



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월15일
(11) 등록번호 10-2731387
(24) 등록일자 2024년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/409 (2023.08)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7007642
(22) 출원일자(국제) 2018년09월19일
심사청구일자 2021년08월18일
(85) 번역문제출일자 2020년03월16일
(65) 공개번호 10-2020-0060365
(43) 공개일자 2020년05월29일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/034658
(87) 국제공개번호 WO 2019/065416
국제공개일자 2019년04월04일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-189127 2017년09월28일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020150016937 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
니폰 제온 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2
고
(72) 발명자
안나카 코지
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2
고 니폰 제온 가부시킴가이샤 내
아사이 카즈키
일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2
고 니폰 제온 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 윤유림

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

(57) 요약

본 발명은, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층을 형성 가능한 비수계 이차 전지 기능층용 조성물의 제공을 목적으로 한다. 본 발명의 기능층용 조성물은, 유기 입자 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물로서, 상기 유기 입자가, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 90 질량% 이하의 비율로 포함하고, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경이, 50 nm 이상 370 nm 이하이다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 50/449 (2023.08)

H01M 2300/0025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

유기 입자 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물로서,

상기 유기 입자가, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 87 질량% 이하의 비율로 포함하고, 니트릴기 함유 단량체 단위를 0.1 질량% 이상 5 질량% 이하의 비율로 포함하며, 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 10 질량% 이상 35 질량% 이하의 비율로 포함하고, 산성기 함유 단량체 단위를 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하의 비율로 포함하며,

상기 유기 입자의 체적 평균 입자경이 50 nm 이상 370 nm 이하이고,

상기 유기 입자의 유리 전이 온도가 100℃ 이상 500℃ 이하인, 비수계 이차 전지 기능층용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위가, 다관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위인, 비수계 이차 전지 기능층용 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

결착제를 더 포함하고, 상기 결착제가, 가교성 단량체 단위를 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하의 비율로 포함하는, 비수계 이차 전지 기능층용 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성한, 비수계 이차 전지용 기능층.

청구항 5

제4항에 있어서,

두께가 0.5 μm 이상 1.5 μm 이하인, 비수계 이차 전지용 기능층.

청구항 6

제4항에 기재된 비수계 이차 전지용 기능층을 구비하는, 비수계 이차 전지.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 비수계 이차 전지 기능층용 조성물, 비수계 이차 전지용 기능층 및 비수계 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이온 이차 전지 등의 비수계 이차 전지(이하, 간단히 「이차 전지」라고 약기하는 경우가 있다.)는, 소형이며 경량, 또한 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다.
- [0003] 여기서, 이차 전지는, 일반적으로, 전극(정극, 부극), 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 전지 부재를 구비하고 있다. 그리고, 전극 및/또는 세퍼레이터의 표면에는, 내열성 및 강도를 향상시키기 위한 다공막층이나, 전지 부재간의 접착성의 향상을 목적으로 한 접착층 등(이하, 이들을 총칭하여 「기능층」이라고 칭하는 경우가 있다.)이 형성되는 경우가 있다. 구체적으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 추가로 기능층을 형성하여 이루어지는 전극이나, 세퍼레이터 기재 상에 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터가 전지 부재로서 사용되고 있다.
- [0004] 예를 들어 특허문헌 1에는, 바인더 입자와, 필러 입자와, 액상 매체를 함유하고, 상기 바인더 입자의 평균 입자경과 상기 필러 입자의 평균 입자경의 비가 소정의 범위 내인 보호층용 형성 조성물을 기재에 분사한 후, 나아가 소정의 범위 내의 온도에서 가열함으로써, 축전 디바이스의 정극과 부극 사이에 배치되는 보호층을 형성하는 방법이 기재되어 있다. 그리고, 특허문헌 1에 의하면, 상기 방법에 의해 보호층을 형성함으로써, 보호층 면내의 불균일한 열화를 억제하여, 축전 디바이스의 충방전 특성을 높일 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2015-153638호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 여기서, 근년에는, 이차 전지의 가일층의 고성능화가 요구되고 있다. 구체적으로는, 기능층을 구비하는 전지 부재를 사용한 이차 전지에는, 기능층의 열수축을 억제함(즉, 내열수축성을 높임)으로써 고온 환경 하에 있어서의 정극과 부극의 단락의 발생을 충분히 억제하여, 이차 전지의 안전성을 한층 더 확보하는 것이 요구되고 있다. 또한, 이차 전지에는, 사이클 특성 등의 전지 특성을 더욱 높이는 것도 요구되고 있다.
- [0007] 이에, 본 발명은, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층을 형성 가능한 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명은, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층, 및 당해 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 소정의 비율로 포함하고, 또한 체적 평균 입자경이 소정의 범위 내인 유기 입자와, 용매를 포함하는 기능층용 조성물을 사용하면, 기능층의 열수축을 억제하면서, 이차 전지의 사이클 특성을 높일 수 있는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.
- [0010] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 유기 입자 및 용매를 포함하는 비수계 이차 전지 기능층용 조성물로서, 상기 유기 입자가, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 90 질량% 이하의 비율로 포함하고, 상기 유기 입자의 체적 평균 입자경이, 50 nm 이상 370 nm 이하인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 상술한 범위 내의 비율로 포함하고, 또한 체적 평균 입자경이 상술한 범위 내인 유기 입자와, 용매를 포함하는 기능층용 조성물을 사용하면, 우수한 내열수축성을 갖는 기능층을 형성할 수 있고, 또한 당해 기능층을 구비하는 전지 부재를 사용하면, 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0011] 한편, 본 발명에 있어서, 유기 입자나 결합제 등의 중합체로 이루어지는 성분이 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 반복 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다. 그리고, 본 발명에 있어서, 복수 종류의 단량체를 공중합하여 제조되는 중합체에 있어서, 어느 단량체를 중합하

여 형성되는 「단량체 단위의 함유 비율」은, 별도로 언급하지 않는 한, 통상은, 그 중합체의 중합에 사용하는 전체 단량체에서 차지하는 당해 어느 단량체의 비율(투입비)과 일치한다. 덧붙여, 중합체 중에 있어서의 각각의 「단량체 단위의 함유 비율」은, ¹H-NMR 및 ¹³C-NMR 등의 핵자기 공명(NMR)법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명에 있어서, 「체적 평균 입자경」은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0013] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 상기 유기 입자의 유리 전이 온도가 100℃ 이상인 것이 바람직하다. 이와 같이, 유리 전이 온도가 100℃ 이상인 유기 입자를 사용하면, 기능층의 내열수축성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0014] 한편, 본 발명에 있어서, 「유리 전이 온도」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0015] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 상기 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위가, 다관능(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위인 것이 바람직하다. 다관능(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 포함하는 유기 입자를 사용하면, 기능층의 내열수축성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미한다.

[0017] 또한, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 상기 유기 입자가, 단관능(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 10 질량% 이상 45 질량% 이하의 비율로 더 포함하는 것이 바람직하다. 유기 입자가, 단관능(메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 상술한 범위 내의 비율로 포함하면, 기능층의 내열수축성 및 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0018] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 결합제를 더 포함하고, 상기 결합제가, 가교성 단량체 단위를 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하의 비율로 포함하는 것이 바람직하다. 가교성 단량체 단위를 상술한 범위 내의 비율로 포함하는 결합제를 함유하는 기능층용 조성물을 사용하면, 기능층의 내열수축성 및 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0019] 또한, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층은, 상술한 어느 하나의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 상술한 어느 하나의 기능층용 조성물을 사용하여 얻어지는 기능층은, 내열수축성이 우수한 동시에, 당해 기능층을 구비하는 전지 부재에 의하면, 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0020] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층은, 두께가 0.5 μm 이상 1.5 μm 이하인 것이 바람직하다. 두께가 상술한 범위 내인 기능층을 사용하면, 기능층의 내열수축성 및 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0021] 한편, 본 발명에 있어서, 기능층의 「두께」는, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0022] 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층을 구비하는 전지 부재를 사용하여 이차 전지를 제조하면, 이차 전지의 안전성을 충분히 확보하면서, 당해 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에 의하면, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층을 형성 가능한 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명에 의하면, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층, 및 당해 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.

[0026] 여기서, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물은, 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층을 형성할 때의 재료로서 사용된다. 그리고, 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층은, 본 발명의 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 사용하여 형성되고, 예를 들어 세퍼레이터 또는 전극의 일부를 구성한다. 또한, 본 발명의 비수계 이

차 전지는, 적어도 본 발명의 비수계 이차 전지용 기능층을 구비하는 것이다.

- [0027] (비수계 이차 전지 기능층용 조성물)
- [0028] 본 발명의 기능층용 조성물은, 유기 입자와, 용매를 함유하고, 임의로, 결합제와, 그 밖의 성분을 함유하는 조성물이다. 여기서, 본 발명의 기능층용 조성물에 포함되는 유기 입자는, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 90 질량% 이하의 비율로 포함하고, 그리고 체적 평균 입자경이 50 nm 이상 370 nm 이하이다.
- [0029] 그리고, 본 발명의 기능층용 조성물은, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 90 질량% 이하의 비율로 포함하고, 그리고 체적 평균 입자경이 50 nm 이상 370 nm 이하인 유기 입자를 함유하고 있기 때문에, 당해 기능층용 조성물로부터 얻어지는 기능층에 우수한 내열수축성을 부여할 수 있는 동시에, 기능층을 구비하는 전지 부재를 갖는 이차 전지에, 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.
- [0030] <유기 입자>
- [0031] 유기 입자는, 중합체로 구성되는 입자로, 주로 기능층의 내열수축성이나 강도 등을 향상시킬 수 있는 성분이다.
- [0032] <<조성>>
- [0033] 여기서, 유기 입자는, 상술한 바와 같이, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 55 질량% 이상 90 질량% 이하의 비율로 포함하고, 그리고, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위 이외의 반복 단위(그 밖의 반복 단위)를 10 질량% 이상 45 질량% 이하의 비율로 포함한다.
- [0034] [다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위]
- [0035] 본 발명에 있어서, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위를 형성할 수 있는 다관능 에틸렌성 불포화 단량체로는, 1 분자당 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체(단, 1,3-부타디엔 등의 공액 디엔 단량체를 제외한다)를 사용한다.
- [0036] 여기서, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체로는, 알릴(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리(메트)아크릴레이트 등의 다관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체;
- [0037] 디비닐벤젠, 디소프로페닐벤젠 등의 다관능 방향족 비닐 단량체;
- [0038] 디프로필렌글리콜디알릴에테르, 폴리글리콜디알릴에테르, 트리에틸렌글리콜디비닐에테르, 하이드로퀴논디알릴에테르, 테트라알릴옥시에탄, 트리메틸올프로판-디알릴에테르, 상기 이외의 다관능성 알코올의 알릴 또는 비닐에테르, 트리알릴아민, 메틸렌비스아크릴아미드; 등을 들 수 있다.
- [0039] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.
- [0040] 이들 다관능 에틸렌성 불포화 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 그리고 이들 중에서도, 기능층의 내열수축성을 더욱 향상시키는 관점에서, 다관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체, 다관능 방향족 비닐 단량체가 바람직하고, 다관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체가 보다 바람직하며, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트가 더욱 바람직하다.
- [0041] 그리고, 유기 입자 중의 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위의 함유 비율은, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 55 질량% 이상 90 질량% 이하일 필요가 있고, 64 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 70 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 85 질량% 이하인 것이 바람직하고, 83 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 입자 중의 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위의 비율이 55 질량% 미만이면, 유기 입자의 가교도가 저하됨으로써 기능층의 내열수축성이 손상된다. 한편, 유기 입자 중의 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 단위의 비율이 90 질량% 초과이면, 유기 입자를 조제할 때의 중합 안정성 저하에 의해 미립자가 증가하여, 이차 전지의 사이클 특성이 손상된다.
- [0042] [그 밖의 반복 단위]
- [0043] 유기 입자에 포함되는 그 밖의 반복 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위, 니트릴기 함유 단량체 단위, 산성기 함유 단량체 단위를 들 수 있다.
- [0044] -단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0045] 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 메틸아크릴

레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-펜틸아크릴레이트, 이소펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-펜틸메타크릴레이트, 이소펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르; 등을 들 수 있다.

[0046] 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트가 바람직하고, n-부틸아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0047] 그리고, 유기 입자 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 15 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 45 질량% 이하인 것이 바람직하고, 35 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 10 질량% 이상이면, 유기 입자를 조제할 때의 중합 안정성이 확보되어 미립자의 생성을 억제할 수 있어, 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 유기 입자 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 45 질량% 이하이면, 유기 입자의 가교도가 확보되어 기능층의 내열성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 이차 전지의 사이클 특성을 한층 더 높일 수 있다.

[0048] -니트릴기 함유 단량체 단위-

[0049] 니트릴기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 니트릴기 함유 단량체로는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체를 들 수 있다. 구체적으로는, α, β -에틸렌성 불포화 니트릴 단량체로는, 니트릴기를 갖는 α, β -에틸렌성 불포화 화합물이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아크릴로니트릴; α -클로로아크릴로니트릴, α -브로모아크릴로니트릴 등의 α -할로게노아크릴로니트릴; 메타크릴로니트릴, α -에틸아크릴로니트릴 등의 α -알킬아크릴로니트릴; 등을 들 수 있다. 한편, 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 바람직하다.

[0050] 그리고, 유기 입자 중의 니트릴기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 입자 중의 니트릴기 함유 단량체 단위의 비율이 0.1 질량% 이상 10 질량% 이하이면, 유기 입자를 조제할 때의 중합 안정성이 확보되어 미립자의 생성을 억제할 수 있어, 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0051] -산성기 함유 단량체 단위-

[0052] 산성기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기 함유 단량체, 술폰산기 함유 단량체, 및 인산기 함유 단량체를 들 수 있다.

[0053] 그리고, 카르복실산기 함유 단량체로는, 모노카르복실산 및 그 유도체나, 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.

[0054] 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.

[0055] 모노카르복실산 유도체로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, α -아세톡시아크릴산, β -trans-아릴옥시아크릴산, α -클로로- β -E-메톡시아크릴산 등을 들 수 있다.

[0056] 디카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.

[0057] 디카르복실산 유도체로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산이나, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산모노에스테르를 들 수 있다.

[0058] 디카르복실산의 산 무수물로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들

수 있다.

- [0059] 또한, 카르복실산기 함유 단량체로는, 가수분해에 의해 카르복실산기를 생성하는 산 무수물도 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 술폰산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 스티렌술폰산, 비닐술폰산(에틸렌술폰산), 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산을 들 수 있다.
- [0061] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.
- [0062] 또한, 인산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸을 들 수 있다.
- [0063] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴로일」이란, 아크릴로일 및/또는 메타크릴로일을 의미한다.
- [0064] 상술한 산성기 함유 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 산성기 함유 단량체 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체가 바람직하고, 아크릴산, 메타크릴산이 보다 바람직하다.
- [0065] 그리고, 유기 입자 중의 산성기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 유기 입자를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 0.1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 10 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 입자 중의 산성기 함유 단량체 단위의 비율이 0.1 질량% 이상이면, 유기 입자를 조제할 때의 중합 안정성이 확보되어 미립자의 생성을 억제할 수 있어, 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 유기 입자 중의 산성기 함유 단량체 단위가 10 질량% 이하이면, 이차 전지로의 반입 수분량을 저하시켜, 이차 전지의 사이클 특성을 높일 수 있다.
- [0066] <<조제 방법>>
- [0067] 유기 입자는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다. 이 때, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 함유 비율은, 유기 입자 중의 각 반복 단위(단량체 단위)의 함유 비율에 준하여 정할 수 있다.
- [0068] 그리고, 중합 양식은, 특별히 제한 없이, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 또한, 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 이용할 수 있다. 중합시에는, 시드 입자를 채용하여 시드 중합을 행하여도 된다. 중합 조건은, 중합 방법 등에 따라 적당히 조정할 수 있다.
- [0069] 또한, 중합에는, 유화제, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등의 기지의 첨가제를 사용할 수 있고, 그 사용량도, 일반적으로 사용되는 양으로 한다.
- [0070] <<체적 평균 입자경>>
- [0071] 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 유기 입자의 체적 평균 입자경은, 50 nm 이상 370 nm 이하일 필요가 있고, 100 nm 이상인 것이 바람직하고, 130 nm 이상인 것이 보다 바람직하고, 150 nm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 350 nm 이하인 것이 바람직하고, 300 nm 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 입자의 체적 평균 입자경이 50 nm 미만이면, 기능층의 저항이 상승하여, 이차 전지의 사이클 특성이 손상된다. 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경이 370 nm 초과이면, 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하여 기능층을 형성할 때의 도포 밀도가 저하되어, 얻어지는 기능층의 내열수축성이 손상된다.
- [0072] 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경은, 유기 입자의 조제에 사용하는 중합 개시제, 연쇄 이동제, 및/또는 유화제의 종류 및 양 등을 변경함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 시드 중합에 의해 유기 입자를 조제하는 경우에는, 시드 입자의 조제에 사용하는 유화제의 양을 많게 함으로써 시드 입자를 소입자화하여, 얻어지는 유기 입자의 체적 평균 입자경을 작게 할 수 있고, 또한, 시드 입자의 조제에 사용하는 유화제의 양을 적게 함으로써 시드 입자를 대입자화하여, 얻어지는 유기 입자의 체적 평균 입자경을 크게 할 수 있다.
- [0073] <<유리 전이 온도>>
- [0074] 또한, 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 유기 입자의 유리 전이 온도는, 100℃ 이상인 것이 바람직하고, 120℃ 이상인 것이 보다 바람직하며, 150℃ 이상인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자의 유리 전이 온도가 100℃ 이상이면, 기능층의 내열수축성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 유기 입자의 유리 전이 온도의 상한은 특별히 한정되지 않지만, 통상 500℃ 이하이다.
- [0075] 한편, 유기 입자의 유리 전이 온도는, 유기 입자의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율 등을 변경함으로써

조정할 수 있다.

- [0076] <결착재>
- [0077] 본 발명의 기능층용 조성물은, 결착재를 포함하는 것이 바람직하다. 결착재는, 중합체로 이루어지는 성분으로, 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층에 있어서, 당해 기능층에 포함되는 상기 유기 입자 등의 성분이 기능층으로부터 탈리하지 않도록 유지할 수 있다.
- [0078] <<조성>>
- [0079] 여기서, 결착재는, 가교성 단량체 단위를 0.05 질량% 이상 5 질량% 이하의 비율로 포함하고, 그리고, 가교성 단량체 단위 이외의 반복 단위(그 밖의 반복 단위)를 포함하는 중합체로 이루어지는 것이 바람직하다.
- [0080] [가교성 단량체 단위]
- [0081] 가교성 단량체 단위를 형성할 수 있는 가교성 단량체로는, 특별히 한정되지 않고, 중합에 의해 가교 구조를 형성할 수 있는 단량체를 들 수 있다. 가교성 단량체의 예로는, 통상, 열가교성을 갖는 단량체를 들 수 있다. 보다 구체적으로는, 열가교성의 가교성기 및 1 분자당 1개의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체; 다관능 에틸렌성 불포화 단량체(1 분자당 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체)를 들 수 있다.
- [0082] 열가교성의 가교성기의 예로는, 에폭시기, N-메틸올아미드기, 옥세타닐기, 옥사졸린기 및 이들의 조합을 들 수 있다. 이들 중에서도, 에폭시기가, 가교 및 가교 밀도의 조절이 용이한 점에서 보다 바람직하다.
- [0083] 그리고, 열가교성의 가교성기로서 에폭시기를 갖고, 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체의 예로는, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르 등의 불포화 글리시딜에테르; 부타디엔모노에폭시드, 클로로프렌모노에폭시드, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 등의 디엔 또는 폴리엔의 모노에폭시드; 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등의 알케닐에폭시드; 그리고 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜-4-헵테노에이트, 글리시딜소르베이트, 글리시딜리놀레이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜테노에이트, 3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르, 4-메틸-3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류를 들 수 있다.
- [0084] 또한, 열가교성의 가교성기로서 N-메틸올아미드기를 갖고, 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체의 예로는, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류를 들 수 있다.
- [0085] 또한, 열가교성의 가교성기로서 옥세타닐기를 갖고, 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체의 예로는, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-트리플루오로메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄 및 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-4-트리플루오로메틸옥세탄을 들 수 있다.
- [0086] 또한, 열가교성의 가교성기로서 옥사졸린기를 갖고, 또한, 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체의 예로는, 2-비닐-2-옥사졸린, 2-비닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-비닐-5-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-4-메틸-2-옥사졸린, 2-이소프로페닐-5-메틸-2-옥사졸린 및 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린을 들 수 있다.
- [0087] 또한, 다관능 에틸렌성 불포화 단량체(1 분자당 2개 이상의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 단량체)의 예로는, 「유기 입자」의 항에서 상술한 「다관능 에틸렌성 불포화 단량체」와 동일한 것을 들 수 있다.
- [0088] 상술한 가교성 단량체는, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 가교성 단량체 중에서도, 알릴메타크릴레이트 및 알릴글리시딜에테르가 바람직하다.
- [0089] 그리고, 결착재 중의 가교성 단량체 단위의 함유 비율은, 결착재를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 0.05 질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 1 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 5 질량% 이하인 것이 바람직하고, 3.5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 3 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 2.5 질량% 이하인 것이 특히 바람직하다. 결착재 중의 가교성 단량체 단위의 비율이 0.05 질량% 이상이면, 결착재의 가교도가 확보됨으로써 전해액 중에서의 과도한 팽윤이 억제되어, 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다. 한편, 결착재 중의 가교성 단량체 단위의 비율이 5 질량% 이하이면, 결착재의 결착능이 확보됨으로써 기능층의 접착성을 향상시킬 수 있고, 또한, 기능층의 내열수축성을 한층 더 높일 수 있다.

- [0090] [그 밖의 반복 단위]
- [0091] 결착제를 형성하는 중합체에 포함되는 그 밖의 반복 단위로는, 특별히 한정되지 않지만, 단관능 (메트)아크릴산 에스테르 단량체 단위, 방향족 모노비닐 단량체 단위, 산성기 함유 단량체 단위를 들 수 있다.
- [0092] -단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위-
- [0093] 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위를 형성할 수 있는 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로는, 「유기 입자」의 항에서 상술한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트가 바람직하고, 2-에틸헥실아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0094] 그리고, 결착제 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 함유 비율은, 결착제를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 60 질량% 이상인 것이 바람직하고, 65 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 80 질량% 이하인 것이 바람직하고, 75 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착제 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 60 질량% 이상이면, 결착제의 유리 전이 온도의 과도한 상승이 억제되어, 기능층의 접착성이 확보된다. 한편, 결착제 중의 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체 단위의 비율이 80 질량% 이하이면, 이차 전지의 사이클 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0095] -방향족 모노비닐 단량체 단위-
- [0096] 방향족 모노비닐 단량체 단위를 형성할 수 있는 방향족 모노비닐 단량체로는, 스티렌, 스티렌술폰산 및 그 염 (예를 들어, 스티렌술폰산나트륨 등), α -메틸스티렌, 비닐톨루엔, 4-(tert-부톡시)스티렌 등을 들 수 있다. 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 스티렌이 바람직하다.
- [0097] 그리고, 결착제 중의 방향족 모노비닐 단량체 단위의 함유 비율은, 결착제를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 40 질량% 이하인 것이 바람직하고, 30 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착제 중의 방향족 모노비닐 단량체 단위의 비율이 10 질량% 이상이면, 결착제의 유리 전이 온도가 과도하게 저하되는 일도 없어, 기능층을 구비하는 전지 부재의 블로킹을 억제할 수 있다. 한편, 결착제 중의 방향족 모노비닐 단량체 단위의 비율이 40 질량% 이하이면, 결착제의 유리 전이 온도가 과도하게 상승하는 일도 없어, 기능층의 접착성을 확보할 수 있다.
- [0098] -산성기 함유 단량체 단위-
- [0099] 산성기 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 산성기 함유 단량체로는, 「유기 입자」의 항에서 상술한 것과 동일한 것을 들 수 있다. 이들은, 단독으로, 또는 2종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 이들 중에서도, 카르복실산기 함유 단량체가 바람직하고, 아크릴산이 보다 바람직하다.
- [0100] 그리고, 결착제 중의 산성기 함유 단량체 단위의 함유 비율은, 결착제를 구성하는 중합체의 전체 반복 단위를 100 질량%로 한 경우, 2 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2.5 질량% 이상인 것이 보다 바람직하며, 8 질량% 이하인 것이 바람직하고, 5 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착제 중의 산성기 함유 단량체 단위의 비율이 2 질량% 이상이면, 결착제를 조제할 때의 중합체 안정성이 확보되기 때문에 응집물의 발생이 억제되어, 이차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 결착제 중의 산성기 함유 단량체 단위의 비율이 8 질량% 이하이면, 이차 전지로의 반입 수분량을 저하시켜, 이차 전지의 사이클 특성을 높일 수 있다.
- [0101] <<조제 방법>>
- [0102] 결착제는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 제조할 수 있다. 이 때, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 함유 비율은, 결착제 중의 각 반복 단위(단량체 단위)의 함유 비율에 준하여 정할 수 있다.
- [0103] 그리고, 중합 양식은, 특별히 제한 없이, 용액 중합법, 현탁 중합법, 피상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 이용할 수 있다. 또한, 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 이용할 수 있다. 중합 조건은, 중합 방법 등에 따라 적당히 조정할 수 있다.
- [0104] 또한, 중합에는, 유화제, 중합 개시제, 연쇄 이동제 등의 기지의 첨가제를 사용할 수 있고, 그 사용량도, 일반적으로 사용되는 양으로 한다.

- [0105] <<유리 전이 온도>>
- [0106] 상술한 바와 같이 하여 얻어지는 결착재의 유리 전이 온도는, -40℃ 이상인 것이 바람직하며, 0℃ 이하인 것이 바람직하고, -15℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착재의 유리 전이 온도가 -40℃ 이상이면, 기능층을 구비하는 전지 부재의 블로킹을 억제할 수 있다. 한편, 결착재의 유리 전이 온도가 0℃ 이하이면, 기능층의 접착성을 충분히 확보할 수 있다.
- [0107] 한편, 결착재의 유리 전이 온도는, 결착재의 조제에 사용하는 단량체의 종류나 비율 등을 변경함으로써 조정할 수 있다. 예를 들어, 결착재의 조제에 사용하는 스티렌 등의 방향족 모노비닐 단량체의 비율을 높임으로써 결착재의 유리 전이 온도를 높일 수 있고, 당해 비율을 낮춤으로써 결착재의 유리 전이 온도를 낮게 할 수 있다.
- [0108] <<유기 입자와 결착재의 함유량비>>
- [0109] 기능층용 조성물 중의 유기 입자와 결착재의 함유량비는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 입자와 결착재의 합계 중에서 차지하는 결착재의 비율이, 1 질량% 이상인 것이 바람직하고, 2 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 9 질량% 이상인 것이 특히 바람직하며, 20 질량% 이하인 것이 바람직하고, 15 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 유기 입자와 결착재의 합계 중에서 차지하는 결착재의 비율이 1 질량% 이상이면, 유기 입자의 가루떨어짐이 억제되어, 기능층의 내열수축성을 충분히 확보할 수 있다. 한편, 유기 입자와 결착재의 합계 중에서 차지하는 결착재의 비율이 20 질량% 이하이면, 기능층의 저항의 과도한 상승이 억제되어, 이차 전지의 사이클 특성을 충분히 확보할 수 있다.
- [0110] <용매>
- [0111] 본 발명의 기능층용 조성물의 용매로는, 상술한 유기 입자 및 필요에 따라 사용되는 결착재를 용해 또는 분산 가능한 기지의 용매를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 용매로는, 물을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0112] <그 밖의 성분>
- [0113] 본 발명의 기능층용 조성물이 함유할 수 있는, 유기 입자 및 결착재, 그리고 용매 이외의 성분으로는, 특별히 한정되지 않는다. 이러한 성분으로는, 기지의 무기 입자나, 기지의 첨가제를 들 수 있다. 기지의 무기 입자로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2017-103034호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 또한, 기지의 첨가제로는, 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 증점제, 표면 장력 조정제, 분산제, 점도 조정제, 습윤제, 보강제, 전해액 첨가제 등의 성분을 함유하고 있어도 된다. 이들은, 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지된 것, 예를 들어 국제 공개 제2012/115096호에 기재된 것을 사용할 수 있다. 한편, 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0114] <비수계 이차 전지 기능층용 조성물의 조제 방법>
- [0115] 그리고, 본 발명의 기능층용 조성물은, 상술한 소정의 유기 입자 및 용매를 함유하는 것 이외에는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 유기 입자와, 임의로 첨가할 수 있는 상술한 결착재 및 상술한 그 밖의 성분을, 물 등의 용매의 존재 하에서 교반 혼합하여 조제할 수 있다. 한편, 유기 입자의 분산액이나 결착재의 분산액을 사용하여 기능층용 조성물을 조제하는 경우에는, 분산액이 함유하고 있는 액분을 그대로 기능층용 조성물의 용매로서 이용해도 된다.
- [0116] 한편, 본 발명의 기능층용 조성물의 고형분 농도는, 통상 10 질량% 이상 40 질량% 이하이다.
- [0117] 여기서, 교반 방법은 특별히 제한되지 않고, 기지의 방법으로 행할 수 있다. 구체적으로는, 일반적인 교반 용기, 볼 밀, 샌드 밀, 비즈 밀, 안료 분산기, 초음파 분산기, 뇌래기, 호모게나이저, 플래네티리 믹서, 필 믹스 등을 사용하여, 상기 각 성분과 용매를 혼합함으로써, 슬러리상의 기능층용 조성물을 조제할 수 있다. 한편, 상기 각 성분과 용매의 혼합은, 통상, 실온~80℃의 범위에서, 10분~수 시간 행할 수 있다.
- [0118] (비수계 이차 전지용 기능층)
- [0119] 본 발명의 기능층은, 상술한 기능층용 조성물로부터 형성된 것으로, 예를 들어, 상술한 기능층용 조성물을 적절 한 기재의 표면에 도포하여 도막을 형성한 후, 형성한 도막을 건조함으로써 형성할 수 있다. 즉, 본 발명의 기능층은, 상술한 기능층용 조성물의 건조물로 이루어지고, 상기 유기 입자를 함유하고, 임의로, 상기 결착재 및 그 밖의 성분을 함유한다. 한편, 유기 입자 및 결착재는 기능층용 조성물의 건조시, 혹은, 건조 후에 임의로 실시되는 열처리시 등에 가교되어 있어도 된다(즉, 본 발명의 기능층은, 유기 입자끼리, 결착재끼리, 및/또는 유기 입자와 결착재의 가교물을 포함하고 있어도 된다). 또한, 기능층 중에 포함되어 있는 각 성분은, 상기 기

능층용 조성물 중에 포함되어 있던 것으로, 그들 각 성분의 호적한 존재비는, 기능층용 조성물 중의 각 성분의 호적한 존재비와 동일하다.

[0120] 그리고, 본 발명의 기능층은, 상술한 기능층용 조성물을 사용하여 형성하고 있으므로, 내열수축성이 우수하고, 또한, 당해 기능층을 구비하는 전지 부재를 사용하면, 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있다.

[0121] <기재>

[0122] 여기서, 기능층용 조성물을 도포하는 기재에 제한은 없으며, 예를 들어 이형 기재의 표면에 기능층용 조성물의 도막을 형성하고, 그 도막을 건조하여 기능층을 형성하고, 기능층으로부터 이형 기재를 떼내도록 해도 된다. 이와 같이, 이형 기재로부터 떼내진 기능층을 자립막으로서 이차 전지의 전지 부재의 형성에 사용할 수도 있다. 구체적으로는, 이형 기재로부터 떼낸 기능층을 세퍼레이터 기재 상에 적층하여 기능층을 구비하는 세퍼레이터를 형성해도 되고, 이형 기재로부터 떼낸 기능층을 전극 기재 상에 적층하여 기능층을 구비하는 전극을 형성해도 된다.

[0123] 그러나, 기능층을 떼내는 공정을 생략하여 전지 부재의 제조 효율을 높이는 관점에서는, 기재로서 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 사용하는 것이 바람직하다.

[0124] <<세퍼레이터 기재>>

[0125] 세퍼레이터 기재로는, 특별히 한정되지 않지만, 유기 세퍼레이터 기재 등의 기지의 세퍼레이터 기재를 들 수 있다. 유기 세퍼레이터 기재는, 유기 재료로 이루어지는 다공성 부재로, 유기 세퍼레이터 기재의 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지, 방향족 폴리아미드 수지 등을 포함하는 미다공막 또는 부직포 등을 들 수 있고, 강도가 우수한 점에서 폴리에틸렌계의 미다공막이나 부직포가 바람직하다. 한편, 세퍼레이터 기재의 두께는, 임의의 두께로 할 수 있고, 바람직하게는 5 μm 이상 30 μm 이하이고, 보다 바람직하게는 5 μm 이상 20 μm 이하이며, 더욱 바람직하게는 5 μm 이상 18 μm 이하이다. 세퍼레이터 기재의 두께가 5 μm 이상이면, 충분한 안전성이 얻어진다. 또한, 세퍼레이터 기재의 두께가 30 μm 이하이면, 이온 전도성이 저하되는 것을 억제하여, 이차 전지의 출력 특성이 저하되는 것을 억제할 수 있는 동시에, 세퍼레이터 기재의 열수축력이 커지는 것을 억제하여 내열성을 높일 수 있다.

[0126] <<전극 기재>>

[0127] 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는, 특별히 한정되지 않지만, 집전체 상에 전극 합재층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다.

[0128] 여기서, 집전체, 전극 합재층 중의 전극 활물질(정극 활물질, 부극 활물질) 및 전극 합재층용 결합제(정극 합재층용 결합제, 부극 합재층용 결합제), 그리고, 집전체 상으로의 전극 합재층의 형성 방법에는, 기지의 것을 이용할 수 있고, 예를 들어 일본 공개특허공보 2013-145763호에 기재된 것을 이용할 수 있다.

[0129] <비수계 이차 전지용 기능층의 형성 방법>

[0130] 상술한 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등의 기재 상에 기능층을 형성하는 방법으로는, 이하의 방법을 들 수 있다.

[0131] 1) 본 발명의 기능층용 조성물을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면(전극 기재의 경우에는 전극 합재층측의 표면, 이하 동일)에 도포하고, 이어서 건조하는 방법;

[0132] 2) 본 발명의 기능층용 조성물에 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재를 침지 후, 이것을 건조하는 방법; 및

[0133] 3) 본 발명의 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하고, 건조하여 기능층을 제조하고, 얻어진 기능층을 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재의 표면에 전사하는 방법.

[0134] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 기능층의 층두께 제어를 하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 상기 1)의 방법은, 상세하게는, 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 기재 상에 도포된 기능층용 조성물을 건조시켜 기능층을 형성하는 공정(기능층 형성 공정)을 포함한다.

[0135] 한편, 기능층은, 제조되는 이차 전지의 구조에 따라, 세퍼레이터 기재나 전극 기재의 편면에만 형성해도 되고, 양면에 형성해도 된다. 여기서, 기재로서 세퍼레이터 기재를 사용하는 경우에는 세퍼레이터 기재의 양면에 기능층을 형성하는 것이 바람직하고, 기재로서 전극 기재를 사용하는 경우에는 전극 기재의 편면, 특히 전극 합재층 상에 형성하는 것이 바람직하다.

- [0136] <<도포 공정>>
- [0137] 그리고, 도포 공정에 있어서, 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 제한은 없고, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0138] <<기능층 형성 공정>>
- [0139] 또한, 기능층 형성 공정에 있어서, 기재 상의 기능층용 조성물을 건조하는 방법으로는, 특별히 한정되지 않고 공지의 방법을 이용할 수 있다. 건조법으로는, 예를 들어, 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조를 들 수 있다. 건조 조건은 특별히 한정되지 않지만, 건조 온도는 바람직하게는 40~150℃이고, 건조 시간은 바람직하게는 2~30분이다.
- [0140] <기능층의 두께>
- [0141] 그리고, 기재 상에 형성된 각 기능층의 두께는, 0.5 μm 이상인 것이 바람직하며, 1.5 μm 이하인 것이 바람직하고, 1.3 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 1.1 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기능층의 두께가 0.5 μm 이상이면, 기능층의 내열수축성을 충분히 확보할 수 있다. 한편, 기능층의 두께가 1.5 μm 이하이면, 기능층의 저항의 과도한 상승이 억제되어, 이차 전지의 사이클 특성을 충분히 확보할 수 있다.
- [0142] <기능층을 구비하는 전지 부재>
- [0143] 한편, 본 발명의 기능층을 구비하는 전지 부재(세퍼레이터 및 전극)는, 본 발명의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 세퍼레이터 기재 또는 전극 기재와, 본 발명의 기능층 외에, 상술한 본 발명의 기능층 이외의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다.
- [0144] (비수계 이차 전지)
- [0145] 본 발명의 이차 전지는, 상술한 본 발명의 기능층을 구비하는 것이다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터, 및 전해액을 구비하고, 상술한 비수계 이차 전지용 기능층이, 전지 부재인 정극, 부극 및 세퍼레이터의 적어도 하나에 포함된다.
- [0146] <정극, 부극 및 세퍼레이터>
- [0147] 본 발명의 이차 전지에 사용하는 정극, 부극 및 세퍼레이터는, 적어도 하나가 본 발명의 기능층을 포함한다. 구체적으로는, 기능층을 구비하는 정극 및 부극으로는, 집전체 상에 전극 합재층을 형성하여 이루어지는 전극 기재 상에 본 발명의 기능층을 형성하여 이루어지는 전극을 사용할 수 있다. 또한, 기능층을 구비하는 세퍼레이터로는, 세퍼레이터 기재 상에 본 발명의 기능층을 형성하여 이루어지는 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 한편, 전극 기재 및 세퍼레이터 기재로는, 「비수계 이차 전지용 기능층」의 항에서 거론한 것과 동일한 것을 사용할 수 있다.
- [0148] 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.
- [0149] <전해액>
- [0150] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬 이온 이차 전지에 있어서는 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어, LiPF₆, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiClO₄, CF₃SO₃Li, C₄F₉SO₃Li, CF₃COOLi, (CF₃CO)₂NLi, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)NLi 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로, LiPF₆, LiClO₄, CF₃SO₃Li가 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.
- [0151] 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), 에틸메틸카보네이트(EMC), 비닐렌카보네이트(VC) 등의 카보네이트류; γ-부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술폰란, 디메틸술폰옥시드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한, 이들 용매의 혼합액을 사용해도

된다. 그 중에서도, 유전율이 높아, 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.

[0152] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조정할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.

[0153] <비수계 이차 전지의 제조 방법>

[0154] 상술한 본 발명의 비수계 이차 전지는, 예를 들어, 정극과 부극을 세퍼레이터를 개재하여 중첩하고, 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 전지 부재를 기능층 형성 전지 부재로 한다. 또한, 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 것이어도 된다.

[0155] **실시예**

[0156] 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.

[0157] 그리고, 실시예 및 비교예에 있어서, 유기 입자의 체적 평균 입자경 및 유리 전이 온도, 결합재의 유리 전이 온도, 기능층의 두께 및 내열수축성, 그리고, 이차 전지의 사이클 특성은, 하기의 방법으로 평가하였다.

[0158] <유기 입자의 체적 평균 입자경>

[0159] 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 유기 입자의 수분산액의 고형분 농도를 2%로 조정하여, 측정용 수분산액을 준비하였다. 측정용 수분산액을 사용하여, 레이저 회절·광 산란 방식 입도 분포 측정 장치(베크만 쿨터사 제조 「LS230」)에 의해 입자경 분포를 측정하였다. 그리고, 측정된 입자경 분포에 있어서, 소경측으로부터 계산한 누적 체적이 50%가 되는 입자경을 유기 입자의 체적 평균 입자경(D50)으로 하였다.

[0160] <유기 입자 및 결합재의 유리 전이 온도(Tg)>

[0161] 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 유기 입자 및 결합재의 수분산액을 각각 건조시킴으로써 측정 시료를 얻었다.

[0162] 측정 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 계량하고, 시차 열 분석 측정 장치(에스아이아이·나노테크놀로지사 제조 「EXSTAR DSC6220」)로, 측정 온도 범위 -100℃~200℃ 사이에서, 승온 속도 10℃/분으로, JIS Z 8703에 규정된 조건 하에서 측정을 실시하여, 시차 주사 열량 분석(DSC) 곡선을 얻었다. 한편, 레퍼런스로서 빈 알루미늄 팬을 사용하였다. 이 승온 과정에서, 미분 신호(DDSC)가 0.05 mW/분/mg 이상이 되는 DSC 곡선의 흡열 피크가 나오기 직전의 베이스라인과, 흡열 피크 후에 최초로 나타나는 변곡점에서의 DSC 곡선의 접선과의 교점을, 유리 전이 온도(℃)로서 구하였다.

[0163] <기능층의 두께>

[0164] 기능층의 두께는, 기능층과 기재(세퍼레이터 기재 또는 전극 기재)가 적층하여 이루어지는 전지 부재의 두께로부터, 기능층이 형성되지 않은 기재의 두께를 뺀으로써 산출하였다. 한편, 전지 부재 및 기재의 두께는, 각각, 임의의 10점의 두께를 접촉식 두께계(디지털 인디케이터 코드 No.: 543-575, 미츠토요 정밀 기기사 제조)를 사용하여 측정하고, 그들의 평균값으로서 산출하였다.

[0165] <기능층의 내열수축성>

[0166] 습식법에 의해 제조된 단층의 폴리에틸렌제 세퍼레이터(두께: 9 μm)를, 세퍼레이터 기재로서 준비하였다. 이 세퍼레이터 기재의 일방의 면에, 실시예 및 비교예에서 얻어진 기능층용 조성물을 도포하고, 세퍼레이터 기재 상의 기능층용 조성물을 50℃에서 10분간 건조하여, 기능층(두께: 1.0 μm)을 형성하였다. 이 기능층을 구비하는 세퍼레이터를 평가용 세퍼레이터로 하였다.

[0167] 제작한 평가용 세퍼레이터를, 12 cm × 12 cm의 정방형으로 잘라내고, 이러한 정방형의 내부에 1번이 10 cm인 정방형을 그려 시험편으로 하였다. 그리고, 시험편을 130℃의 항온조에 넣어 1시간 방치한 후, 내부에 그린 정

방형의 면적 변화(=(방치 전의 정방형의 면적 - 방치 후의 정방형의 면적)/방치 전의 정방형의 면적) × 100%)를 열수축률로서 구하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 이 열수축률이 작을수록, 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층이 내열수축성이 우수한 것을 나타낸다.

- [0168] A: 열수축률이 2% 미만
- [0169] B: 열수축률이 2% 이상 3% 미만
- [0170] C: 열수축률이 3% 이상 5% 미만
- [0171] D: 열수축률이 5% 이상
- [0172] <이차 전지의 사이클 특성>
- [0173] 실시예 및 비교예에 있어서 제작한 리튬 이온 이차 전지를, 전해액 주액 후, 온도 25℃에서 5시간 정치하였다. 다음으로, 온도 25℃, 0.2 C의 정전류법으로, 셀 전압 3.65 V까지 충전하고, 그 후, 온도 60℃에서 12시간 에이징 처리를 행하였다. 그리고, 온도 25℃, 0.2 C의 정전류법으로, 셀 전압 3.00 V까지 방전하였다. 그 후, 0.2 C의 정전류법으로, CC-CV 충전(상한 셀 전압 4.30 V)을 행하고, 0.2 C의 정전류법으로 3.00 V까지 CC 방전을 행하였다.
- [0174] 그 후, 온도 25℃의 환경 하, 셀 전압 4.30-3.00 V, 1.0 C의 충전 전 레이트로 충전 전의 조작을 100 사이클 행하였다. 그리고, 1 사이클째의 용량, 즉 초기 방전 용량 X1, 및 100 사이클째의 방전 용량 X2를 측정하고, 용량 유지율(%) = (X2/X1) × 100을 구하여, 이하의 기준으로 평가하였다. 이 용량 유지율의 값이 클수록, 이차 전지가 사이클 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0175] A: 용량 유지율이 80% 이상
- [0176] B: 용량 유지율이 70% 이상 80% 미만
- [0177] C: 용량 유지율이 60% 이상 70% 미만
- [0178] D: 용량 유지율이 60% 미만
- [0179] (실시예 1)
- [0180] <유기 입자의 조제>
- [0181] 교반기를 구비한 반응기 A에, 도데실황산나트륨을 0.20 부, 과황산암모늄을 0.30 부, 및 이온 교환수를 180 부 넣어 혼합하여 혼합물로 하고, 65℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기 중에서, 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 n-부틸아크릴레이트 80.0 부, 산성기 함유 단량체로서의 메타크릴산 10.0 부, 니트릴기 함유 단량체로서의 아크릴로니트릴 10.0 부, 도데실황산나트륨 0.8 부, 및 이온 교환수 40 부를 혼합하여, 시드 입자용 단량체 조성물을 조제하였다.
- [0182] 이 시드 입자용 단량체 조성물을, 4시간에 걸쳐, 상술한 반응기 A에 연속적으로 첨가하여 중합 반응을 행하였다. 시드 입자용 단량체 조성물의 연속 첨가 중에 있어서의 반응기 내의 온도는, 65℃로 유지하였다. 또한, 연속 첨가 종료 후, 다시 80℃에서 3시간 중합 반응을 계속시켰다. 이에 의해, 시드 입자의 수분산액을 얻었다. 한편, 시드 입자의 체적 평균 입자경을 유기 입자와 동일하게 하여 측정 한 결과, 120 nm였다.
- [0183] 다음으로, 교반기를 구비한 반응기에, 상술한 시드 입자의 수분산액을, 고형분 상당으로 20 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 16 부, 메타크릴산 단위는 2 부, 아크릴로니트릴 단위는 2 부), 다관능 에틸렌성 불포화 단량체로서의 에틸렌글리콜디메타크릴레이트(교에이샤 화학 주식회사, 제품명 「라이트 에스테르 EG」)를 80 부, 도데실벤젠술폰산나트륨을 0.8 부, 중합 개시제로서의 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트(니치유사 제조, 제품명 「퍼부틸 0」)를 3.2 부, 및 이온 교환수를 160 부 넣고, 35℃에서 12시간 교반함으로써, 시드 입자에 다관능 에틸렌성 불포화 단량체 및 중합 개시제를 완전히 흡수시켰다. 그 후, 반응기 내의 온도를 90℃로 유지하고, 5시간 중합 반응(시드 중합)을 행하였다.
- [0184] 이어서, 스팀을 도입하여 미반응의 단량체 및 개시제 분해 생성물을 제거하고, 유기 입자의 수분산액을 얻었다. 그리고, 얻어진 유기 입자의 체적 평균 입자경 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 한편, 유리 전이 온도의 측정시에는, 측정 온도 범위(-100℃~200℃)에 있어서 피크가 관측되지 않아, 유기 입자의 유리 전이 온도가 200℃ 초과인 것을 확인하였다(실시예 2~11, 그리고, 비교예 1 및 3에 대하여 동일).

- [0185] <결착재의 조제>
- [0186] 교반기를 구비한 반응기 B에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서의 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에멀젼(등록상표) 120」) 0.20 부, 및 과황산암모늄 0.5 부를 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 50 부, 유화제로서의 폴리옥시에틸렌라우릴에테르(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에멀젼(등록상표) 120」) 0.5 부, 그리고 단관능 (메트)아크릴산에스테르 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트 70 부, 방향족 모노비닐 단량체로서의 스티렌 25 부, 가교성 단량체로서 알릴글리시딜에테르 1.7 부 및 알릴메타크릴레이트 0.3 부, 그리고 산성기 함유 단량체로서의 아크릴산 3 부를 혼합하여 단량체 조성물을 얻었다.
- [0187] 이 단량체 조성물을 4시간에 걸쳐 상기 반응기 B에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 연속 첨가 중에는, 70℃에서 반응을 행하였다. 연속 첨가 종료 후, 추가로 80℃에서 3시간 교반하여 반응을 종료하고, 결착재의 수분산체를 얻었다.
- [0188] 얻어진 결착재의 수분산체를 25℃로 냉각 후, 이것에 수산화나트륨 수용액을 첨가하여 pH를 8.0으로 조정하고, 그 후 스티름을 도입하여 미반응의 단량체를 제거하였다. 그 후, 이온 교환수로 고형분 농도를 조정하면서, 200 메시(체눈 크기: 약 77 μm)의 스테인리스제 철망으로 여과를 행하여, 결착재의 수분산액(고형분 농도: 40%)을 얻었다. 한편, 결착재의 체적 평균 입자경을 유기 입자와 동일하게 하여 측정된 결과, 180 nm였다.
- [0189] <기능층용 조성물의 조제>
- [0190] 상기에서 얻어진 유기 입자의 수분산액, 상기에서 얻어진 결착재의 수분산액, 증점제로서의 카르복시메틸셀룰로오스(다이셀 화학사 제조, 제품명 「다이셀 1220」), 및 습윤제(산노프코 주식회사 제조, 제품명 「SN 웨트 980」)를, 유기 입자:결착재:증점제:습윤제(고형분 질량비) = 82:12:5:1(유기 입자와 결착재의 합계 중에서 차지하는 결착재의 비율이 13%)이 되도록 수중에서 혼합하여, 기능층용 조성물(고형분 농도: 20%)을 얻었다. 얻어진 기능층용 조성물을 사용하여 평가용 세퍼레이터를 제작하고, 기능층의 내열수축성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0191] <양면에 기능층을 구비하는 세퍼레이터의 제작>
- [0192] 습식법에 의해 제조된 단층의 폴리에틸렌제 세퍼레이터(두께: 9 μm)를, 세퍼레이터 기재로서 준비하였다. 이 세퍼레이터 기재의 일방의 면에, 상기에서 얻어진 기능층용 조성물을 도포하고, 세퍼레이터 기재 상의 기능층용 조성물을 50℃에서 10분간 건조하여, 기능층(두께: 1.0 μm)을 형성하였다. 또한, 세퍼레이터 기재의 타방의 면에도, 상기에서 얻어진 기능층용 조성물을 도포하고, 세퍼레이터 기재 상의 기능층용 조성물을 50℃에서 10분간 건조함으로써 기능층(두께: 1.0 μm)을 형성하여, 양면에 기능층을 구비하는 세퍼레이터를 제작하였다.
- [0193] <정극의 제작>
- [0194] 정극 활물질로서의 LiCoO_2 95 부에, 정극용 결착재로서의 폴리불화비닐리덴(PVDF, 쿠레하 화학사 제조, 제품명 「KF-1100」) 3 부(고형분 상당량)를 첨가하고, 추가로, 도전재로서의 아세틸렌 블랙 2 부, 및 용매로서의 N-메틸피롤리돈 20 부를 첨가하여, 이들을 플래네티리 믹서로 혼합하여 정극용 슬러리 조성물을 얻었다. 이 정극용 슬러리 조성물을, 두께 18 μm 의 알루미늄박의 편면에 도포하고, 120℃에서 3시간 건조한 후, 롤 프레스에 의해 압연하여 정극 함재층을 갖는 정극(두께: 100 μm)을 얻었다.
- [0195] <부극의 제작>
- [0196] 부극 활물질로서의 그라파이트 98 부(입경: 20 μm , 비표면적: 4.2 m^2/g)와, 부극용 결착재로서의 스티렌-부타디엔 고무(SBR, 유리 전이 온도: -10℃)의 1 부(고형분 상당량)를 혼합하고, 이 혼합물에 추가로 카르복시메틸셀룰로오스를 1.0 부 첨가하여, 이들을 플래네티리 믹서로 혼합하여 부극용 슬러리 조성물을 얻었다. 이 부극용 슬러리 조성물을, 두께 18 μm 의 구리박의 편면에 도포하고, 120℃에서 3시간 건조한 후, 롤 프레스에 의해 압연하여 부극 함재층을 갖는 부극(두께: 100 μm)을 얻었다.
- [0197] <이차 전지의 제조>
- [0198] 상기에서 얻어진 정극을 49 cm × 5 cm로 잘라내어 정극 함재층측의 표면이 상측이 되도록 대 위에 두었다. 그리고, 이 정극의 정극 함재층 상에, 상기에서 얻어진 세퍼레이터(양면에 기능층을 구비한다)를 120 cm × 5.5 cm로 잘라내어, 정극이 세퍼레이터의 길이 방향 좌측에 위치하도록 배치하였다. 또한, 이 세퍼레이터 상에, 상기에서 얻어진 부극을 50 cm × 5.2 cm로 잘라내어, 부극 함재층측의 표면이 세퍼레이터와 접하고, 또한 부극이

세퍼레이터의 길이 방향 우측에 위치하도록 배치하여, 적층체를 얻었다. 이 적층체를, 권회기를 사용하여, 세퍼레이터의 길이 방향의 한가운데를 중심으로 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/비닐렌카보네이트(체적 혼합비) = 30.0/70.0/1.5, 전해질: 농도 1 M의 LiPF₆)을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 또한, 150℃의 히트 시일에 의해 알루미늄 포장재 외장을 폐구하여 밀봉하고, 권회형의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 얻어진 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0199] (실시예 2)
- [0200] 유기 입자의 조제시에, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 대신에 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0201] (실시예 3)
- [0202] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 84.6 부로, 메타크릴산의 양을 7.7 부로, 아크릴로니트릴의 양을 7.7 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고휘분 상당량을 13 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 11 부, 메타크릴산 단위는 1 부, 아크릴로니트릴 단위는 1 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 87 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0203] (실시예 4)
- [0204] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 83.4 부로, 메타크릴산의 양을 8.3 부로, 아크릴로니트릴의 양을 8.3 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고휘분 상당량을 36 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 30 부, 메타크릴산 단위는 3 부, 아크릴로니트릴 단위는 3 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 64 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0205] (실시예 5-6)
- [0206] 유기 입자의 조제시에, 교반기를 구비한 반응기 A에 투입하는 도데실황산나트륨의 양을, 0.20 부에서, 각각 0.10 부(실시예 5), 0.40 부(실시예 6)로 변경하여 시드 입자의 체적 평균 입자경을 각각 250 nm(실시예 5), 70 nm(실시예 6)로 조정한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0207] (실시예 7)
- [0208] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 91.4 부로, 메타크릴산의 양을 4.3 부로, 아크릴로니트릴의 양을 4.3 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고휘분 상당량을 35 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 32 부, 메타크릴산 단위는 1.5 부, 아크릴로니트릴 단위는 1.5 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 65 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0209] (실시예 8)
- [0210] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 75.0 부로, 메타크릴산의 양을 12.5 부로, 아크릴로니트릴의 양을 12.5 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고휘분 상당량을 16 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 12 부, 메타크릴산 단위는 2 부, 아크릴로니트릴 단위는 2 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 84 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0211] (실시예 9)

- [0212] 결착재의 조제시에, 단량체 조성물 중의 알릴메타크릴레이트의 양을 1.3 부로, 아크릴산의 양을 2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결착재, 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0213] (실시예 10)
- [0214] <유기 입자, 결착재, 기능층용 조성물의 조제>
- [0215] 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결착재, 기능층용 조성물을 조제하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0216] <세퍼레이터의 준비>
- [0217] 습식법에 의해 제조된 단층의 폴리에틸렌제 세퍼레이터(두께: 9 μm)를, 세퍼레이터로서 준비하였다.
- [0218] <기능층을 구비하는 정극의 제작>
- [0219] 정극 활물질로서의 LiCoO_2 95 부에, 정극용 결착재로서의 폴리불화비닐리덴(PVDF, 쿠레하 화학사 제조, 제품명 「KF-1100」) 3 부(고형분 상당량)를 첨가하고, 추가로, 도전재로서의 아세틸렌 블랙 2 부, 및 용매로서의 N-메틸피롤리돈 30 부를 첨가하여, 이들을 플래네티리 믹서로 혼합하여 정극용 슬러리 조성물을 얻었다. 이 정극용 슬러리 조성물을, 두께 18 μm 의 알루미늄박의 편면에 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 건조한 후, 롤 프레스에 의해 압연하여 정극 합제층을 갖는 정극 기재(두께: 100 μm)를 얻었다.
- [0220] 이 정극 기재의 정극 합제층측의 면에, 상기에서 얻어진 기능층용 조성물을 도포하고, 정극 기재 상의 기능층용 조성물을 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10분간 건조함으로써 기능층(두께: 1.0 μm)을 형성하여, 기능층을 구비하는 정극을 얻었다.
- [0221] <부극의 제작>
- [0222] 실시예 1과 동일하게 하여, 부극을 제작하였다.
- [0223] <이차 전지의 제조>
- [0224] 상기에서 얻어진 정극(정극 합제층 상에 기능층을 구비한다)을 49 cm \times 5 cm로 잘라내어 기능층측의 표면이 상측이 되도록 대 위에 두었다. 그리고, 이 정극의 기능층 상에, 상기에서 얻어진 세퍼레이터를 120 cm \times 5.5 cm로 잘라내어, 정극이 세퍼레이터의 길이 방향 좌측에 위치하도록 배치하였다. 또한, 이 세퍼레이터 상에, 상기에서 얻어진 부극을 50 cm \times 5.2 cm로 잘라내어, 부극 합제층측의 표면이 세퍼레이터와 접하고, 또한 부극이 세퍼레이터의 길이 방향 우측에 위치하도록 배치하여, 적층체를 얻었다. 이 적층체를, 권회기를 사용하여, 세퍼레이터의 길이 방향의 한가운데를 중심으로 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 전지의 외장으로서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/에틸메틸카보네이트/비닐렌카보네이트(체적 혼합비) = 30.0/70.0/1.5, 전해질: 농도 1 M의 LiPF_6)을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 또한, 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 히트 시일에 의해 알루미늄 포장재 외장을 폐구하여 밀봉하고, 권회형의 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 얻어진 리튬 이온 이차 전지의 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0225] (실시예 11)
- [0226] 양면에 기능층을 구비하는 세퍼레이터의 제작시에, 기능층의 두께를 각각 1.3 μm 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결착재, 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0227] (비교예 1)
- [0228] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 75.0 부로, 메타크릴산의 양을 6.25 부로, 아크릴로니트릴의 양을 18.75 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고형분 상당량을 8 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 6 부, 메타크릴산 단위는 0.5 부, 아크릴로니트릴 단위는 1.5 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 92 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결착재, 기능층용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0229] (비교예 2)
- [0230] 유기 입자의 조제시에, 시드 입자용 단량체 조성물 중의 n-부틸아크릴레이트의 양을 95.2 부로, 메타크릴산의

양을 1.0 부로, 아크릴로니트릴의 양을 3.8 부로 변경하여 시드 입자를 조제하고, 또한, 시드 중합에 있어서 당해 시드 입자의 고형분 상당량을 52 부(이 중, n-부틸아크릴레이트 단위는 49.5 부, 메타크릴산 단위는 0.5 부, 아크릴로니트릴 단위는 2 부), 에틸렌글리콜디메타크릴레이트의 양을 48 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0231] (비교예 3)
- [0232] 유기 입자의 조제시에, 교반기를 구비한 반응기 A에 투입하는 도데실황산나트륨의 양을, 0.20 부에서 0 부로 변경한(즉, 도데실황산나트륨을 사용하지 않는) 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 유기 입자, 결합제, 기능충용 조성물, 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 이차 전지를 제조하였다. 그리고, 실시예 1과 동일하게 하여 각종 평가를 행하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0233] 한편, 이하에 나타내는 표 1 중,
- [0234] 「EDMA」는, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0235] 「TMPTMA」는, 트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0236] 「BA」는, n-부틸아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0237] 「AN」은, 아크릴로니트릴 단위를 나타내고,
- [0238] 「MAA」는, 메타크릴산 단위를 나타내고,
- [0239] 「AMA」는, 알릴메타크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0240] 「AGE」는, 알릴글리시딜에테르 단위를 나타내고,
- [0241] 「2EHA」는, 2-에틸헥실아크릴레이트 단위를 나타내고,
- [0242] 「ST」는, 스티렌 단위를 나타내고,
- [0243] 「AA」는, 아크릴산 단위를 나타낸다.

포함하는 기능층용 조성물을 사용한 비교예 2에서는, 기능층의 내열수축성이 저하되어 버리는 것을 알 수 있다.

[0248] 그리고, 체적 평균 입자경이 370 nm 초과인 유기 입자를 포함하는 기능층용 조성물을 사용한 비교예 3에서는, 기능층의 내열수축성이 저하되어 버리는 것을 알 수 있다.

[0249] **산업상 이용가능성**

[0250] 본 발명에 의하면, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층을 형성 가능한 비수계 이차 전지 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.

[0251] 또한, 본 발명에 의하면, 우수한 내열수축성을 갖는 동시에, 비수계 이차 전지에 우수한 사이클 특성을 발휘시킬 수 있는 기능층, 및 당해 기능층을 구비하는 비수계 이차 전지를 제공할 수 있다.