계면 과학사 제조, 「DY-300」)를 사용하여, 백금 플레이트법에 의해 측정하였다.

[0215] <기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도>

[0216] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시험편을, 기능층을 아래로 하여 기능층 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정된 것)를 첩부하고, 이형 기재의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P1로 하였다. 측정된 필 강도 P1이 클수록, 기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도가 큰 것을 나타낸다.

[0217] <기능층과 알루미늄박 사이의 접착 강도>

[0218] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층이 알루미늄박(닛폰 제박사 제조, 「1N99」)과 접하도록 알루미늄박 상에 배치하였다. 그리고 온도 100℃, 200 Kgf/cm의 선압, 20 m/분의 속도로 롤 프레스를 통하여 이차 전지용 적층체와 알루미늄박을 맞붙인 후, 기능층으로부터 이형 기재를 롤로 분리하고, 기능층을 알루미늄박에 전사하였다. 얻어진 기능층과 알루미늄박의 적층체를 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다. 당해 시험편을, 기능층을 아래로 하여 기능층 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정된 것)를 첩부하고, 알루미늄박의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P2로 하였다. 측정된 필 강도 P2가 클수록, 기능층과 알루미늄박 사이의 접착 강도가 크며, 즉, 기능층과 이차 전지용 기재 사이의 접착 강도가 큰 것을 나타낸다.

[0219] <기능층의 전해액 중에서의 접착성(기능층과 전극 기재 사이의 전해액 침지 후의 접착 강도)>

[0220] 기능층을 전극 기재 상에 구비하여 이루어지는 전극을, 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어, 시험편을 얻었다. 이 시험편을, 전해액(용매: EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5(체적 혼합비), 전해질: 농도 1 mol/L의 LiPF₆)에 60℃에서 3일간 침지하였다. 전해액으로부터 시험편을 꺼내어, 기능층의 표면에 부착된 전해액을 닦아냈다. 그 후, 전해액을 닦아낸 기능층의 표면을 아래로 하여, 기능층의 표면에 셀로판 테이프(JIS Z1522에 규정된 것)를 첩부하고, 전극 기재의 집전체의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 벗겼을 때의 응력을 측정하였다(한편, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정하였다). 이 측정을 3회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 당해 평균값을 필 강도 P3으로 하고, 이하의 기준으로 평가하였다. 측정된 필 강도 P3이 클수록, 기능층의 전해액 중에서의 접착성이 우수한 것을 나타낸다.

[0221] A: 필 강도 P3이 10 N/m 이상

[0222] B: 필 강도 P3이 5 N/m 이상 10 N/m 미만

[0223] C: 필 강도 P3이 5 N/m 미만

[0224] <기능층의 전사성>

[0225] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형으로 잘라내어 시험편으로 하였다(한편, 길이 100 mm, 폭 10 mm의 장방형상의 이형 기재 단독의 질량 M0을 별도 측정하였다). 당해 시험편과 전극 기재를, 시험편의 기능층측이 전극 기재의 전극 합재층측과 대향하도록 배치하고, 100℃, 200 Kgf/cm의 선압으로, 1분간 프레스하였다. 얻어진 이형 기재와, 기능층과, 전극 기재를 이 순서로 구비하여 이루어지는 복합체의 이형 기재의 일단을, 수직 방향으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 이형 기재를 벗김으로써 전사를 완료하였다. 그리고 전사 후의 이형 기재의 질량 M1을 측정하였다. 이형 기재 단독의 질량 M0을,

전사 후의 이형 기재의 질량 M1로 나눈 값에 100을 곱한 수치(M0/M1 비율, 단위: 질량%)를 사용하여, 이하의 기준으로 평가하였다. M0/M1 비율의 값이 클수록 전사 후의 이형 기재에 잔존한 기능층의 질량이 작아, 기능층이 전사성이 우수한 것을 나타낸다.

- [0226] A: M0/M1 비율이 90 질량% 이상
- [0227] B: M0/M1 비율이 80 질량% 이상 90 질량% 미만
- [0228] C: M0/M1 비율이 60 질량% 이상 80 질량% 미만
- [0229] D: M0/M1 비율이 60 질량% 미만
- [0230] <이형 기재의 물에 대한 접촉각>
- [0231] 접촉각계(교와 계면 화학사 제조, 「DM-701」)를 사용하여, 이형 기재 표면에 증류수를 3 마이크로리터 적하하고, 적하로부터 10초 후의 접촉각(°)을 측정하였다.
- [0232] <이차 전지의 저온 출력 특성>
- [0233] 제조한 1000 mAh 권회형의 리튬 이온 이차 전지를 제작하고, 25℃의 환경 하에서 24시간 정치하였다. 그 후, 25℃의 환경 하에서, 4.2 V, 0.1 C, 5시간의 충전의 조작을 행하고, 그 때의 전압 V0을 측정하였다. 그 후, -10℃ 환경 하에서, 1 C의 방전 레이트로 방전의 조작을 행하고, 방전 개시 15초 후의 전압 V1을 측정하였다. 그리고, $\Delta V = V0 - V1$ 로 나타내는 전압 변화를 구하여, 하기의 기준으로 평가하였다. 이 전압 변화가 작을수록, 저온 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0234] A: 전압 변화 ΔV 가 500 mV 이하
- [0235] B: 전압 변화 ΔV 가 500 mV 초과 700 mV 이하
- [0236] C: 전압 변화 ΔV 가 700 mV 초과 900 mV 이하
- [0237] D: 전압 변화 ΔV 가 900 mV 초과
- [0238] <이차 전지의 고온 사이클 특성>
- [0239] 제조한 방전 용량 1000 mAh의 권회형 리튬 이온 이차 전지를, 25℃의 환경 하에서 24시간 정치시킨 후에, 25℃의 환경 하에서, 4.35 V, 0.1 C의 정전압·정전류 충전, 2.75 V, 0.1 C의 정전류 방전으로 충방전의 조작을 행하고, 초기 용량 C0을 측정하였다. 그 후, 다시 60℃의 환경 하에서, 충방전을 반복하고, 1000 사이클 후의 용량 C1을 측정하였다. 그리고, 사이클 전후에서의 용량 유지율 $\Delta C(\%) = (C1/C0) \times 100$ 을 산출하여, 하기의 기준으로 평가하였다. 용량 유지율 ΔC 의 값이 클수록, 고온 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0240] A: 용량 유지율 ΔC 가 85% 이상
- [0241] B: 용량 유지율 ΔC 가 75% 이상 85% 미만
- [0242] C: 용량 유지율 ΔC 가 75% 미만
- [0243] (실시예 1)
- [0244] <유기 입자의 조제>
- [0245] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 유기 입자의 코어부 형성용으로서, (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 메타크릴산메틸 75 부, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 4 부, 가교성 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 1 부, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 1 부, 이온 교환수 150 부, 및, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 첨가하고, 충분히 교반한 후, 60℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서, 계속해서, 유기 입자의 쉘부 형성용으로서, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 19 부와, 산기 함유 단량체로서의 메타크릴산 1 부의 혼합물을 연속 첨가하고, 70℃로 가온하여 중합을 계속하였다. 첨가한 전체 단량체의 중합 전환율이 96%가 된 시점에서, 냉각하여 반응을 정지시켜, 유기 입자를 포함하는 수분산액을 얻었다.
- [0246] 그리고, 얻어진 유기 입자의 피복률 및 코어셀 비율, 체적 평균 입자경 D50을 측정하였다. 또한, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전해액 팽윤도 및 유리 전이 온도도 측정하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.

- [0247] <기능층용 입자상 중합체(아크릴계 중합체 1)의 조제>
- [0248] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에말 2F」) 0.15 부, 그리고 과황산암모늄 0.5 부를 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다.
- [0249] 한편, 별도의 용기에서, 이온 교환수 50 부, 분산제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.5 부, 그리고, 부틸아크릴레이트 94 부, 아크릴로니트릴 2 부, 메타크릴산 2 부, N-메틸올아크릴아미드 1 부 및 알릴글리시딜에테르 1 부를 혼합하여 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 추가로 70℃에서 3시간 교반하고 반응을 종료하여, 기능층용 입자상 중합체(아크릴계 중합체 1)를 포함하는 수분산액을 조제하였다.
- [0250] 얻어진 기능층용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은 0.36 μm, 유리 전이 온도는 -35℃였다
- [0251] <비수계 이차 전지 기능층용 조성물의 조제>
- [0252] 유기 입자를 포함하는 수분산액을 고흡분 상당으로 100 부, 기능층용 입자상 중합체를 포함하는 수분산액을 고흡분 상당으로 21 부, 젖음제(산노프코사 제조, 「SN366」) 1 부를 혼합하고, 추가로 이온 교환수를 고흡분 농도가 39%가 되도록 첨가하여, 기능층용 조성물을 얻었다. 얻어진 기능층용 조성물의 표면 장력을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0253] <비수계 이차 전지용 적층체의 제조>
- [0254] 기능층용 조성물을, 이형 기재 a(린텍사 제조, 「PET38AL-5」) 상에 도포하고, 50℃에서 3분간 건조시켰다. 이에 의해, 두께가 1 μm인 기능층을 이형 기재 a 상에 구비하는 이차 전지용 적층체를 얻었다. 얻어진 이차 전지용 적층체를 사용하여, 기능층과 이형 기재 사이의 접촉 강도, 기능층과 알루미늄박 사이의 접촉 강도, 기능층의 전사성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0255] <부극 기재의 제조>
- [0256] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산 3.5 부, 스티렌 63.5 부, 유화제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부 및 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합제층용의 입자상 결합제(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 입자상 결합제를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 하였다. 그 후, 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 입자상 결합제를 포함하는 수분산액을 얻었다.
- [0257] 다음으로, 부극 활물질로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경 D50: 15.6 μm) 100 부, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스나트륨염(닛폰 제지사 제조, 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고흡분 상당으로 1 부, 및, 이온 교환수를 혼합하여 고흡분 농도가 68%가 되도록 조정된 후, 25℃에서 60분간 혼합하였다. 이어서, 고흡분 농도가 62%가 되도록 이온 교환수로 조정하고, 다시 25℃에서 15분간 혼합하였다. 그 후, 얻어진 혼합액에, 전술한 입자상 결합제를 포함하는 수분산액을 고흡분 상당으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고흡분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 다시 10분간 혼합하였다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여, 유동성이 좋은 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0258] 그리고, 전술한 바와 같이 하여 얻어진 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩 코터로, 집전체인 두께 20 μm의 구리박 상에, 건조 후의 막두께가 150 μm 정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분의 속도로 60℃의 오븐 내를 2분에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 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 부극 기재를 얻었다.
- [0259] <기능층을 구비하는 부극의 제조(부극 기재로의 기능층의 전사)>
- [0260] 이형 기재와 기능층을 구비하는 이차 전지용 적층체를, 기능층이 부극 합제층에 접하도록 부극 기재 상에 배치하여, 온도 100℃의 롤 프레스를 통하여 맞붙인 후, 다시 기능층으로부터 이형 기재를 롤로 박리하고, 기능층을 부극 기재 상으로 전사함으로써, 기능층을 구비하는 부극을 얻었다. 이 부극을 사용하여, 기능층의 전해액 중에서의 접촉성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0261] <정극의 제조>
- [0262] 정극 활물질로서의 LiCoO₂(체적 평균 입자경 D50: 12 μm)를 100 부, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴키 화학 공업사 제조, 「HS-100」)을 2 부, 정극 합재층용의 입자상 결합재로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, N-메틸피롤리돈을 혼합하여, 전체 고형분 농도를 70%로 하였다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 정극용 슬러리 조성물을 조제하였다.
- [0263] 얻어진 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩트 코터로, 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 2분에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120℃에서 2분간 가열 처리하여, 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 정극 합재층의 두께가 80 μm인 프레스 후의 정극을 얻었다.
- [0264] <리튬 이온 이차 전지의 제조>
- [0265] 상기에서 얻어진 프레스 후의 정극을 49 cm × 5 cm로 잘라내어 정극 합재층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 위에 55 cm × 5.5 cm로 잘라낸 세퍼레이터(셀가드사 제조, 「2500」, 두께 25 μm)를 배치하였다. 또한, 상기에서 얻어진 기능층을 구비하는 부극을, 50 cm × 5.2 cm로 잘라내고, 이것을 세퍼레이터 상에, 기능층측의 표면이 세퍼레이터와 마주보도록 배치하였다. 이것을 권회기에 의해 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 60℃, 0.5 MPa로 프레스하여, 편평체로 하고, 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: EC/DEC/VC(체적 혼합비) = 68.5/30/1.5, 전해질: 농도 1 M의 LiPF₆)을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 또한, 알루미늄 포장재 외장의 개구를 밀봉하기 위하여, 150℃의 히트 시일을 하여 알루미늄 포장재 외장을 폐구하고, 비수계 이차 전지로서 방전 용량 1000 mAh의 권회형 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.
- [0266] 얻어진 리튬 이온 이차 전지를 사용하여, 저온 출력 특성, 고온 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0267] (실시예 2, 3)
- [0268] 유기 입자를 포함하는 수분산액의 조제시에, 유기 입자의 코어부 형성용으로서 첨가한 단량체의 비율을 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 기능층용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능층을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0269] (실시예 4, 5)
- [0270] 유기 입자를 포함하는 수분산액의 조제시에, 유기 입자의 셀부 형성용으로서 첨가한 단량체의 종류 및 비율을 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 기능층용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능층을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0271] (실시예 6, 7)
- [0272] 기능층용 조성물의 조제시에, 기능층용 입자상 중합체의 양을 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 입자상 중합체, 기능층용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능층을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0273] (실시예 8)
- [0274] 기능층용 조성물의 조제시에, 기능층용 입자상 중합체로서 아크릴계 중합체 1 대신에 후술하는 바와 같이 조제한 아크릴계 중합체 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능층용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능층을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0275] <기능층용 입자상 중합체(아크릴계 중합체 2)의 조제>
- [0276] 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에말 2F」) 0.15 부, 그리고 과황산암모늄 0.5 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다.

- [0277] 한편, 별도의 용기에서, 이온 교환수 50 부, 분산제로서의 도데실벤젠술포산나트륨 0.5 부, 그리고, 부틸아크릴레이트 56 부, 스티렌 40 부, 메타크릴산 2 부, N-메틸올아크릴아미드 1 부 및 알릴글리시딜에테르 1 부를 혼합하여 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 70℃에서 3시간 더 교반하여 반응을 종료하고, 기능충용 입자상 중합체(아크릴계 중합체 2)를 포함하는 수분산액을 조제하였다.
- [0278] 얻어진 기능충용 입자상 중합체의 체적 평균 입자경 D50은 0.3 μm, 유리 전이 온도는 -2℃였다.
- [0279] (실시에 9, 10)
- [0280] 이차 전지용 적층체의 제조시에, 이형 기재 a 대신에 각각 이형 기재 b(닛폰 사진 인쇄사 제조, 「Nissha Techsol RX101」), 이형 기재 c(다이셀 벨류 코팅사 제조, 「T788」)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0281] (실시에 11, 12)
- [0282] 기능충용 조성물의 조제시에, 젖음제의 양을 후술하는 표 1과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0283] (비교예 1)
- [0284] 유기 입자를 포함하는 수분산액의 조제시에, 유기 입자의 코어부 및 쉘부 형성용으로서 첨가한 단량체의 비율을 각각 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0285] (비교예 2)
- [0286] 유기 입자를 포함하는 수분산액의 조제시에, 유기 입자의 코어부 형성용으로서 첨가한 단량체의 비율을 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0287] (비교예 3)
- [0288] 유기 입자를 포함하는 수분산액의 조제시에, 유기 입자의 쉘부 형성용으로서 첨가한 단량체의 비율을 후술하는 표 1에 나타내는 바와 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0289] (비교예 4)
- [0290] 이차 전지용 적층체의 제조시에, 이형 기재 a 대신에 폴리에틸렌제의 이형 기재 d를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 기능충용 입자상 중합체, 기능충용 조성물, 이차 전지용 적층체, 기능충을 구비하는 부극, 정극 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 후술하는 표 1에 나타낸다.
- [0291] 한편, 이하에 나타내는 표 1 중,
- [0292] 「MMA」는, 메타크릴산메틸을 나타내고,
- [0293] 「MAA」는, 메타크릴산을 나타내고,
- [0294] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트를 나타내고,
- [0295] 「ST」는, 스티렌을 나타내고,

- [0296] 「NaSS」 은, 스티렌술폰산나트륨을 나타내고,
- [0297] 「AN」 은, 아크릴로니트릴을 나타내고,
- [0298] 「ACL1」 은, 아크릴계 중합체 1을 나타내고,
- [0299] 「ACL2」 은, 아크릴계 중합체 2를 나타낸다.
- [0300] [표 1]

이형 기재	이차 전지용 적층체																
	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	
이형 기재	물에 대한 전도도 [°]	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
	전해액 팽윤도 [배]	9.6	5.3	28.7	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	32	4.1	9.6	9.6
	T _g [°C]	91	89	91	91	91	91	91	91	91	91	91	91	100	101	91	91
	조성	MAA [질량부]	75	71.5	75.95	75	75	75	75	75	75	75	75	50	45	75	75
유기 입자	MAA [질량부]	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	25	30	4	4	
	EMA [질량부]	1	4.5	0.05	1	1	1	1	1	1	1	1	5	5	1	1	
	전해액 팽윤도 [배]	1.3	1.3	1.3	3.5	2.1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	5.5	1.3	5.5	1.3	
	T _g [°C]	100	100	100	102	93	100	100	100	100	100	100	98	100	98	100	
결착제	ST [질량부]	19	19	19	4	—	19	19	19	19	19	19	—	19	—	19	
	NaSS [질량부]	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
	MAA [질량부]	1	1	1	1	—	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	MAA [질량부]	—	—	—	15	5	—	—	—	—	—	—	9	—	—	9	
점층제	코어셀 비율 [%]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
	표면 평균 입자경 D50 [μm]	63	65	62	63	38	63	63	63	63	63	63	63	63	63	63	
	배합량 [질량부]	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	
	배합량 [질량부]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
기능층	T _g [°C]	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	ACL1	
	배합량 [질량부]	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	-35	
	기능층과 이형 기재 사이의 접착 강도 [N/m]	21	21	21	21	21	6	34	21	21	21	21	21	21	21	21	
	기능층과 양극기판 사이의 접착 강도 [N/m]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	
기능층용 조성물의 표면 장력 [mN/m]	245	240	240	241	245	176	332	258	245	245	178	252	238	237	235	235	
	기능층의 전사성	30.5	30.5	30.5	30.5	30.5	32	28.5	32	30.5	30.5	21	31.5	31.2	31.4	30.5	
	기능층의 전해액 용액에서의 접착성	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A	A	A	A	A	
	고온 사이클 특성	A	A	B	B	A	B	B	B	B	B	A	C	C	C	C	
저온 출력 특성	저온 출력 특성	A	B	A	A	A	B	B	B	B	B	B	D	D	D	D	

- [0301]
- [0302] 상술한 표 1의 실시예 1~12 및 비교예 1~4로부터, 소정의 코어셀 구조를 갖는 유기 입자와 결착제를 함유하는 기능층을, 소정의 값 이상의 물에 대한 접촉각을 갖는 이형 기재 상에 설치하여 이루어지는 이차 전지용 적층체를 사용한 실시예 1~12에서는, 기능층의 전사성이 우수하고, 게다가 기능층이 전해액 중에 있어서 양호한 접착성을 발휘하고, 또한, 이차 전지가 우수한 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 발휘할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0303] 또한, 상술한 표 1의 실시예 1~3으로부터, 유기 입자의 코어부의 단량체 조성, 전해액 팽윤도를 조정함으로써,

기능층의 전해액 중에 있어서의 접착성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0304] 그리고, 상술한 표 1의 실시예 1, 4, 5로부터, 유기 입자의 셀부의 단량체 조성, 전해액 팽윤도를 조정함으로써, 기능층의 전해액 중에 있어서의 접착성, 및 이차 전지의 고온 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0305] 또한, 상술한 표 1의 실시예 1, 6, 7로부터, 결합제로서의 기능층용 입자상 중합체의 양을 변경함으로써, 기능층의 전사성 및 전해액 중에 있어서의 접착성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0306] 게다가, 상술한 표 1의 실시예 1, 8로부터, 결합제로서의 기능층용 입자상 중합체의 단량체 조성, Tg를 조정함으로써, 기능층의 전사성 및 전해액 중에 있어서의 접착성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0307] 또한, 상술한 표 1의 실시예 1, 9, 10으로부터, 이형 기재의 물에 대한 접촉각을 변경함으로써, 기능층의 전사성 및 전해액 중에 있어서의 접착성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

[0308] 그리고, 상술한 표 1의 실시예 1, 11, 12로부터, 젖음제의 양을 변경하여 기능층용 조성물의 표면 장력을 변경함으로써, 기능층의 전사성 및 전해액 중에 있어서의 접착성, 그리고 이차 전지의 고온 사이클 특성 및 저온 출력 특성을 더욱 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

[0310] 본 발명에 의하면, 우수한 전사성을 갖고, 또한 비수계 이차 전지 중에서 높은 기능을 발현할 수 있는 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지용 적층체를 제공할 수 있다.

[0311] 또한, 본 발명에 의하면, 비수계 이차 전지에 우수한 전기적 특성을 발휘시킬 수 있는 비수계 이차 전지 부재를, 비수계 이차 전지용 적층체를 사용하여 제조하는 방법을 제공할 수 있다.

부호의 설명

- [0312] 100 유기 입자
- 110 코어부
- 110S 코어부의 외표면
- 120 셀부

도면

도면1

