



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107004828 B

(45)授权公告日 2020.04.17

(21)申请号 201580062205.5

(22)申请日 2015.11.16

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107004828 A

(43)申请公布日 2017.08.01

(30)优先权数据
2014-241672 2014.11.28 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.05.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2015/005706 2015.11.16

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/084330 JA 2016.06.02

(73)专利权人 日本瑞翁株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 高松裕美

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 赵曦 刘继富

(51)Int.Cl.
H01M 4/13(2006.01)
H01M 2/16(2006.01)
H01M 10/058(2006.01)

(56)对比文件
JP 特开2014-212132 A,2014.11.13,
JP 特开2014-212132 A,2014.11.13,
CN 102473921 A,2012.05.23,
JP 特开2014209432 A,2014.11.06,
WO 2014/188734 A1,2014.11.27,

审查员 陈盛

权利要求书1页 说明书26页 附图1页

(54)发明名称

非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层以及非水系二次电池

(57)摘要

本发明的目的在于提供在二次电池中捕获从正极活性物质溶出的钴离子等过渡金属离子而防止在负极析出过渡金属的技术。根据本发明,提供一种非水系二次电池功能层用组合物,其包含有机粒子,上述有机粒子中,脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子所包含的全部单体单元中所占的比例为5质量%以上,且上述有机粒子的含量换算成固体成分计,为50质量%以上。

1. 一种非水系二次电池功能层用组合物,其包含有机粒子,
所述有机粒子中,脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子所包含的全部单体单元中所占的比例为5质量%以上,
所述有机粒子的含量换算成固体成分计,为70质量%以上,
所述有机粒子具有核壳结构,所述核壳结构具有核部和局部地覆盖所述核部的外表面的壳部,
所述核部是由电解液溶胀度为5倍以上且30倍以下的聚合物形成的,
所述壳部是由电解液溶胀度超过1倍且为4倍以下的聚合物形成的。
2. 根据权利要求1所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述有机粒子的电解液溶胀度为4倍以上且30倍以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水系二次电池功能层用组合物,其中,所述有机粒子的体积平均粒径D50为250nm以上且1000nm以下。
4. 一种非水系二次电池用功能层,其是使用权利要求1~3中任一项所述的非水系二次电池功能层用组合物形成的。
5. 一种非水系二次电池,其具有权利要求4所述的非水系二次电池用功能层和包含正极活性物质的正极复合材料层,所述正极活性物质含有过渡金属。

非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层 以及非水系二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及非水系二次电池功能层用组合物、非水系二次电池用功能层以及非水系二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水系二次电池(以下,有时仅简称为“二次电池”)具有小型、轻质且能量密度高,进而能够反复充放电的特性,已在广泛的用途中使用。而且,非水系二次电池一般具有正极、负极、以及将正极和负极隔离而防止正极和负极之间的短路的间隔件等电池构件。

[0003] 其中,近年来在二次电池中使用了具有用于使耐热性和强度提高的多孔膜层、用于将电池构件彼此粘接的粘接层等(以下,有时将这些统称为“功能层”)的电池构件。具体而言,使用了在将电极复合材料层设置于集电体上而成的电极基材上进一步形成有功能层的电极、在间隔件基材上形成有功能层的间隔件作为电极构件。

[0004] 而且,为了令使用了这些具有功能层的电池构件的二次电池进一步高性能化,积极地进行了功能层的改进(例如,参考专利文献1)。

[0005] 具体而言,例如专利文献1中提出了如下技术:对于包含填料和粘结材料的多孔膜层,通过使用含有5~85质量%的脂肪族共轭二烯单体单元的羧基改性二烯系聚合物作为粘结材料,从而抑制粘结材料的凝聚,并且使多孔膜层的粘结性提高。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2011-165430号公报。

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 但是,近年来从电池容量的大容量化等观点出发,作为二次电池的正极的电极复合材料层(正极复合材料层),使用了包含含有过渡金属的正极活性物质(例如, LiCoO_2 等)的正极复合材料层。但是,在使用了含有过渡金属的正极活性物质的二次电池中,由于其使用所伴随的副反应等,有时正极活性物质中的过渡金属(例如, LiCoO_2 的情况下为钴)在电解液中作为过渡金属离子溶出。而且,在电解液中从正极溶出的过渡金属在负极上析出,可能导致二次电池的循环特性等寿命特性的恶化。

[0011] 然而,一直以来在二次电池中,着眼于通过使多孔膜层等构件自身的物性提高从而使二次电池的性能提高的技术,对于上述的过渡金属的溶出的问题并没有充分地进行研究。因此,在使用了含有过渡金属的正极活性物质的二次电池中,寻求提供以下这样的技术,即,将从正极活性物质中溶出的钴离子等过渡金属离子在该过渡金属离子移动到负极附近前在二次电池中捕获,防止在负极析出过渡金属。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 因此,本发明人为了提供将从正极活性物质中溶出到电解液中的钴离子等过渡金属离子捕获的技术,进行了深入地研究。而且,本发明人着眼于通过使构成电池构件的功能层具有捕获过渡金属离子的功能,从而在二次电池中捕获从正极复合材料层的正极活性物质中溶出到电解液中的钴离子等过渡金属离子。因此,本发明人进一步反复研究,发现通过使用以规定的比例包含脂肪族共轭二烯单体单元的有机粒子来形成功能层、且将功能层中的该有机粒子的含量设为规定比例,从而能够使功能层确保高的粘接性并且具有高的过渡金属捕获能力,由此完成了本发明。

[0014] 另外,在本发明中“包含单体单元”是指“在使用该单体得到的聚合物中包含来自单体的结构单元”的意思。

[0015] 即,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的非水系二次电池功能层用组合物的特征在于,其是包含有机粒子的非水系二次电池功能层用组合物,上述有机粒子中,脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子所包含的全部单体单元中所占的比例为5质量%以上,上述有机粒子的含量换算成固体成分计,为50质量%以上。如果像这样使用以规定比例包含脂肪族共轭二烯单体单元的有机粒子、且使换算成固体成分计的该有机粒子的含量多达50质量%以上,则能够得到确保高的粘接性并且具有高的过渡金属捕获能力的功能层。

[0016] 另外,在本发明中,在有机粒子由多种聚合物形成的情况下,“有机粒子所包含的全部单体单元”是指构成有机粒子的全部的聚合物所包含的单体单元的合计的意思。

[0017] 在此,本发明的非水系二次电池功能层用组合物优选上述有机粒子的电解液溶胀度为4倍以上且30倍以下。如果像这样有机粒子的电解液溶胀度在上述的范围内,则能够提高功能层的粘接性,并且抑制有机粒子向电解液的溶出而使二次电池的高温循环特性进一步提高。

[0018] 另外,在本发明中,有机粒子的“电解液溶胀度”能够使用本说明书的实施例中记载的测定方法测定。

[0019] 此外,本发明的非水系二次电池功能层用组合物优选上述有机粒子的体积平均粒径D50为250nm以上且1000nm以下。如果像这样有机粒子的体积平均粒径D50在上述的范围内,则能够进一步提高功能层的粘接性而使二次电池的高温循环特性提高,并且抑制内阻的上升而使二次电池的低温输出特性提高。

[0020] 另外,在本发明中,有机粒子的“体积平均粒径D50”能够使用本说明书的实施例中记载的测定方法测定。

[0021] 进而,在本发明的非水系二次电池功能层用组合物中,优选上述有机粒子具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和局部地覆盖的上述核部的外表面的壳部,上述核部是由电解液溶胀度为5倍以上且30倍以下的聚合物形成的,上述壳部是由电解液溶胀度超过1倍且4倍以下的聚合物形成的。通过像这样,有机粒子具有规定的核壳结构,上述规定的核壳结构具备核部和壳部,核部和壳部分别由具有规定的电解液溶胀度的聚合物形成,从而能够进一步提高功能层的粘接性,且抑制有机粒子向电解液的溶出而使二次电池的高温循环特性提高,并且使二次电池的低温输出特性提高。

[0022] 另外,在本发明中,核部的聚合物和壳部的聚合物的“电解液溶胀度”能够使用本说明书的实施例中记载的测定方法测定。

[0023] 此外,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的非水系二次电池用功能层的特征在于,是使用上述的非水系二次电池功能层用组合物中的任一种形成的。如果像这样使用了上述组合物中的任一种,则能够得到确保高的粘接性并且具有高的过渡金属捕获能力的功能层。

[0024] 进而,本发明以有利地解决上述课题为目的,本发明的非水系二次电池的特征在于,具有上述的非水系二次电池用功能层、和包含含有过渡金属的正极活性物质的正极复合材料层。如果像这样设置上述功能层,则能够用功能层捕获从正极活性物质中溶出到电解液中的钴离子等过渡金属离子。因此,能够得到循环特性等寿命特性优异的非水系二次电池。

[0025] 发明效果

[0026] 根据本发明,可得到能够形成确保高的粘接性且具有高的过渡金属捕获能力的功能层的非水系二次电池功能层用组合物。

[0027] 此外,根据本发明,可得到确保高的粘接性且具有高的过渡金属捕获能力的非水系二次电池用功能层。

[0028] 进而,根据本发明,可得到循环特性等寿命特性优异的非水系二次电池。

附图说明

[0029] 图1是示意性地示出本发明的非水系二次电池功能层用组合物所包含的有机粒子的一个例子的结构的剖面图。

具体实施方式

[0030] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。另外,本发明并不受下述的实施方式所限制。

[0031] 在此,本发明的非水系二次电池功能层用组合物是用于形成多孔膜层、粘接层等功能层的非水系二次电池功能层用组合物,能够在形成本发明的非水系二次电池用功能层时使用。而且,本发明的非水系二次电池的特征在于,具有本发明的非水系二次电池用功能层。

[0032] (非水系二次电池功能层用组合物)

[0033] 本发明的非水系二次电池功能层用组合物包含有机粒子,在该有机粒子中,脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子所包含的全部单体单元中所占的比例为5质量%以上。而且,在本发明的非水系二次电池功能层用组合物中,有机粒子的含量换算成固体成分计,为50质量%以上。

[0034] 此外,非水系二次电池功能层用组合物任选地含有功能层用粒子状聚合物和其他成分。进而,在使用非水系二次电池功能层用组合物形成的功能层是作为多孔膜层发挥功能的情况(即,非水系二次电池功能层用组合物是非水系二次电池多孔膜层用组合物)的情况下,非水系二次电池功能层用组合物通常进一步含有非导电性粒子(除了相当于有机粒子和功能层用粒子状聚合物的那些)

[0035] <有机粒子>

[0036] 脂肪族共轭二烯单体单元在全部单体单元中所占的比例为5质量%以上的有机粒

子通过以换算成固体成分计为50质量%以上的比例被包含在组合物中,从而能够使使用了本发明的非水系二次电池功能层用组合物的功能层发挥优异的粘接性和过渡金属捕获能力,并且使具有该功能层的二次电池发挥优异的循环特性等寿命特性。

[0037] 在此,有机粒子通常不是水溶性的聚合物,在水等分散介质中以粒子状存在,且能够以保持其粒子形状的状态被包含在功能层中。

[0038] 此外,有机粒子必须在有机粒子所包含的全部单体单元中以5质量%以上且100质量%以下的比例包含脂肪族共轭二烯单体单元,可以任选地包含其他单体单元。

[0039] 进而,有机粒子可以是由用多种聚合物构成的复合聚合物形成的粒子,优选具有规定的核壳结构,上述规定的核壳结构具备核部和壳部,上述核部和壳部分别由具有规定的电解液溶胀度的聚合物形成。

[0040] 另外,有机粒子可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。在此,在组合2种以上的有机粒子使用的情况下,只要全部有机粒子的合计量的比例为50质量%以上即可。

[0041] [脂肪族共轭二烯单体单元]

[0042] 作为可形成脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体,可举出:1,3-丁二烯、2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)、2,3-二甲基-1,3-丁二烯、2-氯-1,3-丁二烯(氯丁二烯)、取代直链共轭戊二烯类、取代及侧链共轭己二烯类等。这些中,从有效地提高包含有机粒子的功能层的过渡金属捕获能力的观点出发,作为脂肪族共轭二烯单体,优选1,3-丁二烯。

[0043] 另外,这些脂肪族共轭二烯单体可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0044] 进而,脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子中所包含的全部单体单元中所占的比例必须为5质量%以上,优选为7质量%以上,更优选为8质量%以上,进一步优选为9质量%以上,优选为80质量%以下,更优选为60质量%以下,进一步优选为50质量%以下,特别优选为45质量%以下。当脂肪族共轭二烯单体单元的比例小于5质量%时,不能得到充分地具有过渡金属捕获能力的功能层,其结果是不能得到循环特性等寿命特性高的二次电池。另外,如果将脂肪族共轭二烯单体单元的比例设为上述上限值以下,则能够使有机粒子的溶胀度为适度的大小,并且提高功能层的粘接性。

[0045] [其他单体单元]

[0046] 有机粒子可以包含上述脂肪族共轭二烯单体单元以外的其他单体单元。作为这样的其他单体单元,可举出:氯乙烯、偏氯乙烯等氯乙烯系单体;乙酸乙烯酯等乙酸乙烯酯系单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体;乙烯胺等乙烯胺系单体;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺系单体;具有羧酸基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体、具有羟基的单体等含有酸基的单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等(甲基)丙烯腈单体;甲基丙烯酸-2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯等含氟的(甲基)丙烯酸酯单体;马来酰亚胺、苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物;二乙烯基苯等二乙烯基化合物;二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯化合物;烯丙基缩水甘油醚、甲基丙烯酸缩水甘

油酯等含有环氧基的烯属不饱和单体等。

[0047] 另外,在本发明中“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸和/或甲基丙烯酸的意思,“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯的意思。

[0048] [有机粒子的制造方法]

[0049] 有机粒子通过将包含上述单体的单体组合物聚合而制备。在此,单体组合物中的各单体的比例通常与所期望的有机粒子中的各单体单元的比例相同。

[0050] 有机粒子的聚合方式没有特别限定,可以使用例如溶液聚合法、悬浮聚合法、本体聚合法、乳液聚合法等中任一种方法。作为聚合反应,能够使用离子聚合、自由基聚合、活性自由基聚合等加成聚合。而且,能够使用在聚合中通常使用的乳化剂、分散剂、聚合引发剂、聚合助剂等,其使用量为通常所使用的量。

[0051] [有机粒子的性状]

[0052] 进而,用上述方法制备的有机粒子优选具有以下性状。

[0053] [[有机粒子的体积平均粒径D50]]

[0054] 有机粒子的体积平均粒径D50优选为250nm以上,更优选为300nm以上,进一步优选为400nm以上,优选为1000nm以下,更优选为900nm以下,进一步优选为700nm以下,特别优选为550nm以下。如果有有机粒子的体积平均粒径D50为上述范围的下限值以上,则能够抑制内阻的上升,使二次电池的低温输出特性提高。此外,如果有有机粒子的体积平均粒径D50为上述范围的上限值以下,则能够提高功能层在电解液中的粘接性,使二次电池的循环特性提高。

[0055] [[有机粒子的电解液溶胀度]]

[0056] 有机粒子的电解液溶胀度优选为4倍以上,更优选为4.5倍以上,进一步优选为5倍以上,优选为30倍以下,更优选为25倍以下,进一步优选为20倍以下。如果有有机粒子的电解液溶胀度为上述范围的下限值以上,则能够使功能层在电解液中的粘接性提高。另一方面,如果有有机粒子的电解液溶胀度为上述范围的上限值以下,则能够抑制有机粒子向电解液的溶出,使二次电池的循环特性提高。

[0057] 另外,作为调节有机粒子的电解液溶胀度的方法,可举出例如考虑电解液的SP值,适宜地选择用于制造有机粒子的单体的种类和量、调节构成有机粒子的聚合物的交联度和分子量等。

[0058] 另外,通常在聚合物的SP值接近于电解液的SP值的情况下,该聚合物在该电解液中有易于溶胀的倾向。另一方面,当聚合物的SP值从电解液的SP值远离时,该聚合物在该电解液中有难以溶胀的倾向。

[0059] 在此SP值是指溶解度参数的意思。

[0060] 而且,SP值能够使用Hansen Solubility Parameters A User's Handbook,2ndEd (CRCPress)中介绍的方法算出。

[0061] 此外,有机化合物的SP值能够根据该有机化合物的分子结构推算。具体而言,可使用能够根据SMILE的式子计算SP值的模拟软件(例如“HSPiP”(http://www.hansen-solubility.com))进行计算。在该模拟软件中,基于Hansen SOLUBILITY PARAMETERS A User's Handbook Second Edition、Charles M.Hansen记载的理论,求得SP值。

[0062] [有机粒子的玻璃化转变温度]

[0063] 有机粒子的玻璃化转变温度优选为 -20°C 以上,更优选超过 30°C ,进一步优选为 50°C 以上,特别优选为 80°C 以上,优选为 200°C 以下,更优选为 180°C 以下,进一步优选为 150°C 以下。

[0064] 另外,在有机粒子的玻璃化转变温度被观察到多个的情况下,将最高的玻璃化转变温度设为有机粒子的玻璃化转变温度。

[0065] 如果使有机粒子的玻璃化转变温度在上述范围内,则能够提高非水系二次电池用功能层的离子电导性,使非水系二次电池的低温输出特性提高。

[0066] [有机粒子的含量]

[0067] 在非水系二次电池功能层用组合中,有机粒子的含量换算成固体成分计,必须为50质量%以上且100质量%以下,优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为75质量%以上,特别优选为80质量%以上。如果使有机粒子的含量在上述范围内,则能够使功能层在电解液中的粘结性提高,并且使功能层的过渡金属捕获能力提高。此外,能够使非水系二次电池的低温输出特性提高。

[0068] [有机粒子的结构]

[0069] 有机粒子除了具有粒子形状以外,在结构上没有特别限定,可以是由1种聚合物形成的粒子,也可以是由用2种以上的聚合物构成的复合聚合物形成的粒子。其中,有机粒子优选由具有规定的核壳结构的复合聚合物形成,上述规定的核壳结构具备核部和壳部,上述核部和壳部分别由具有规定的电解液溶胀度的聚合物形成。具体而言,有机粒子优选具有具备核部和局部地覆盖核部的外表面的壳部的核壳结构,上述核壳结构具有由电解液溶胀度为5倍以上且30倍以下的聚合物形成的核部和电解液溶胀度超过1倍且为4倍以下的聚合物形成的壳部。通过使有机粒子具有这样规定的核壳结构和电解液溶胀度,从而能够进一步提高功能层在电解液中的粘接性,且抑制有机粒子向电解液的溶出而使二次电池的高温循环特性提高,并且使二次电池的低温输出特性提高。

[0070] 另外,即使有时在外观上看起来核部的外表面被壳部完全地覆盖,只要形成有将壳部的内外连通的孔,则该壳部也是将核部的外表面局部地覆盖的壳部。因此,例如具有壳部、该壳部具有从壳部的外表面(即,有机粒子的圆周表面)连通到核部的外表面的细孔的有机粒子被包含在上述具有规定的核壳结构的有机粒子中。

[0071] 另外,通过使用具有规定的核壳结构和电解液溶胀度的有机粒子而得到上述这样的优异效果的理由尚不清楚,推测为如下所述。

[0072] 即,构成有机粒子的壳部的聚合物在电解液中溶胀。这时,由于例如溶胀的壳部的聚合物具有的官能基活化而与形成功能层的基材(例如,间隔件基材、电极基材等)、经由功能层所贴合的电池构件的表面存在的官能基产生化学性或电性的相互作用等原因,因而壳部能够在电解液与基材及电池构件牢固地粘接。因此,推测通过包含有机粒子的功能层能够使电池构件彼此(例如,间隔件和电极)在电解液中强力地粘接。

[0073] 此外,在将包含有机粒子的功能层作为粘接层使用的情况下,能够像上述这样在电解液中将间隔件和电极强力地粘接,因此在具有该功能层的二次电池中,经由功能层所粘接的电池构件间(例如,间隔件和电极之间)不易产生空隙。因此,可推测在使用了包含有机粒子的功能层的二次电池中,在二次电池内正极和负极的距离不易增大,能够减小二次

电池的内阻,并且电极中的电化学反应的反应场不易变得不均匀,因此能够实现优异的低温输出特性。进而,在该二次电池中,即使反复充放电,间隔件和电极之间也不易产生空隙,电池容量不易降低。由此,可推测能够实现优异的高温循环特性。

[0074] 进而,构成有机粒子的核部的聚合物在电解液中大幅溶胀。而且,聚合物在电解液中大幅溶胀的状态下,聚合物的分子间的间隙增大,离子变得容易通过该分子间。此外,有机粒子的核部的聚合物没有被壳部完全地覆盖。因此,在电解液中离子变得容易通过核部,因此有机粒子能够显现高的离子扩散性。因此,如果使用上述有机粒子,则能够抑制功能层导致的电阻的上升,抑制低温输出特性的降低。

[0075] 此外,壳部的聚合物在未能在电解液中溶胀的状态下通常不具有粘接性,通过在电解液中溶胀从而才显现粘接性。因此,有机粒子在未能在电解液中溶胀的状态下,通常不显现粘接性。因此,包含该有机粒子的功能层在未能在电解液中溶胀的状态下,通常不显现大的粘接性,可推测将该功能层形成在间隔件基材等基材上而成的电池构件即使重叠也不易发生粘连。另外,有机粒子并非只要未能在电解液中溶胀就完全不发挥粘接性,即使是在未能在电解液中溶胀的状态下,通过例如加热到一定温度以上(例如50℃以上),从而也可显现粘接性。

[0076] 另外,在有机粒子具有规定的核壳结构的情况下,上述的脂肪族共轭二烯单体单元可以只被包含在核部的聚合物中,也可以只被包含在壳部的聚合物中,此外,也可以分别以规定的比例被包含在核部的聚合物和壳部的聚合物两者中。在此,在具有规定的核壳结构的有机粒子中,即使在脂肪族共轭二烯单体单元被包含在核部的聚合物中的情况下,核部的外表面也并不会被壳部完全地覆盖。因此,利用核部的聚合物所包含的脂肪族共轭二烯单体单元,也能够使过渡金属捕获能力显现。

[0077] 另外,从充分地提高功能层的粘接性并且容易地调节核部和壳部的玻璃化转变温度的观点出发,优选使脂肪族共轭二烯单体只包含在核部中或包含在核部及壳部两者中。

[0078] 此外,在有机粒子具有规定的核壳结构的情况下,该有机粒子优选作为包含核部和壳部的粒子整体,满足上述的体积平均粒径D50和/或有机粒子的电解液溶胀度。

[0079] 在此,具有规定的核壳结构的有机粒子的壳部优选由多个壳部结构体形成。

[0080] 具体而言,如在图1中所示的有机粒子的一个例子的剖面结构那样,优选有机粒子100具有如下核壳结构:该核壳结构具有核部110和用多个壳部结构体120形成的壳部。其中,核部110为在该有机粒子100中位于壳部的内侧的部分。此外,壳部结构体120将核部110的外表面110S覆盖,由该壳部结构体120组成的壳部通常是在有机粒子100中位于最外侧的部分。而且,由壳部结构体120组成的壳部没有覆盖核部110的外表面110S的整体,而是局部地覆盖核部110的外表面110S。

[0081] [[被覆率]]

[0082] 在此,在具有规定的核壳结构的有机粒子中,核部的外表面被壳部覆盖的平均比例(以下称为“被覆率”)优选为10%以上,更优选为40%以上,进一步优选为55%以上,特别优选为60%以上,优选为99%以下,更优选为95%以下,进一步优选为85%以下,特别优选为70%以下。通过将覆率设为上述范围的下限值以上,从而能够使功能层在电解液中浸渍前的抗粘连性、功能层在电解液中的粘接性、以及二次电池的高温循环特性分别提高。此外,通过将覆率设为上述范围的上限值以下,从而能够提高离子扩散性而使二次电池的低温输出特性提高,并且能够使二次电池的低温关闭(shutdown)特性提高,此外,能够提

高性能层的基于热压制的粘接性。

[0083] 另外,被覆率可根据有机粒子的观察结果测定。具体而言,可按照以下说明的方法测定。

[0084] 首先,使有机粒子在常温固化性的环氧树脂中充分地分散后,进行包埋,制作含有有机粒子的块状片。接下来,用具有金刚石刀刃的超薄切片机将块状片切出为厚度80nm~200nm的薄片状,制作测定用试样。然后,根据需要使用例如四氧化钨或四氧化锇对测定用试样实施染色处理。

[0085] 接下来,将该测定用试样设置于透射型电子显微镜(TEM),对有机粒子的剖面结构拍摄照片。透射型电子显微镜的倍率优选1个有机粒子的剖面进入视野的倍率,具体而言,优选10000倍左右。

[0086] 在拍摄的有机粒子的剖面结构中,测定相当于核部的外表面的周长D1和核部的外表面与壳部抵接的部分的长度D2。然后,使用测定的长度D1和长度D2,根据下述的式(1),算出该有机粒子的核部的外表面被壳部覆盖的比例Rc。

[0087] 被覆比例Rc (%) = (D2/D1) × 100... (1)

[0088] 对于20个以上有机粒子测定上述的被覆比例Rc,计算其平均值,作为核部的外表面被壳部覆盖的平均比例(被覆率)。

[0089] 其中,上述的被覆比例Rc能够根据剖面结构通过手动计算,也能够使用市售的图像分析软件计算。作为市售的图像分析软件,能够使用例如“AnalySIS Pro”(奥林巴斯有限公司制造)。

[0090] 另外,上述具有规定的核壳结构的有机粒子只要不显著地损害所期望的效果,可在上述的核部和壳部以外具有任意的构成要素。具体而言,例如有机粒子可在核部的内部具有用与核部不同的聚合物形成的部分。如果举出具体例,在使用种子聚合法制造有机粒子的情况下使用的种子粒子可残留在核部的内部。不过,从显著地发挥所期望的效果的观点出发,优选有机粒子只具有核部和壳部。

[0091] [[核部]]

[0092] -核部的聚合物的电解液溶胀度-

[0093] 具有规定的核壳结构的有机粒子的核部优选由相对于电解液具有规定的溶胀度的聚合物形成。具体而言,核部的聚合物的电解液溶胀度优选为5倍以上,更优选为6倍以上,进一步优选为7倍以上,优选为30倍以下,更优选为20倍以下,进一步优选为15倍以下,特别优选为10倍以下。通过使核部的聚合物的电解液溶胀度成为上述范围的下限值以上,从而能够提高功能层的粘接性而使二次电池的低温输出特性提高。此外,通过使核部的聚合物的电解液溶胀度成为上述范围的上限值以下,从而能够抑制有机粒子向电解液的溶出而使二次电池的高温循环特性提高。

[0094] -核部的聚合物的玻璃化转变温度-

[0095] 此外,核部的聚合物的玻璃化转变温度优选为-20℃以上,更优选为0℃以上,进一步优选为10℃以上,优选为100℃以下,更优选为95℃以下,进一步优选为90℃以下。通过使核部的聚合物的玻璃化转变温度成为上述范围的下限值以上,从而能够稳定地维持有机粒子的核壳结构。此外,通过使核部的聚合物的玻璃化转变温度成为上述范围的上限值以下,从而能够使功能层在电解液中的粘接性提高。

[0096] -核部的聚合物的组成-

[0097] 作为用于制备核部的聚合物的单体,除了可形成上述的脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体之外,可在有机粒子中的脂肪族共轭二烯单体单元的比例成为5质量%以上的范围内适宜地选择使核部的聚合物的电解液溶胀度成为所期望的范围的单体来使用。作为这样的单体,可举出例如:氯乙烯、偏氯乙烯等氯乙烯系单体;乙酸乙烯酯等乙酸乙烯酯系单体;苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、苯乙烯磺酸、丁氧基苯乙烯、乙烯基萘等芳香族乙烯基单体;乙烯胺等乙烯胺系单体;N-乙烯基甲酰胺、N-乙烯基乙酰胺等乙烯基酰胺系单体;丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸-2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯单体;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺单体;丙烯腈、甲基丙烯腈等(甲基)丙烯腈单体;甲基丙烯酸-2-(全氟己基)乙酯、丙烯酸-2-(全氟丁基)乙酯等含氟(甲基)丙烯酸酯单体;马来酰亚胺;苯基马来酰亚胺等马来酰亚胺衍生物等。此外,这些可以单独使用1种,也可以以任意比率将2种以上组合使用。

[0098] 在此,核部的聚合物优选包含脂肪族共轭二烯单体单元。

[0099] 此外,核部的聚合物除了脂肪族共轭二烯单体单元以外,优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元或(甲基)丙烯腈单体单元,更优选包含(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元,特别优选包含来自甲基丙烯酸甲酯的单体单元。由此,对核部的聚合物的溶胀度的控制变得容易。

[0100] 此外,核部的聚合物中的(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的比例优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为30质量%以上,优选为70质量%以下,更优选为65质量%以下,进一步优选为60质量%以下。通过使(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的比例成为上述范围的下限值以上,从而能够使二次电池的低温输出特性提高。此外,通过使(甲基)丙烯酸烷基酯单体单元的比例成为上述范围的上限值以下,从而能够使功能层在电解液中的粘接性和二次电池的高温循环特性提高。

[0101] 此外,核部的聚合物可包含含有酸基的单体单元。在此,作为含有酸基的单体,可举出:具有酸基的单体,例如具有羧基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体;以及具有羟基的单体。

[0102] 进而,作为具有羧酸基的单体,可举出例如单羧酸、二羧酸等。作为单羧酸可举出例如丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸等。作为二羧酸,可举出例如马来酸、富马酸、衣康酸等。

[0103] 此外,作为具有磺酸基的单体,可举出例如乙烯基磺酸、甲基乙烯基磺酸、(甲基)烯丙基磺酸、(甲基)丙烯酸-2-磺酸乙酯、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、3-芳氧基-2-羟基丙磺酸等。

[0104] 进而,作为具有磷酸基的单体,可举出例如磷酸-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸甲基-2-(甲基)丙烯酰氧基乙酯、磷酸乙基-(甲基)丙烯酰氧基乙酯等。应予说明的是,在本说明书中,“(甲基)丙烯酰”是指丙烯酰和/或甲基丙烯酰的意思。

[0105] 此外,作为具有羟基的单体,可举出例如丙烯酸-2-羟基乙酯、丙烯酸-2-羟基丙酯、甲基丙烯酸-2-羟基乙酯、甲基丙烯酸-2-羟基丙酯等。

[0106] 在这些中,作为含有酸基的单体,优选具有羧酸基的单体,其中优选单羧酸,更优选(甲基)丙烯酸。

[0107] 此外,含有酸基的单体可以单独使用1种,也可以以任意比率组合2种以上使用。

[0108] 此外,核部的聚合物中的含有酸基的单体单元的比例优选为1质量%以上,更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上,优选为45质量%以下,更优选为35质量%以下,进一步优选为25质量%以下。通过使含有酸基的单体单元的比例处于上述范围内,从而能够在制备有机粒子时提高核部的聚合物的分散性,对于核部的聚合物的外表面,容易形成局部地覆盖核部的外表面的壳部。

[0109] 此外,核部的聚合物优选除了上述单体单元以外,还包含交联性单体单元。交联性单体是指通过加热或能量线的照射而在聚合中或聚合后可形成交联结构的单体。通过包含交联性单体单元,从而能够容易地使核部的聚合物的电解液溶胀度处于上述的范围内。

[0110] 作为交联性单体,可举出例如在该单体中具有2个以上聚合反应性基团的多官能单体。作为这样的多官能单体,可举出例如:二乙烯基苯等二乙烯基化合物;二乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二甲基丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯等二(甲基)丙烯酸酯化合物;三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯等三(甲基)丙烯酸酯化合物;烯丙基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯等含有环氧基的烯属性不饱和单体等。这些中,从容易控制核部的聚合物的电解液溶胀度的观点出发,优选乙二醇二甲基丙烯酸酯、烯丙基缩水甘油基醚、甲基丙烯酸缩水甘油酯,更优选乙二醇二甲基丙烯酸酯。此外,这些可以单独使用1种,也可以以任意比率将2种以上组合使用。

[0111] 其中,通常如果在聚合物中交联性单体单元的比例增加,则存在该聚合物的电解液溶胀度变小的倾向。因此,交联性单体单元的比例优选考虑使用的单体的种类和量来确定。核部的聚合物中的交联性单体单元的具体的比例优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,特别优选为1.0质量%以上,优选为5质量%以下,更优选为4质量%以下,进一步优选为3质量%以下,特别优选为2质量%以下。通过使交联性单体单元的比例成为上述范围的下限值以上,从而能够使功能层在电解液中的粘接性和二次电池的循环特性提高。此外,通过使交联性单体单元的比例成为上述范围的上限值以下,从而能够确保在制备有机粒子时的聚合稳定性,使得到的有机粒子成为合适的粒子状。

[0112] 其中,核部的直径能够作为在有机粒子的制造过程中得到的形成壳部前的粒子状的聚合物的体积平均粒径D50进行测定。这样的形成壳部前的粒子状的聚合物相当于构成核部的聚合物。另外,形成壳部前的粒子状的聚合物的体积平均粒径D50可与上述有机粒子的体积平均粒径D50同样地测定。

[0113] [[壳部]]

[0114] -壳部的聚合物的电解液溶胀度-

[0115] 具有规定的核壳结构的有机粒子的壳部优选由具有比核部的聚合物的电解液溶胀度小的规定的电解液溶胀度的聚合物形成。具体而言,壳部的聚合物的电解液溶胀度优选超过1倍,更优选为1.1倍以上,进一步优选为1.2倍以上,优选为4倍以下,更优选为3.5倍以下,进一步优选为3倍以下,特别优选为1.5倍以下。通过使壳部的聚合物的电解液溶胀度成为上述范围内,从而能够提高功能层在电解液中的粘接性,抑制二次电池的高温循环特性的降低。

[0116] -壳部的聚合物的玻璃化转变温度-

[0117] 此外,壳部聚合物的玻璃化转变温度优选为50℃以上,更优选为60℃以上,进一步

优选为70℃以上,特别优选为80℃以上,优选为200℃以下,更优选为180℃以下,进一步优选为150℃以下,特别优选为120℃以下。通过使壳部的聚合物的玻璃化转变温度成为上述范围的下限值以上,从而能够使功能层的抗粘连性提高。此外,通过使玻璃化转变温度成为上述范围的上限值以下,从而能够使功能层在电解液中的粘接性提高。

[0118] -核壳比率-

[0119] 进而,壳部优选相对于有机粒子的体积平均粒径D50,具有处于规定范围内的平均厚度。具体而言,相对于有机粒子的体积平均粒径D50的壳部的平均厚度(核壳比率)优选为1%以上,更优选为3%以上,进一步优选为5%以上,特别优选为8%以上,优选为30%以下,更优选为25%以下,进一步优选为20%以下,特别优选为15%以下。通过使壳部的平均厚度成为上述范围的下限值以上,从而能够使功能层在电解液中的粘接性提高。此外,通过使壳部的平均厚度设为上述范围的上限值以下,从而能够使二次电池的低温输出特性提高。

[0120] 在此,壳部的平均厚度可通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察有机粒子的剖面结构而求得。具体而言,使用TEM测定有机粒子剖面结构中的壳部的最大厚度,将任意选择的20个以上有机粒子的壳部的最大厚度的平均值作为壳部的平均厚度。但是,如果壳部由聚合物的粒子构成,且在有机粒子的径向,构成壳部的粒子之间不重叠,这些聚合物的粒子以单层构成壳部,在该情况下,将构成壳部的粒子的数均粒径作为壳部的平均厚度。

[0121] -壳部的形态-

[0122] 此外,壳部的形态并没有特别限制,但壳部优选由聚合物的粒子构成。在壳部由聚合物的粒子构成的情况下,在有机粒子的径向,构成壳部的粒子可多个重叠。但是,优选在有机粒子的径向,构成壳部的粒子之间不重叠,这些聚合物的粒子以单层构成壳部。

[0123] 进而,在壳部由聚合物的粒子构成的情况下,构成壳部的粒子的数均粒径优选为10nm以上,更优选为20nm以上,进一步优选为30nm以上,优选为200nm以下,更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。通过使数均粒径处于上述范围内,从而能够使功能层在电解液中的粘接性提高。

[0124] 另外,构成壳部的粒子的数均粒径可通过使用透射型电子显微镜(TEM)观察有机粒子的剖面结构而求得。具体而言,能够测定有机粒子剖面结构中的构成壳部的粒子的最长直径,将任意选择的20个以上构成有机粒子的壳部的粒子的最长直径的平均值作为构成壳部的粒子的数均粒径。

[0125] -壳部的聚合物的组成-

[0126] 作为用于制备壳部的聚合物的单体,除了可形成上述的脂肪族共轭二烯单体单元的脂肪族共轭二烯单体之外,可在有机粒子中的脂肪族共轭二烯单体单元的比例成为5质量%以上的范围内适宜地选择使壳部的聚合物的电解液溶胀度成为所期望的范围的单体来使用。作为这样的单体,可举出例如与作为可用于制造核部的聚合物的单体所例示的单体同样的单体。此外,这样的单体可以单独使用1种,也可以以任意比率组合2种以上使用。

[0127] 在这些单体中,作为用于壳部的聚合物的制备的单体,优选芳香族乙烯基单体。即,壳部的聚合物优选包含芳香族乙烯基单体单元。如果使用芳香族乙烯基单体,则容易控制壳部的聚合物的电解液溶胀度。此外,能够进一步提高功能层的粘接性。进而,在芳香族乙烯基单体中,更优选苯乙烯和苯乙烯磺酸等苯乙烯衍生物,从进一步使二次电池的低温输出特性提高的观点出发,进一步优选苯乙烯。

[0128] 进而,壳部的聚合物中的芳香族乙烯基单体单元的比例优选为50质量%以上,更优选为60质量%以上,进一步优选为70质量%以上,优选为99.5质量%以下,更优选为99质量%以下,进一步优选为98质量%以下,特别优选为95质量%以下。通过将芳香族乙烯基单体单元的比例设为上述范围内,从而能够提高功能层在电解液中的粘接性,使二次电池的高温循环特性进一步提高。

[0129] 此外,壳部的聚合物除了芳香族乙烯基单体单元以外,还可包含含有酸基的单体单元。在此,作为含有酸基的单体,可举出与核部的聚合物可包含的可构成含有酸基的单体单元的单体同样的单体。

[0130] 其中,作为含有酸基的单体,优选具有羧酸基的单体,其中优选单羧酸,更优选(甲基)丙烯酸。

[0131] 此外,含有酸基的单体可以单独使用1种,也可以以任意比率组合2种以上使用。

[0132] 壳部的聚合物中的含有酸基的单体单元的比例优选为0.1质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为3质量%以上,特别优选为5质量%以上,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为8质量%以下。通过使含有酸基的单体单元的比例处于上述范围内,能够使有机粒子在功能层中的分散性提高,特别能够在电解液中使功能层的整个表面显现良好的粘接性。

[0133] 此外,壳部的聚合物可包含交联性单体单元。作为交联性单体,可举出例如与作为可用于核部聚合物的交联性单体所例示的交联性单体同样的单体。此外,交联性单体可以单独使用1种,也可以以任意比率组合2种以上使用。

[0134] [[具有核壳结构的有机粒子的制造方法]]

[0135] 上述具有规定的核壳结构的有机粒子能够通过例如如下的方法从而制造,即,使用用于核部的聚合物的制备的单体和用于壳部的聚合物的制备的单体,随时间改变这些单体的比率,阶段性地进行聚合。具体而言,有机粒子能够通过通过后阶段的聚合物将在先阶段的聚合物依次被覆这样的连续的多阶段乳液聚合法和多阶段悬浮聚合法而制造。另外,在具有规定的核壳结构的有机粒子的制造时,在用于核部的聚合物的制备的单体和用于壳部的聚合物的制备的单体的合计量中,使脂肪族共轭二烯单体所占的比例成为5质量%以上。

[0136] 因此,以下示出通过多阶段乳液聚合法得到上述具有规定的核壳结构的有机粒子的情况的一个例子。

[0137] 聚合时,按照常规方法,作为乳化剂,能够使用例如十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠等阴离子性表面活性剂;聚氧乙烯壬基苯基醚、山梨醇酐单月桂酸酯等非离子性表面活性剂、或者十八烷基胺醋酸盐等阳离子性表面活性剂。此外,作为聚合引发剂,能够使用例如:过氧化-2-乙基己酸叔丁酯、过硫酸钾、过氧化枯烯等过氧化物;2,2'-偶氮双(2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺)、2,2'-偶氮双(2-脒基丙烷)盐酸盐等偶氮化合物。

[0138] 而且,作为聚合步骤,首先,在水等聚合溶剂中混合形成核部的单体和乳化剂,其后加入聚合引发剂一次性地进行乳液聚合,由此得到构成核部的粒子状的聚合物。进而,在该构成核部的粒子状的聚合物的存在下,进行形成壳部的单体的聚合,由此能够得到上述具有核壳结构的有机粒子。

[0139] 这时,从用壳部局部地覆盖核部的外表面的观点出发,优选将形成壳部的聚合物的单体分批为多次或者连续地供给到聚合体系中。通过将形成壳部的聚合物的单体分批或

者连续地供给到聚合体系中,从而将构成壳部的聚合物形成为粒子状,通过该粒子与核部结合,从而能够形成局部地覆盖核部的壳部。

[0140] 在此,在将形成壳部的聚合物的单体分批为多次进行供给的情况下,能够根据将单体分批的比例来控制构成壳部的粒子的粒径和壳部的平均厚度。此外,在将形成壳部的聚合物的单体连续地进行供给的情况下,能够通过调节每单位时间的单体的供给量来控制构成壳部的粒子的粒径和壳部的平均厚度。

[0141] 此外,作为形成壳部的聚合物的单体,当使用对聚合溶剂亲和性低的单体时,有容易形成局部地覆盖核部的壳部的倾向。因此,聚合溶剂是水的情况,形成壳部的聚合物的单体优选包含疏水性单体,特别优选包含芳香族乙烯基单体。

[0142] 进而,当减少在壳部聚合中使用的乳化剂量时,有容易形成局部地覆盖核部的壳部的倾向。因此,通过适宜调节乳化剂量,从而能够形成局部地覆盖核部的壳部。

[0143] 另外,构成核部的粒子状的聚合物的体积平均粒径、形成壳部后的有机粒子的体积平均粒径D50以及构成壳部的粒子的数均粒径能够通过例如调节乳化剂的量、单体的量等从而成为所期望的范围。此外,有机粒子整体的电解液溶胀度能够通过调节核部的聚合物和壳部的聚合物各自的组成,从而成为所期望的范围。

[0144] 进而,核部的外表面被壳部覆盖的平均比例能够通过相应于构成核部的粒子状聚合物的体积平均粒径,调节例如乳化剂的量以及形成壳部的聚合物的单体的量,从而成为所期望的范围。

[0145] <功能层用粒子状聚合物>

[0146] 在此,从抑制在电解液中浸渍前功能层所包含的成分从功能层脱落的观点出发,优选使功能层用组合物含有功能层用粒子状聚合物作为粘结材料。

[0147] 其中,在有机粒子具有上述规定的核壳结构和电解液溶胀度的情况下,该有机粒子在未能在电解液中溶胀的状态下不显现大的粘接性,因此优选使功能层用组合物含有功能层用粒子状聚合物、特别是在未能在电解液中溶胀的温度25℃的环境下发挥比有机粒子高的粘接性的功能层用粒子状聚合物。

[0148] 进而,作为可与上述有机粒子合用的功能层用粒子状聚合物,可举出非水溶性、在水中能够分散、在二次电池的领域中可作为粘结材料使用的已知的粒子状聚合物,例如热塑性弹性体。而且,作为热塑性弹性体,优选丙烯酸系聚合物。

[0149] 在此,丙烯酸系聚合物是指包含(甲基)丙烯酸酯单体单元的聚合物。另外,丙烯酸系聚合物所包含的脂肪族共轭二烯单体的比例优选为5质量%以下,更优选小于5质量%。

[0150] 另外,这些功能层用粒子状聚合物可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0151] 功能层用粒子状聚合物的玻璃化转变温度优选为-100℃以上,更优选为-80℃以上,进一步优选为-70℃以上,优选为30℃以下,更优选为25℃以下,进一步优选为20℃以下。通过使功能层用粒子状聚合物的玻璃化转变温度成为上述范围的下限值以上,从而能够提高功能层的粘接性。此外,通过使玻璃化转变温度成为上述范围的上限值以下,从而能够提高功能层的柔软性。

[0152] 进而,功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D50优选为100nm以上,更优选为200nm以上,优选为500nm以下,更优选为400nm以下。通过使功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D50成为上述范围的下限值以上,从而能够提高功能层用粒子状聚合物的分散性。

此外,通过使体积平均粒径D50成为上述范围的上限值以下,从而能够提高功能层用粒子状聚合物的粘接性。另外,功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D50可与上述有机粒子的体积平均粒径D50同样地测定。

[0153] 而且,功能层用组合物中的功能层用粒子状聚合物的含量相对于100质量份的有机粒子优选为0.1质量份以上,更优选为1质量份以上,进一步优选为10质量份以上,优选为35质量份以下,更优选为30质量份以下,进一步优选为25质量份以下。通过使功能层用粒子状聚合物的含量成为上述范围的下限值以上,从而能够充分地防止有机粒子从功能层脱落并且提高功能层的粘接性。此外,通过使功能层用粒子状聚合物的含量成为上述范围的上限值以下,从而能够抑制功能层的离子扩散性降低,确保二次电池的低温输出特性。

[0154] 作为功能层用粒子状聚合物的制造方法,可举出例如溶液聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等。其中,因为能够在水中聚合、能够将包含功能层用粒子状聚合物的水分散液直接作为功能层用组合物的材料很好地使用,所以优选乳液聚合法和悬浮聚合法。此外,制造功能层用粒子状聚合物时,优选该反应体系包含分散剂。功能层用粒子状聚合物通常基本上由构成其的聚合物形成,但也可伴有聚合时使用的添加剂等任意的成份。

[0155] <非导电性粒子>

[0156] 进而,作为在用于形成可作为多孔膜层发挥功能的功能层的功能层用组合物中配合的非导电性粒子没有特别限制,能够举出可用于非水系二次电池的已知的非导电性粒子。

[0157] 具体而言,作为非导电性粒子,能够使用无机微粒以及上述的有机粒子和功能层用粒子状聚合物以外的有机性的微粒两者,但通常使用无机微粒。其中,作为非导电性粒子的材料,优选在非水系二次电池的使用环境下稳定地存在、电化学稳定的材料。当从这样的观点出发举出非导电性粒子的材料的优选的例子时,可举出:氧化铝(alumina)、水合铝氧化物(勃姆石)、氧化硅、氧化镁(magnesia)、氧化钙、氧化钛(titania)、BaTiO₃、ZrO₂、氧化铝-二氧化硅复合氧化物等氧化物粒子;氮化铝、氮化硼等氮化物粒子;硅、金刚石等共价键合性结晶粒子;硫酸钡、氟化钙、氟化钡等难溶性离子结晶粒子;滑石粉、蒙脱土等粘土微粒等。此外,这些粒子可以根据需要实施元素置换、表面处理、固溶体化等。

[0158] 另外,上述的非导电性粒子可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。但是,在本发明中,从提高使用非水系二次电池功能层用组合物得到的功能层的过渡金属捕获能力和粘接性的观点出发,即使将功能层作为多孔膜层使用的情况下,组合物中的非导电性粒子的量换算成固体成分计也必须为50质量%以下。

[0159] <其他成分>

[0160] 非水系二次电池功能层用组合物除了上述的有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非导电性粒子以外,还可包含任意的其他成分。作为这些其他成分,可举出例如润湿剂、粘度调节剂、电解液添加剂等已知的添加剂。其中,从形成均匀的功能层的观点出发,非水系二次电池功能层用组合物优选含有润湿剂。这些其他成分可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0161] [润湿剂]

[0162] 作为润湿剂,优选非离子表面活性剂或阴离子表面活性剂。进而,相对于100质量份的有机粒子,润湿剂的含量优选为0.1质量份以上,更优选为0.3质量份以上,进一步优选

为0.5质量份以上,特别优选为1.5质量份以上,优选为3质量份以下,更优选为2.5质量份以下,进一步优选为2质量份以下。

[0163] <非水系二次电池功能层用组合物的制备方法>

[0164] 非水系二次电池功能层用组合物能够通过使上述各成分溶解或分散在作为分散介质的水等亲水性溶剂中而制备。具体而言,通过使用球磨机、砂磨机、珠磨机、颜料分散机、研磨搅溃机、超声波分散机、均质器、行星式搅拌机、FILMIX等混合机将上述各成分和亲水性溶剂混合从而能够制备功能层用组合物。

[0165] [亲水性溶剂]

[0166] 在此,作为亲水性溶剂,可举出例如:水;二丙酮醇、 γ -丁内酯等酮类;乙醇、异丙醇、正丙醇等醇类;丙二醇单甲基醚、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、乙二醇叔丁基醚、丁基溶纤剂、3-甲氧基-3-甲基-1-丁醇、乙二醇单丙基醚、二乙二醇单丁基醚、三乙二醇单丁基醚、二丙二醇单甲基醚等二醇醚类;1,3-二氧戊环、1,4-二氧戊环、四氢呋喃等醚类等。另外,可以使用水作为主要溶剂,在能够确保上述各成分的溶解或分散状态的范围内混合上述的水以外的亲水性溶剂。

[0167] (非水系二次电池用功能层)

[0168] 本发明的非水系二次电池用功能层的特征在于使用上述的非水系二次电池功能层用组合物形成。而且,本发明的非水系二次电池用功能层可作为粘接层和/或多孔膜层在制造本发明的非水系二次电池时使用。

[0169] 具体而言,非水系二次电池用功能层能够使用上述的非水系二次电池功能层用组合物在合适的基材上形成。在此,功能层可以设置在基材的单面,也可以设置在基材的双面。另外,功能层也能够从基材剥离,以独立膜的状态直接作为间隔件使用。

[0170] 而且,本发明的非水系二次电池用功能层能够确保高的粘接性并且发挥高的过渡金属捕获能力。

[0171] <基材>

[0172] 作为形成功能层的基材没有特别限定,在使用功能层作为构成间隔件的一部分的构件的情况下,能够使用间隔件基材,此外,在使用功能层作为构成电极的一部分的构件的情况下,能够使用电极基材。此外,在基材上形成的功能层的用法没有特别限制,例如可以在间隔件基材等上形成功能层而直接作为间隔件等电池构件使用,也可以在电极基材上形成功能层而作为电极使用,也可以将在脱模基材上形成的功能层从基材暂时剥离,粘贴在其他基材上作为电池构件使用。另外,因为本发明的非水系二次电池用功能层的50质量%以上由上述的有机粒子构成,所以从充分地提高电池构件的强度和耐热性的观点出发,功能层可以在形成了含有70质量%以上的上述那样的非导电性粒子的已知的多孔膜层(保护层)的间隔件基材或电极基材上形成。

[0173] [间隔件基材]

[0174] 在此,作为形成功能层的间隔件基材没有特别限定,可举出有机间隔件等已知的间隔件基材。在此,有机间隔件是由有机材料形成的多孔性构件,如果举出有机间隔件的例子,可举出包含聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂、芳香族聚酰胺树脂等的微孔膜或无纺布等。其中,从强度优异的方面出发优选聚乙烯制的微多孔膜、无纺布。另外,有机间隔件的厚度能够设为任意的厚度,通常为0.5 μm 以上,优选为5 μm 以上,通常为40 μm 以下,优选为30 μm 以

下,更优选为20 μm 以下。

[0175] [电极基材]

[0176] 作为形成功能层的电极基材没有特别限定,可举出在集电体上形成电极复合材料层的电极基材。

[0177] 在此,集电体、电极复合材料层中的成分(例如,电极活性物质(正极活性物质、负极活性物质)和电极复合材料层用粘结材料(正极复合材料层用粘结材料、负极复合材料层用粘结材料)等)以及在集电体上的电极复合材料层的形成方法能够使用已知的方法,可举出例如特开2013-145763号公报中记载的方法。

[0178] 特别从提高电池容量的观点出发,例如在非水系二次电池为锂离子二次电池的情况下,作为正极活性物质,具体而言可使用过渡金属氧化物、过渡金属硫化物、锂和过渡金属的复合金属氧化物等含有过渡金属的化合物。另外,作为过渡金属,可举出例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Mo等。

[0179] 在此,作为过渡金属氧化物,可举出例如MnO、MnO₂、V₂O₅、V₆O₁₃、TiO₂、Cu₂V₂O₃、非晶质V₂O-P₂O₅、非晶质MoO₃、非晶质V₂O₅、非晶质V₆O₁₃等。

[0180] 此外,作为过渡金属硫化物,可举出TiS₂、TiS₃、非晶质MoS₂、FeS等。

[0181] 进而,作为锂和过渡金属的复合金属氧化物,可举出具有层状结构的含锂的复合金属氧化物、具有尖晶石型结构的含锂的复合金属氧化物、具有橄榄石型结构的含锂的复合金属氧化物等。

[0182] 作为具有层状结构的含锂的复合金属氧化物,可举出例如含锂的钴氧化物(LiCoO₂)、含锂的镍氧化物(LiNiO₂)、Co-Ni-Mn的含锂的复合氧化物(Li(CoMnNi)O₂)、Ni-Mn-Al的含锂的复合氧化物、Ni-Co-Al的含锂的复合氧化物、LiMaO₂和Li₂MbO₃的固溶体等。

[0183] 此外,作为具有尖晶石型结构的含锂的复合金属氧化物,可举出例如锰酸锂(LiMn₂O₄)、将锰酸锂(LiMn₂O₄)的Mn的一部分用其他过渡金属置换的化合物。

[0184] 进而,作为具有橄榄石型结构的含锂的复合金属氧化物,可举出例如橄榄石型磷酸铁锂(LiFePO₄)、橄榄石型磷酸锰锂(LiMnPO₄)等用Li_yMdPO₄表示的橄榄石型磷酸锂化合物。在此,Md表示平均氧化状态为3+的1种以上的过渡金属,可举出例如Mn、Fe、Co等。此外,y表示满足0 \leq y \leq 2的数。进而,用Li_yMdPO₄表示的橄榄石型磷酸锂化合物的Md可用其他金属置换一部分。作为可置换的金属,可举出例如Cu、Mg、Zn、V、Ca、Sr、Ba、Ti、Al、Si、B及Mo等。

[0185] 这些中,从非水系二次电池的高容量化的观点出发,并且从非水系二次电池的输出特性和高温循环特性的观点出发,优选锂和过渡金属的复合金属氧化物,其中更优选具有层状结构的含锂的复合金属氧化物,进一步优选含锂的钴氧化物(LiCoO₂)。

[0186] [脱模基材]

[0187] 作为形成功能层的脱模基材没有特别限定,能够使用已知的脱模基材。

[0188] <非水系二次电池用功能层的形成方法>

[0189] 作为在上述间隔件基材、电极基材等基材上形成功能层的方法,可举出以下的方法。

[0190] 1) 将功能层用组合物在间隔件基材或电极基材的表面上涂布然后干燥的方法;

[0191] 2) 在功能层用组合物中浸渍间隔件基材或电极基材后,将其干燥的方法;

[0192] 3) 将功能层用组合物涂布在脱模基材上,接下来干燥并制造功能层,将得到的功

能层转印到间隔件基材或电极基材的表面的方法；

[0193] 作为将功能层用组合物在间隔件基材或电极基材上涂布的方法没有特别限定，能够使用公知的方法。具体而言，可举出喷涂法、刮匀涂装法、逆转滚涂法、直接滚涂法、凹印花、挤压法、刷涂法等方法。在此，在涂布后干燥前的基材上的涂膜的厚度能够根据干燥而得到的功能层的厚度适宜地设定。

[0194] 此外，作为将基材上的功能层用组合物干燥的方法没有特别限定，能够使用公知的方法，可举出例如使用温风、热风、低湿风干燥、真空干燥、利用红外线、电子射线等的照射的干燥法。

[0195] 另外，干燥功能层用组合物后，可以使用模具压制或辊式压制等，对功能层实施加压处理。通过加压处理从而能够使功能层和基材的密合性提高。

[0196] 因此，功能层以与功能层用组合物同样的比率含有在功能层用组合物中包含的分散溶剂以外的成分，通常包含有机粒子，任选地进一步含有功能层用粒子状聚合物、非导电性粒子、润湿剂、分散剂等其他成分。

[0197] [功能层的厚度]

[0198] 功能层的厚度优选为 $0.3\mu\text{m}$ 以上，更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上，进一步优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以上，优选为 $10\mu\text{m}$ 以下，更优选为 $7\mu\text{m}$ 以下，进一步优选为 $5\mu\text{m}$ 以下。如果功能层的厚度为上述范围的下限值以上，能够充分地确保功能层的强度，并且更充分地捕捉来自正极活性物质的过渡金属而使使用了该功能层的二次电池的电池特性提高。此外，如果功能层的厚度为上述范围的上限值以下，则能够确保电解液的扩散性，并且能够使二次电池充分地小型化。

[0199] (非水系二次电池)

[0200] 本发明的非水系二次电池的特征在于，在包含含有过渡金属的正极活性物质的正极复合材料层和负极复合材料层之间，具有上述非水系二次电池用功能层。具体而言，本发明的非水系二次电池具有正极、负极、间隔件及电解液，上述非水系二次电池用功能层被配置在包含含有过渡金属的正极活性物质的正极复合材料层和负极复合材料层之间。而且，在本发明的非水系二次电池中，本发明的功能层能够有效地捕获从正极活性物质溶出到电解液中的过渡金属离子而抑制该金属离子在负极上的析出。因此，本发明的非水系二次电池的循环特性等寿命特性优异。此外，在本发明的非水系二次电池中，因为本发明的功能层发挥优异的粘接力，所以能够提高经由功能层的正极与间隔件和/或负极与间隔件的密合性。

[0201] <正极、负极及间隔件>

[0202] 在本发明的非水系二次电池中使用的正极、负极及间隔件的至少一者具有功能层。具体而言，作为具有功能层的正极和负极，能够使用在将电极复合材料层形成于集电体上而成的电极基材上设置功能层而成的电极。此外，作为具有功能层的间隔件，能够使用在间隔件基材上设置功能层而成的间隔件、由功能层形成的间隔件。另外，作为电极基材和间隔件基材，能够使用与<基材>的项目中举出的基材同样的基材。

[0203] 此外，作为不具有功能层的正极、负极及间隔件没有特别限定，能够使用由上述电极基材形成的电极和由上述间隔件基材形成的间隔件。

[0204] 另外，正极、负极及间隔件只要不显著地损害本发明的效果，可以具有功能层以外的结构要素。

[0205] <电解液>

[0206] 作为电解液,通常可使用在有机溶剂中溶解了支持电解质的有机电解液。作为支持电解质,例如在非水系二次电池为锂离子二次电池的情况下可使用锂盐。作为锂盐,可举出例如LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLi等。其中,因为易溶于溶剂而显示高的解离度,优选LiPF₆、LiClO₄、CF₃SO₃Li。另外,电解质可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。通常有越使用解离度高的支持电解质锂离子电导率越升高的倾向,因此能够根据支持电解质的种类调节锂离子电导率。

[0207] 作为在电解液中使用的有机溶剂,只要能够溶解支持电解质则没有特别限定,可优选使用例如:碳酸二甲酯(DMC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯(BC)、碳酸甲乙酯(EMC)等碳酸酯类;γ-丁内酯、甲酸甲酯等酯类;1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃等醚类;环丁砜、二甲基亚砜等含硫化合物类等。此外,可使用这些溶剂的混合液。其中,因为介电常数高、稳定的电位区域宽,所以优选碳酸酯类。通常,有使用的溶剂的粘度越低锂离子电导率越升高的倾向,因此能够根据溶剂的种类调节锂离子电导率。

[0208] 另外,电解液中的电解质的浓度能够适宜调节。此外,在电解液中,可添加例如碳酸亚乙烯酯(VC)等已知的添加剂。

[0209] <非水系二次电池的制造方法>

[0210] 本发明的非水系二次电池能够通过例如以下方式而制造,即,将正极和负极隔着间隔件重叠,根据需要对应于电池形状将其卷绕、折叠等,装入电池容器中,向电池容器中注入电解液并封口。为了防止非水系二次电池的内部的压力上升、过充放电等的发生,也可根据需要设置保险丝、PTC元件等防过电流元件、多孔金属网、导板等。二次电池的形状可以为例如硬币型、纽扣型、片型、圆筒型、方形、扁平型等任何形状。

[0211] 实施例

[0212] 以下,对于本发明基于实施例进行具体地说明,但本发明并不限于这些实施例。应予说明的是,在以下的说明中,表示量的“%”和“份”,只要没有特别说明,则为质量基准。

[0213] 另外,在将多种单体共聚而制造的聚合物中,将某单体聚合所形成的单体单元在上述聚合物中的比例只要没有另外说明,通常与该某单体在该聚合物的聚合中使用的全部单体中所占的比率(进料比)一致。

[0214] 在实施例和比较例中,核部的聚合物、壳部的聚合物及有机粒子的电解液溶胀度、核部、壳部及功能层用粒子状聚合物的玻璃化转变温度、有机粒子的核壳比率、有机粒子的被覆率、有机粒子及功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D₅₀、功能层在电解液中的粘接性、二次电池的低温输出特性、二次电池的高温循环特性、功能层的过渡金属捕获能力用下述的方法测定和评价。

[0215] <核部的聚合物的电解液溶胀度>

[0216] 首先,作为有机粒子的核部的聚合物,准备了通过进行与在有机粒子的制备中用于形成核部的工序同样的工序而得到的聚合物。然后,在温度25℃、48小时的条件下,干燥聚合物后,将该聚合物在130℃热压制而成膜状,制作厚度0.5mm的膜。

[0217] 接下来,将如上述那样制作的膜裁成1cm见方,得到试验片。测定该试验片的重量,作为W₀。此外,将该试验片在电解液中以温度60℃浸渍72小时,从电解液中取出该试验片。

擦拭取出的试验片表面的电解液,测定浸渍后的试验片的重量 W_1 。

[0218] 然后,使用这些重量 W_0 和 W_1 ,根据 $S=W_1/W_0$ 计算电解液溶胀度 S (倍)。

[0219] 另外,作为用于测定核部的聚合物的电解液溶胀度的电解液,使用在碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸亚乙烯酯(VC)的混合溶剂(体积混合比EC/DEC/VC=68.5/30/1.5;SP值 $12.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)中,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的浓度溶解了作为支持电解质的 LiPF_6 的溶液。

[0220] <壳部的聚合物的电解液溶胀度>

[0221] 首先,作为有机粒子的壳部的聚合物,代替在有机粒子的制备中用于形成核部的单体组合物,使用用于形成壳部的单体组合物,与壳部的制造方法同样地进行,制造聚合物。

[0222] 然后,用与核部的聚合物的电解液溶胀度的测定方法同样的方法,使用壳部聚合物制作膜,从该膜得到试验片,测定电解液溶胀度 S 。

[0223] 另外,作为用于测定壳部的聚合物的电解液溶胀度的电解液,使用与用于测定核部的聚合物的电解液溶胀度的电解液相同的电解液。

[0224] <有机粒子的电解液溶胀度>

[0225] 首先,准备有机粒子。然后,采用与核部的聚合物的电解液溶胀度的测定方法同样的方法,使用有机粒子制作膜,从该膜得到试验片,测定电解液溶胀度 S 。

[0226] 另外,作为用于测定有机粒子的电解液溶胀度的电解液,使用与用于测定核部的聚合物的电解液溶胀度的电解液同样的电解液。

[0227] <有机粒子、核部的聚合物、壳部的聚合物及功能层用粒子状聚合物的玻璃化转变温度>

[0228] 在有机粒子、核部的聚合物、壳部的聚合物的玻璃化转变温度的测定中,使用在各聚合物的制备中使用的单体组合物,在与该聚合物的聚合条件同样的聚合条件下,分别制作包含作为测定试样的聚合物的水分散液,使用使该水分散液干燥固化而得到的测定试样。

[0229] 在功能层用粒子状聚合物的玻璃化转变温度的测定中,使用得到的使包含功能层用粒子状聚合物的水分散液干燥固化而得到的测定试样。

[0230] 玻璃化转变温度的测定,使用差示热分析测定装置(SII Nano Technology制造、产品名“EXSTAR DSC6220”),称量 10mg 的上述的测定试样到铝皿中,使用空的铝皿作为参考,在测定温度范围 $-100^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ 之间,以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度,在常温常湿下,测定DSC曲线而进行。然后,在该升温过程中,根据微分信号(DDSC)成为 $0.05\text{mW}/\text{分钟}/\text{mg}$ 以上的DSC曲线的吸热峰即将出现前的基线和在吸热峰后最初出现拐点的DSC曲线的切线的交点,求得玻璃化转变温度。

[0231] <有机粒子的核壳比率>

[0232] 使制备的有机粒子在可见光固化性树脂(日本电子有限公司制造“D-800”)中充分分散后,进行包埋,得到含有有机粒子的块状片。接下来,使用具有金刚石刀刃的超薄切片机将得到的块状片切出为厚度 100nm 的薄片状,制作测定用试样。然后,使用四氧化钨,对测定用试样实施了染色处理。

[0233] 接下来,将实施了染色处理的测定用试样设置于透射型电子显微镜(日本电子公司制“JEM-3100F”)中,以加速电压 80kV 对有机粒子的剖面结构拍摄照片。透射型电子显微

镜的倍率以1个有机粒子的剖面进入视野的方式设定。然后,观察拍摄的有机粒子的剖面结构,相应于观察的壳部的结构,按照以下的步骤测定有机粒子的壳部的平均厚度。而且,通过用所测定的壳部的平均厚度除以有机粒子的体积平均粒径D50,从而求得核壳比率(%)。

[0234] [壳部具有粒子形状的情况]

[0235] 根据有机粒子的剖面结构,测定壳部的聚合物的粒子的最长直径。对于任意选择的20个有机粒子,测定壳部的聚合物的粒子的最长直径,将其最长直径的平均值作为壳部的平均厚度。

[0236] [壳部具有粒子状以外的形状的情况]

[0237] 根据有机粒子的剖面结构,测定壳部的最大厚度。对于任意选择的20个有机粒子,测定壳部的最大厚度,将其最大厚度的平均值作为壳部的平均厚度。

[0238] <有机粒子的被覆率>

[0239] 与上述有机粒子的核壳比率的测定方法同样地进行,对制备的有机粒子的剖面结构拍摄照片,在所拍摄的有机粒子的剖面结构中,计量测定核部的周长D1和核部的外表面与壳部抵接的部分的长度D2,算出该有机粒子的核部的外表面被壳部覆盖的比例(被覆比例) $R_c(\%) = (D_2/D_1) \times 100$ 。

[0240] 进而,对于任意选择的20个有机粒子,测定被覆比例 R_c ,将其平均值作为有机粒子的核部的外表面被壳部覆盖的平均比例(被覆率)。

[0241] <有机粒子和功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D50>

[0242] 对于制备的有机粒子和功能层用粒子状聚合物,分别准备调节成固体成分浓度15质量%的水分散液,使用激光衍射式粒径分布测定装置(岛津制作所公司造“SALD-7100”)测定粒径分布。然后,对于得到的粒径分布,求出从小径侧开始计算的累积体积成为50%的粒径,作为体积平均粒径D50。

[0243] <功能层在电解液中的粘接性>

[0244] 将制造的具有正极和间隔件的层叠体以及具有负极和间隔件的层叠体,各自切出为宽10mm,得到试验片。将该试验片在电解液中以温度60℃浸渍3天。这时,作为电解液,使用在碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)及碳酸亚乙烯酯(VC)的混合溶剂(体积混合比EC/DEC/VC=68.5/30/1.5;SP值 $12.7(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$)中以相对于溶剂为1mol/L的浓度溶解了作为支持电解质的 LiPF_6 的电解液。

[0245] 然后,取出试验片,擦去在表面附着的电解液。然后,将该试验片以电极(正极或负极)的表面向下的方式将透明胶带粘贴于电极的表面。这时,作为透明胶带使用JISZ1522中所规定的透明胶带。此外,预先将透明胶带固定在水平的试验台上。然后,测定将间隔件的一端向铅直上方以50mm/分钟的拉伸速度拉伸而剥离时的应力。对具有正极和间隔件的层叠体以及具有负极和间隔件的层叠体进行分别3次、合计6次的该测定,求得应力的平均值,将该平均值作为剥离强度(N/m),按照以下的基准评价。该剥离强度的值越大,表示功能层在电解液中的粘接性越优异。

[0246] A:剥离强度为5.0N/m以上;

[0247] B:剥离强度为3.0N/m以上且小于5.0N/m;

[0248] C:剥离强度为0.5N/m以上且小于3.0N/m;

[0249] D:剥离强度小于0.5N/m。

[0250] <二次电池的低温输出特性>

[0251] 将制造的800mAh卷绕型的锂离子二次电池在25℃的环境下静置24小时。然后,在25℃的环境下用0.1C的充电速率进行5小时的充电的操作,测定了此时的电压V₀。然后,在-10℃的环境下、以1C的放电速率进行放电的操作,测定了从放电开始15秒后的电压V₁。

[0252] 然后,用 $\Delta V = V_0 - V_1$ 计算电压变化 ΔV ,按照下述的基准评价。该电压变化 ΔV 的值越小,表示二次电池的低温输出特性越优异。

[0253] A:电压变化 ΔV 小于350mV;

[0254] B:电压变化 ΔV 为350mV以上且小于500mV;

[0255] C:电压变化 ΔV 为500mV以上;

[0256] <二次电池的高温循环特性>

[0257] 将制造的800mAh卷绕型叠层电池单元在45℃的环境下,按照0.5C的恒定电流法重复200个充电到4.35V放电到3V的充放电的循环,测定放电容量。将5电池单元的平均值作为测定值,将200个循环终止时的放电容量C₁相对于3个循环终止时的放电容量C₀的比例用百分率算出,从而求得充放电容量保持率 ΔC ($\Delta C = (C_1/C_0) \times 100(\%)$),将其作为循环特性的评价基准。该值 ΔC 越高,表示高温循环特性越优异、越长寿命。

[0258] A:充放电容量保持率 ΔC 为80%以上;

[0259] B:充放电容量保持率 ΔC 为70%以上且小于80%;

[0260] C:充放电容量保持率 ΔC 为60%以上且小于70%;

[0261] D:充放电容量保持率 ΔC 小于60%。

[0262] <功能层的过渡金属捕获能力>

[0263] 将制备的非水系二次电池功能层用组合物(固体成分浓度:15质量%)注入到铁氟龙(注册商标)培养皿中,在25℃使其干燥5天后,冲压成直径12mm的大小,得到厚度500 μ m、直径12mm的膜作为试验片,测定质量。接下来,以1摩尔/升的浓度使作为支持电解质的LiPF₆溶解在溶剂(碳酸甲乙酯:碳酸乙烯酯=70:30(质量比))中而得到电解液,将10g得到的电解液加入到玻璃容器中,进而使试验片浸渍,在25℃静置24小时,使试验片在电解液中充分地溶胀。然后,在与上述的电解液相同的组成形成的电解液中溶解氯化钴(无水)(CoCl₂),制备钴浓度为18质量ppm(氯化钴浓度为40质量ppm)的氯化钴溶液。接下来,在加入了在上述电解液中溶胀的试验片的玻璃容器中,加入10g上述的氯化钴溶液,使试验片在氯化钴溶液中浸渍,在25℃静置5天。然后,取出试验片,用碳酸二乙酯充分地洗净试验片,充分地擦拭附着在试验片表面的碳酸二乙酯后,测定该试验片的重量。然后,将试验片放入到铁氟龙(注册商标)性烧杯中,添加硫酸和硝酸(硫酸:硝酸=0.1:2(体积比)),用热板加热,浓缩直到试验片炭化。进而,添加硝酸和高氯酸(硝酸:高氯酸=2:0.2(体积比))后,添加高氯酸和氢氟酸(高氯酸:氢氟酸=2:0.2(体积比)),浓缩直到白烟产生。接下来,添加硝酸和超纯水(硝酸:超纯水=0.5:10(体积比)),加热。放置冷却后,定容作为定容溶液。使用该定容溶液,用ICP质量分析计(Perkin Elmer公司制造“ELANDRSII”),测定上述定容溶液中的钴量。然后,通过用上述定容溶液中的钴量除以上述试验片的重量,求得作为过渡金属捕获能力的试验片中的钴浓度(质量ppm),按照下述的基准评价。该钴浓度越高,表示非水系二次电池功能层的每单位质量的过渡金属捕获能力越高。

[0264] A:试验片中的钴浓度为750质量ppm以上;

[0265] B: 试验片中的钴浓度为600质量ppm以上且小于750质量ppm;

[0266] C: 试验片中的钴浓度为450质量ppm以上且小于600质量ppm;

[0267] D: 试验片中的钴浓度小于450质量ppm。

[0268] (实施例1)

[0269] [有机粒子的制造]

[0270] 在装有搅拌机的5MPa的耐压容器中,加入:作为用于核部的制造的单体组合物的35份的作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、17份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯(BD)、17份的作为具有羧酸基的单体的甲基丙烯酸(MAA)及1份的作为交联性单体的二甲基丙烯酸乙酯(EDMA);1份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠;150份的离子交换水以及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌。然后,加温到60℃开始聚合。通过使聚合继续直到聚合转化率成为96%,从而得到包含构成核部的粒子状的聚合物的水分散液。

[0271] 在该水分散液中,连续添加作为用于壳部的制造的单体组合物的28份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯(ST)、2份的作为具有羧酸基的单体的甲基丙烯酸(MAA),加温到70℃,继续聚合。在聚合转化率成为96%的时刻冷却,终止反应,由此制造包含有机粒子的水分散液。另外,有机粒子具有核壳结构,上述核壳结构具有核部和局部地覆盖所述核部的外表面的壳部。此外,用于有机粒子的制备的单体中,作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯(BD)所占的比例为17质量%。然后,测定得到的有机粒子的电解液溶胀度、核壳比率、被覆率及体积平均粒径D50。结果示于表1。

[0272] <功能层用粒子状聚合物的制造>

[0273] 在装有搅拌机的反应器中,分别供给70份的离子交换水、0.15份的作为乳化剂的十二烷基硫酸钠(花王Chemical公司制造、产品名“Emal 2F”),及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸铵,用氮气置换气相部,升温到60℃。

[0274] 另一方面,在另外的容器中混合50份的离子交换水,0.5份的作为分散剂的十二烷基苯磺酸钠,以及作为聚合性单体的95份的丙烯酸丁酯、2份的丙烯腈、2份的甲基丙烯酸及1份的N-羟甲基丙烯酰胺,得到单体混合物。将该单体混合物历经4小时连续地添加到上述反应器中,进行聚合。添加中,在60℃进行反应。添加终止后,进一步在70℃搅拌3小时,终止反应,制造包含作为功能层用粒子状聚合物的粒子状的丙烯酸聚合物的水分散液。

[0275] 得到的功能层用粒子状聚合物的体积平均粒径D50为0.36μm,玻璃化转变温度为-30℃。

[0276] <非水系二次电池功能层用组合物的制备>

[0277] 将换算成固体成分计为100份的包含上述的有机粒子的水分散液,换算成固体成分计为20份的作为上述的功能层用粒子状聚合物的丙烯酸聚合物的水分散液,换算成固体成分计为1.8份的作为润湿剂的SN WET366(Sannopco公司制造、固体成分为70%),以及离子交换水混合以使固体成分浓度成为20%,得到非水系二次电池功能层用组合物。另外,根据加入量计算的有机粒子在非水系二次电池功能层用组合物的固体成分中所占的比例为82.1质量%。

[0278] <间隔件的制造>

[0279] 准备聚乙烯制的有机多孔基材(厚度16μm、葛尔莱值210s/100cc)作为间隔件基

材。在准备的间隔件基材的两面,使用喷涂法涂布浆状的功能层用组合物,在50℃使其干燥1分钟。由此,得到在间隔件基材上设置了每1层的厚度为1 μ m的功能层(粘接层)的间隔件。该间隔件依次具有功能层、间隔件基材及功能层。

[0280] <负极用粒子状粘结剂的制造>

[0281] 在装有搅拌机的5MPa的耐压容器中,加入33.5份的1,3-丁二烯,3.5份的衣康酸,62份的苯乙烯,1份的丙烯酸-2-羟基乙酯,0.4份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠,150份的离子交换水及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌后,加温到50℃开始聚合。在聚合转化率成为96%的时刻冷却,终止反应,得到包含粒子状粘结剂(SBR)的混合物。在上述包含粒子状粘结剂的混合物中添加5%氢氧化钠水溶液,调节到pH8。然后,通过加热减压蒸馏,从上述的混合物中除去未反应单体,冷却到30℃以下,得到包含所期望的粒子状粘结剂(负极复合材料层用粘结材料)的水分散液。

[0282] <负极用浆料组合物的制造>

[0283] 混合100份的作为负极活性物质的人造石墨(体积平均粒径:15.6 μ m),以及相当于固体成分为1份的作为增粘剂的羧甲基纤维素钠盐(日本制纸公司制造“MAC350HC”)的2%水溶液,进而加入离子交换水将固体成分浓度调节至68%,在25℃混合60分钟。在这样得到的混合液中,加入离子交换水将固体成分浓度调节至62%后,进一步在25℃混合15分钟。在该混合液中,加入相当于固体成分为1.5份的上述的包含粒子状粘结剂的水分散液,进而加入离子交换水调节以使最终固体成分浓度成为52%,进而混合10分钟。将其在减压下脱泡处理,得到流动性良好的负极用浆料组合物。

[0284] <负极的制造>

[0285] 使用缺角轮涂布机在作为集电体的厚度20 μ m的铜箔上,以干燥后的膜厚成为150 μ m左右的方式涂布上述负极用浆料组合物并使其干燥。该干燥通过将铜箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内搬运2分钟而进行。然后,在120℃加热处理2分钟得到压制前的负极原版。将该压制前的负极原版使用辊式压制机压延,得到负极复合材料层的厚度为80 μ m的压制后的负极。

[0286] <正极用浆料组合物的制造>

[0287] 混合100份的作为正极活性物质的体积平均粒径12 μ m的LiCoO₂、2份的作为导电材料的乙炔炭黑(电气化学工业公司制造、产品名“HS-100”)、以及相当于固体成分为2份的作为正极用粘结剂(正极复合材料层用粘结材料)的聚偏氟乙烯(KUREHA公司制造、产品名“#7208”),在其中加入N-甲基吡咯烷酮以使总固体成分浓度成为70%。使用行星式搅拌机将它们混合,得到正极用浆料组合物。

[0288] <正极的制造>

[0289] 使用缺角轮涂布机在作为集电体的厚度20 μ m的铝箔上,以干燥后的膜厚成为150 μ m左右的方式涂布上述正极用浆料组合物并使其干燥。该干燥通过将铝箔以0.5m/分钟的速度在60℃的烘箱内搬运2分钟而进行。然后,在120℃加热处理2分钟得到压制前的正极原版。将该压制前的正极原版使用辊式压制机压延,得到正极。

[0290] <锂离子二次电池的制造>

[0291] 将压制后的正极切出为49cm \times 5cm。在被切出的正极的正极复合材料层上,配置切出为55cm \times 5.5cm的间隔件。进而,将压制后的负极切出为50cm \times 5.2cm,将该被切出的负极

以负极复合材料层侧的表面面向间隔件的方式配置在上述间隔件的正极的相反侧。进而，将切出为55cm×5.5cm的间隔件配置在负极的集电体侧的表面上。然后，以温度80℃，压力0.5MPa实施加热压制处理10秒钟，将正极和负极压合在间隔件上，得到层叠体。使用卷绕机将其卷绕，得到卷绕体。将该卷绕体在60℃、0.5MPa进行压制，制成扁平体。用作为电池的外包装的铝包装材料外包装将该扁平体包裹，以不残留空气的方式注入电解液（溶剂：EC/DEC/VC=68.5/30/1.5（体积比）、电解质：浓度1M的LiPF₆）。进而，为了密封铝包装材料的开口，进行150℃的热封，将铝包装材料外包装封口。由此，制造800mAh的卷绕型锂离子二次电池。

[0292] 此外，在与上述同样地切出的正极的正极复合材料层上，配置切出为55cm×5.5cm的间隔件，以温度80℃、压力0.5MPa实施加热压制处理10秒钟，得到具有正极和间隔件的层叠体。进而，在与上述同样地切出的负极的负极复合材料层上，配置切出为55cm×5.5cm的间隔件，以温度80℃、压力0.5MPa实施加热压制处理10秒钟，得到具有负极和间隔件的层叠体。

[0293] 对这样得到的锂离子二次电池和层叠体，使用上述的方法，评价与电极的粘接性（功能层在电解液中的粘接性）、二次电池的高温循环特性以及二次电池的低温输出特性。结果示于表1。

[0294] （实施例2）

[0295] 在有机粒子的制造时，对于用于核部的制造的单体组合物，分别将甲基丙烯酸甲酯的量变更为45份、将1,3-丁二烯的量变更为7份，除此以外，与实施例1同样地进行，制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0296] （实施例3）

[0297] 在有机粒子的制造时，对于用于核部的制造的单体组合物，分别将甲基丙烯酸甲酯的量变更为27份、将1,3-丁二烯的量变更为33份、将甲基丙烯酸甲酯的量变更为9份，对于用于壳部的制造的单体组合物，将苯乙烯的量变更为17份、新加入11份的作为脂肪族共轭二烯单体单元的1,3-丁二烯（BD），除此以外，与实施例1同样地进行，制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0298] （实施例4）

[0299] 在有机粒子的制造时，对于用于核部的制造的单体组合物，分别将甲基丙烯酸甲酯的量变更为19份、将1,3-丁二烯的量变更为10份、将甲基丙烯酸甲酯的量变更为40份，除此以外，与实施例1同样地进行，制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后，与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0300] （实施例5）

[0301] 在有机粒子的制造时，将作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠的量变更为1.5份，除此以外，与实施例1同样地进行，制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能

层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0302] (实施例6)

[0303] 在有机粒子的制造时,将作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠的量变更为0.2份,除此以外,与实施例1同样地进行,制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0304] (实施例7)

[0305] 在有机粒子的制造时,对于用于壳部的制造的单体组合物,分别将苯乙烯的量变更为25份、将甲基丙烯酸酯的量变更为5份,除此以外,与实施例1同样地进行,制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0306] (实施例8)

[0307] 在非水系二次电池功能层用组合物的制备时,分别将作为功能层用粒子状聚合物的丙烯酸聚合物的水分散液变更为换算成固体成分计为35份、将作为润湿剂的SN WET366 (Sannopco公司制造、固体成分为70%)变更为换算成固体成分计为2.0份,除此以外,与实施例1同样地进行,制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0308] (实施例9)

[0309] 在装有搅拌机的5MPa的耐压容器中,加入35份的作为(甲基)丙烯酸烷基酯单体的甲基丙烯酸甲酯(MMA)、20份的作为脂肪族共轭二烯单体的1,3-丁二烯(BD)、27份的作为芳香族乙烯基单体的苯乙烯(ST)、17份的作为具有羧酸基的单体的甲基丙烯酸(MAA)及1份的作为交联性单体的乙二醇二甲基丙烯酸酯(EDMA)、1份的作为乳化剂的十二烷基苯磺酸钠、150份的离子交换水以及0.5份的作为聚合引发剂的过硫酸钾,充分地搅拌。然后,加温到60℃开始聚合。通过使聚合继续直到聚合转化率成为96%,从而得到包含有机粒子的水分散液。

[0310] 将有机粒子的制造条件设为上述那样,除此以外,与实施例8同样地进行,制造功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0311] (比较例1)

[0312] 在有机粒子的制造时,对于用于核部的制造的单体组合物,分别将甲基丙烯酸甲酯的量变更为49份、将1,3-丁二烯的量变更为3份,除此以外,与实施例1同样地进行,制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0313] (比较例2)

[0314] 在非水系二次电池功能层用组合物的制备时,分别将作为功能层用粒子状聚合物的丙烯酸聚合物的水分散液变更为换算成固体成分计为82份、将作为润湿剂的SN WET366 (Sannopco公司制造、固体成分为70%)变更为换算成固体成分计为20份,除此以外,与实施例1同样地进行,制造有机粒子、功能层用粒子状聚合物、非水系二次电池功能层用组合物、间隔件、负极用的粒子状粘结剂、负极用浆料组合物、负极、正极用浆料组合物、正极以及锂离子二次电池。然后,与实施例1同样地进行各种测定、评价。结果示于表1。

[0315] [表1]

[0316]

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	比较例 1	比较例 2		
有机粒子	脂肪族共轭二烯单体单元的比例[质量%]	17	7	44	10	17	17	17	17	20	3	17		
	电解液溶胀度[倍]	6.3	19.0	5.3	23.5	6.3	6.3	7.5	6.3	7.5	20.0	6.3		
	玻璃化转变温度 [°C]	110	110	85	110	110	110	130	110	95	150	110		
	核部	组成	电解液溶胀度 [倍]	8.5	20.0	7.1	25.0	8.5	8.5	8.5	8.5	7.5	21.5	8.5
			玻璃化转变温度 [°C]	70	85	5	87	70	70	70	70	95	150	70
			BD [质量份]	17	7	33	10	17	17	17	17	20	3	17
			MMA [质量份]	35	45	27	19	35	35	35	35	35	49	35
			MAA [质量份]	17	17	9	40	17	17	17	17	17	17	17
			EDMA [质量份]	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
			ST [质量份]	-	-	-	-	-	-	-	27	-	-	
	壳部	组成	电解液溶胀度 [倍]	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	3.5	1.3	-	1.3	1.3
			玻璃化转变温度 [°C]	110	110	85	110	110	110	130	110	-	110	110
			BD [质量份]	-	-	11	-	-	-	-	-	-	-	-
			ST [质量份]	28	28	17	28	28	28	25	28	-	28	28
			MAA [质量份]	2	2	2	2	2	2	5	2	-	2	2
核壳比率 [%]	10	10	10	10	10	10	10	10	-	10	10			
被覆率 [%]	65	65	65	65	65	65	65	65	-	65	65			
体积平均粒径D50 [nm]	500	500	500	500	270	900	500	500	400	500	500			
配合量 [质量份]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100			
粒子状聚合物的配合量 [质量份]	20	20	20	20	20	20	20	35	35	20	82			
润湿剂的配合量 [质量份]	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	2.0	2.0	1.8	20			
组合物中的有机粒子的含量 [质量%]	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	82.1	73.0	73.0	82.1	49.5			
评价	粘接性	A	A	A	A	A	B	B	B	C	B	C		
	低温输出特性	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	C		
	高温循环特性	A	B	A	C	A	B	B	B	C	D	D		
	过渡金属捕获能力	A	B	A	A	A	A	A	B	A	D	C		

[0317] 根据表1的实施例1~9可知,包含脂肪族共轭二烯单体单元在全部单体单元中所占的比例为5质量%以上的有机粒子、且有机粒子换算成固体成分计为50质量%以上的组合物所形成的功能层在电解液中的粘接性和过渡金属捕获能力优异。进而可知,具有该功能层的二次电池低温输出特性和高温循环特性优异。

[0318] 另一方面,根据表1的比较例1可知,在脂肪族共轭二烯单体单元在有机粒子所包含的全部单体单元中所占的比例小于5质量%的情况下,即使有机粒子的含量多也不能得到过渡金属捕获能力优异的功能层,并且不能得到高温循环特性优异的二次电池。

[0319] 此外,根据表1的比较例2可知,在组合物中的有机粒子的含量换算成固体成分计小于50质量%的情况下,不能得到在电解液中的粘接性和过渡金属捕获能力优异的功能层,此外,也不能得到低温输出特性和高温循环特性优异的二次电池。

[0320] 产业上的可利用性

[0321] 根据本发明,可得到能够形成确保高的粘接性且具有高的过渡金属捕获能力的功能层的非水系二次电池功能层用组合物。

[0322] 此外,根据本发明,可得到确保高的粘接性且具有高的过渡金属捕获能力的非水系二次电池用功能层。

[0323] 进而,根据本发明,可得到循环特性等寿命特性优异的非水系二次电池。

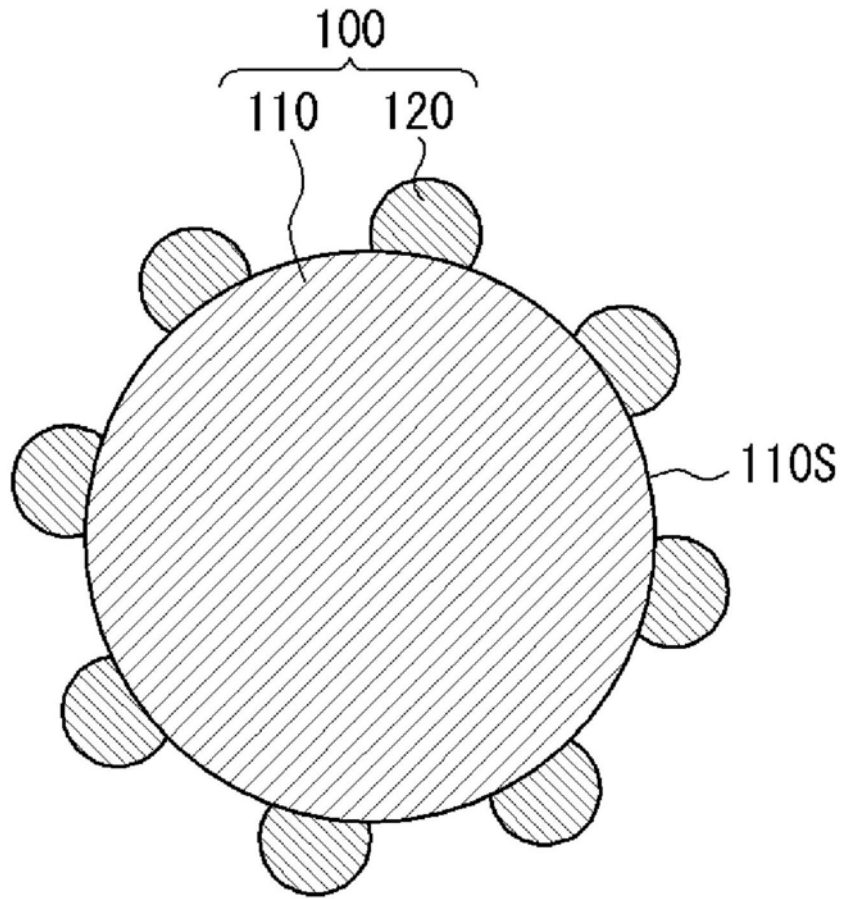


图1