



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월21일
(11) 등록번호 10-1780263
(24) 등록일자 2017년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2014-7006176
(22) 출원일자(국제) 2012년09월06일
심사청구일자 2017년04월13일
(85) 번역문제출일자 2014년03월07일
(65) 공개번호 10-2014-0068944
(43) 공개일자 2014년06월09일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2012/072766
(87) 국제공개번호 WO 2013/035795
국제공개일자 2013년03월14일
(30) 우선권주장
JP-P-2011-196303 2011년09월08일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US06830657 B1
KR1020020021382 A

(73) 특허권자
제온 코포레이션
일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2
고
(72) 발명자
가네다 다쿠야
일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2
고 제온 코포레이션 나이
아키이케 준노스케
일본 도오쿄도 지요다꾸 마루노우찌 1쵸메 6방 2
고 제온 코포레이션 나이
(74) 대리인
특허법인우인

전체 청구항 수 : 총 8 항

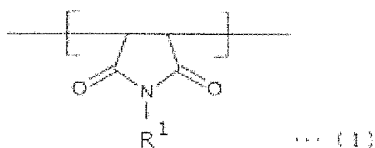
심사관 : 이옥주

(54) 발명의 명칭 2 차 전지용 슬러리

(57) 요약

[과제] 내열 수축성이 우수한 다공막을 제조하기 위해서 사용되는 2 차 전지용 슬러리를 제공하는 것.

[해결 수단] 본 발명에 관련된 2 차 전지용 슬러리는 비도전성 입자 및 수용성 고분자를 포함하고, 상기 수용성 고분자가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조 단위 (a) 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 포함하여 이루어지는 말레이미드-말레산 공중합체이다 ;



(여기서, R¹ 은 수소, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 페닐기 및 하이드록시페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 또한, X 는 말레산 잔기를 나타내고, 수소 이온 이외의 이온으로 중화되어 있어도 되고, 무수화되어 있어도 되고, 또는 에스테르화되어 있어도 된다.)

명세서

청구범위

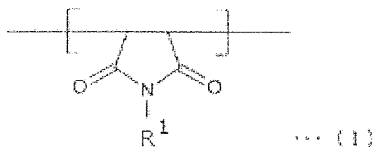
청구항 1

비도전성 입자 및 수용성 고분자를 포함하는 2 차 전지용 슬러리로서,

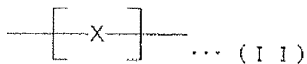
상기 비도전성 입자가 유기 입자이고,

상기 수용성 고분자가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조 단위 (a) 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 포함하여 이루어지는 말레이미드-말레산 공중합체인 2 차 전지용 슬러리 ;

[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, R¹ 은 수소, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 페닐기 및 하이드록시 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 또한, X 는 말레산 잔기를 나타내고, 수소 이온 이외의 이온으로 중화되어 있어도 되고, 무수화되어 있어도 되고, 또는 에스테르화되어 있어도 된다.)

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 말레이미드-말레산 공중합체가 상기 구조 단위 (a) 를 5 ~ 75 몰% 포함하고, 상기 구조 단위 (b) 를 5 ~ 75 몰% 포함하는 2 차 전지용 슬러리.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 말레이미드-말레산 공중합체가 추가로 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 구조 단위 (c) 를 갖는 2 차 전지용 슬러리 ;

[화학식 3]



(여기서, Y 는 탄소수가 2 ~ 12 인 탄화수소 골격이다).

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 수용성 고분자의 함유량이 전체 고형분 100 질량% 중 3 ~ 20 질량% 인 2 차 전지용 슬러리.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 2 차 전지용 슬러리를 막상으로 형성, 건조시켜 이루어지는 2 차 전지용 다공막.

청구항 6

집전체, 전극 활물질층, 및 다공막을 이 순서로 적층하여 이루어지고, 그 다공막이 제 5 항에 기재된 2 차 전지용 다공막인 것을 특징으로 하는 2 차 전지용 전극.

청구항 7

유기 설퍼레이터 및 다공막을 적층하여 이루어지고, 그 다공막이 제 5 항에 기재된 2 차 전지용 다공막인 것을 특징으로 하는 2 차 전지용 설퍼레이터.

청구항 8

정극, 부극, 유기 설퍼레이터 및 전해액을 포함하는 2 차 전지로서,

상기 정극, 부극 및 유기 설퍼레이터의 어느 것에, 제 5 항에 기재된 2 차 전지용 다공막이 적층되어 이루어지는 2 차 전지.

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2 차 전지용 슬러리에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 이온 2 차 전지의 전극 또는 설퍼레이터의 표면에 형성되어, 내열 수축성이 우수하고, 전지의 사이클 특성의 개선에 기여할 수 있는 2 차 전지용 다공막을 제조하기 위한 슬러리에 관한 것이다. 또한 본 발명은 이러한 2 차 전지용 다공막을 구비한 2 차 전지용 전극, 2 차 전지용 설퍼레이터 및 2 차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 실용화되어 있는 전지 중에서도, 리튬 이온 2 차 전지는 가장 높은 에너지 밀도를 나타내어, 특히 소형 일렉트로닉스용에 많이 사용되고 있다. 또한, 소형 용도에 더하여 자동차 전용에 대한 전개도 기대되고 있다. 그 중에서, 리튬 이온 2 차 전지의 장수명화와 안전성의 추가적인 향상이 요망되고 있다.

[0003] 리튬 이온 2 차 전지는, 일반적으로, 집전체에 담지된 전극 활물질층을 포함하는 정극 및 부극, 그리고 설퍼레이터 및 비수 전해액을 구비한다. 또한, 전극 활물질층은, 통상적으로, 평균 입자직경 5 ~ 50 μm 정도의 전극 활물질과 전극 활물질층용 결합제를 포함한다. 전극은, 통상적으로, 집전체 상에 분말의 전극 활물질을 포함한 전극 활물질층용 슬러리를 도포하여 전극 활물질층을 형성하여 제작된다. 또한, 정극과 부극을 격리시키기 위한 설퍼레이터로는, 통상적으로, 두께 10 ~ 50 μm 정도의 매우 얇은 설퍼레이터가 사용된다. 리튬 이온 2 차 전지는 전극과 설퍼레이터의 적층 공정이나 소정의 전극 형상으로 재단하는 재단 공정 등을 거쳐서 제조된다.

[0004] 그러나, 이 일련의 제조 공정을 통과하는 동안에, 전극 활물질층으로부터 전극 활물질이 탈리하고, 탈리한 전극 활물질의 일부가 이물질로서 전지 내에 포함되게 되는 경우가 있다. 이와 같은 이물질은 입자직경이 5 ~ 50 μm 정도로, 설퍼레이터의 두께와 동일한 정도이기 때문에, 조립된 전지 내에서 설퍼레이터를 관통하여, 단락을 일으키는 경우가 있다.

[0005] 또한, 전지의 작동시에는, 발열을 수반한다. 이 결과, 연신 폴리에틸렌 수지 등의 연신 수지로 이루어지는 유기 설퍼레이터도 가열된다. 연신 수지로 이루어지는 유기 설퍼레이터는 대체로 150 $^{\circ}\text{C}$ 이하의 온도에서도 수축하기 쉬워, 전지의 단락을 일으키기 쉽다. 또한, 못과 같은 예리한 형상의 돌기물이 전지를 관통했을 때 (예를 들어 못 관통 시험시), 순간적으로 단락되고, 반응열이 발생하여, 단락부가 확대되는 경향이 있다.

[0006] 그래서, 이와 같은 과제를 해결하기 위해서, 전극 또는 유기 설퍼레이터의 표면 또는 유기 설퍼레이터의 내부에, 무기 필러 등의 비도전성 입자를 포함하는 2 차 전지용 다공막을 형성하는 것이 제안되어 있다. 이와 같은 다공막을 형성함으로써 유기 설퍼레이터 또는 전극의 강도가 높아지고, 안전성이 향상된다.

[0007] 특허문헌 1 에는, 특정한 아미드 화합물 또는 이미드 화합물을, 정극, 부극 또는 설퍼레이터에 함유시킨 비수

전해액 2 차 전지가 기재되어 있다. 또한, 특허문헌 2 에는, 메틸비닐에테르와 무수 말레산의 공중합체의 수용성 중합체 중화염을 주성분으로 하는 바인더를 사용한 2 차 전지용 전극이나 비수 전해액 2 차 전지가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2006-351316호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2010-9940호

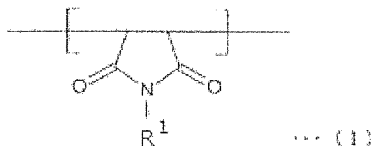
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명자들의 검토에 의하면, 특허문헌 1 에 기재된 특정한 아미드 화합물 또는 이미드 화합물을 함유하는 세퍼레이터는, 전지의 발열에 의해 수축하는 경우가 있어, 2 차 전지의 안전성이 열등하다. 또한, 특허문헌 2 에 기재된 바인더를 다공막의 형성에 사용한다고 해도, 전지의 발열에 의한 세퍼레이터의 수축을 억제하는 것은 곤란하였다.
- [0010] 그래서, 본 발명은 내열 수축성이 우수한 다공막을 제조하기 위해서 사용되는 2 차 전지용 슬러리를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 이와 같은 과제의 해결을 목적으로 한 본 발명의 요지는 이하와 같다.
- [0012] [1] 비도전성 입자 및 수용성 고분자를 포함하는 2 차 전지용 슬러리로서,
- [0013] 상기 수용성 고분자가 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조 단위 (a) 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 포함하여 이루어지는 말레이미드-말레산 공중합체인 2 차 전지용 슬러리 ;
- [0014] [화학식 1]

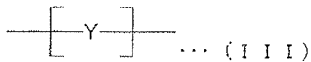


- [0015] ... (1)
- [0016] [화학식 2]



- [0017] ... (1)
- [0018] (여기서, R¹ 은 수소, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 페닐기 및 하이드록시 페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 또한, X 는 말레산 잔기를 나타내고, 수소 이온 이외의 이온으로 중화되어 있어도 되고, 무수화되어 있어도 되고, 또는 에스테르화되어 있어도 된다.)
- [0019] [2] 상기 말레이미드-말레산 공중합체가 상기 구조 단위 (a) 를 5 ~ 75 몰% 포함하고, 상기 구조 단위 (b) 를 5 ~ 75 몰% 포함하는 [1] 에 기재된 2 차 전지용 슬러리.
- [0020] [3] 상기 말레이미드-말레산 공중합체가 추가로 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 구조 단위 (c) 를 갖는 [1] 또는 [2] 에 기재된 2 차 전지용 슬러리 ;

[0021] [화학식 3]



[0022]

[0023] (여기서, Y 는 탄소수가 2 ~ 12 인 탄화수소 골격이다)

[0024] [4] 상기 수용성 고분자의 함유량이, 전체 고형분 100 질량% 중, 3 ~ 20 질량% 인 [1] ~ [3] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 슬러리.

[0025] [5] 상기 비도전성 입자가 유기 입자인 [1] ~ [4] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 슬러리.

[0026] [6] 상기 [1] ~ [5] 중 어느 한 항에 기재된 2 차 전지용 슬러리를 막상으로 형성, 건조시켜 이루어지는 2 차 전지용 다공막.

[0027] [7] 집전체, 전극 활물질층, 및 다공막을 이 순서로 적층하여 이루어지고, 그 다공막이 [6] 에 기재된 2 차 전지용 다공막인 것을 특징으로 하는 2 차 전지용 전극.

[0028] [8] 유기 선편레이터 및 다공막을 적층하여 이루어지고, 그 다공막이 [6] 에 기재된 2 차 전지용 다공막인 것을 특징으로 하는 2 차 전지용 선편레이터.

[0029] [9] 정극, 부극, 유기 선편레이터 및 전해액을 포함하는 2 차 전지로서,

[0030] 상기 정극, 부극 및 유기 설퍼레이터의 어느 것에, [6] 에 기재된 2 차 전지용 다공막이 적층되어 이루어지는 2 차 전지.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에 의하면, 특정한 수용성 고분자를 포함하기 때문에, 그 슬러리를 이용하여 형성된 다공막은 내열 수축성이 우수하다. 그 때문에, 안전성이 우수한 2 차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 그 슬러리를 이용하여 형성된 다공막은 저흡수성이기 때문에, 우수한 사이클 특성을 갖는 2 차 전지를 얻을 수 있다. 또한, 그 다공막을 사용한 2 차 전지용 세퍼레이터나 2 차 전지용 전극은 신뢰성이 우수하다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] [2 차 전지용 슬러리]

[0033] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리는 후술하는 2 차 전지용 다공막 (이하, 「다공막」 이라고 기재하는 경우가 있다) 을 형성하기 위한 슬러리 조성물이다. 2 차 전지용 슬러리는 비도전성 입자와 특정 조성의 수용성 고분자를 포함하여 이루어지고, 고형분으로서 그 비도전성 입자, 그 수용성 고분자 및 임의의 성분을 분산매에 균일하게 분산시킨 것이다.

[0034] <비도전성 입자>

[0035] 본 발명에 사용하는 비도전성 입자는 2 차 전지 (리튬 이온 2 차 전지나 니켈 수소 2 차 전지 등) 의 사용 환경 하에서 안정적으로 존재하고, 전기 화학적으로도 안정적인 것이 바람직하다.

[0036] 비도전성 입자로는, 예를 들어 각종 무기 입자, 유기 입자나 그 밖의 입자를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 무기 산화물 입자 또는 유기 입자가 바람직하고, 입자 중에 있어서의 금속 이온 등의 콘타미네이션(이하에 있어서 「금속 이물질」이라고 나타내는 경우가 있다)이 적은 점에서, 유기 입자를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 입자 중의 금속 이온은 전극 부근에서 염을 형성하는 경우가 있어, 전극의 내부 저항의 증대나 2차 전지의 사이클 특성의 저하의 원인이 될 우려가 있다. 또한, 그 밖의 입자로는, 카본 블랙, 그라파이트, SnO₂, ITO, 금속 분말 등의 도전성 금속 및 도전성을 갖는 화합물이나 산화물의 미세 분말의 표면을, 비전기 전도성의 물질로 표면 처리함으로써, 전기 절연성을 갖게 한 입자를 들 수 있다. 본 발명에 있어서는, 비도전성 입자로서 상기 입자를 2종 이상 병용해도 된다.

[0037] 무기 입자

[0038] 무기 입자로써, 산화알루미늄, 산화규소, 산화마그네슘, 산화티탄, BaTiO₂, ZrO, 알루미늄-실리카 복합 산화물 등의 무기 산화물 입자 ; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 무기 질화물 입자 ; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합

성 결정 입자 ; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자 ; 탭크, 몬모틸로나이트 등의 점토 미립자 등이 사용된다. 이들 입자는 필요에 따라 원소 치환, 표면 처리 (상기 그 밖의 입자에 가하는 표면 처리를 제외한다), 고용체화 등이 되어 있어도 되고, 또한 단독이어도 되고 2 종 이상의 조합으로 이루어지는 것이어도 된다. 이들 중에서도 전해액 중에서의 안정성과 전위 안정성이 우수한 점에서 무기 산화물 입자가 바람직하다.

[0039] 무기 입자의 형상은 특별히 한정되지는 않고, 침상, 봉상, 방추상, 판상 등이어도 되지만, 특히 침상물의 관통을 유효하게 방지할 수 있는 관점에서 판상인 것이 바람직하다.

[0040] 무기 입자가 판상인 경우에는, 다공막 중에 있어서, 무기 입자를 그 평판면이 다공막의 면에 대략 평행이 되도록 배향시키는 것이 바람직하고, 이와 같은 다공막을 사용함으로써, 전지의 단락의 발생을 보다 양호하게 억제할 수 있다. 이것은, 무기 입자를 상기와 같이 배향시킴으로써, 무기 입자끼리가 평판면의 일부에서 겹치도록 배치되기 때문에, 다공막의 편면으로부터 타면을 향하는 공극 (관통공) 이 직선이 아니라 곡절된 형태로 형성되는 (즉, 곡로율이 커지는) 것으로 생각되고, 이로써, 리튬덴드라이트가 다공막을 관통하는 것을 방지할 수 있어, 단락의 발생이 보다 양호하게 억제되는 것으로 추측된다.

[0041] 바람직하게 사용되는 판상의 무기 입자로는, 각종 시판품을 들 수 있으며, 예를 들어, 아사히 유리 에스아이테크사 제조 「선러블리」 (SiO_2), 이시하라 산업사 제조 「NST-B1」 의 분쇄품 (TiO_2), 사카이 화학공업사 제조의 판상 황산바륨 「H 시리즈」, 「HL 시리즈」, 모리 화성사 제조 「미크론 화이트」 (탭크), 모리 화성사 제조 「벤겔」 (벤토나이트), 카와이 석회사 제조 「BMM」 이나 「BMT」 (베마이트), 카와이 석회사 제조 「세라슈르 BMT-B」 [알루미나 (Al_2O_3)], 킨세이마테크사 제조 「세라트」 (알루미나), 히카와 광업사 제조 「히카와 마이카 Z-20」 (세리사이트) 등이 입수 가능하다. 이 외에, SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO 에 대해서는, 일본 공개특허공보 2003-206475호에 개시된 방법에 의해 제작할 수 있다.

[0042] 무기 입자의 평균 입자직경은 바람직하게는 $0.005 \sim 10 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$, 특히 바람직하게는 $0.3 \sim 2 \mu\text{m}$ 의 범위에 있다. 무기 입자의 평균 입자직경이 상기 범위에 있음으로써, 2 차 전지용 슬러리의 분산 상태를 제어하기 쉬워지기 때문에, 균질한 소정 두께의 다공막의 제조가 용이해진다. 또한, 후술하는 바인더와의 접착성이 향상되어, 다공막을 권회한 경우에도 무기 입자의 박락이 방지되어, 다공막을 박막화해도 충분한 안전성을 달성할 수 있다. 또한, 다공막 중의 입자 충전율이 높아지는 것을 억제할 수 있기 때문에, 다공막 중의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제할 수 있다. 나아가 또한, 본 발명의 다공막을 얇게 형성할 수 있다.

[0043] 또한, 무기 입자의 평균 입자직경은, SEM (주사형 전자 현미경) 화상으로부터, 임의의 시야에 있어서 100 개의 1 차 입자를 임의로 선택하여, 화상 해석을 실시하고, 각 입자의 원 상당 직경의 평균값으로서 구할 수 있다.

[0044] 무기 입자의 입자직경 분포 (CV 값) 는 바람직하게는 $0.5 \sim 40 \%$, 보다 바람직하게는 $0.5 \sim 30 \%$, 특히 바람직하게는 $0.5 \sim 20 \%$ 이다. 무기 입자의 입자직경 분포를 상기 범위로 함으로써, 비도전성 입자 사이에 있어서 소정의 공극을 유지할 수 있기 때문에, 본 발명의 2 차 전지 중에 있어서 리튬의 이동을 저해하여 저항이 증대되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 무기 입자의 입자직경 분포 (CV 값) 는 무기 입자의 SEM 관찰을 실시하여, 100 개의 입자에 대하여 입자직경을 측정하고, 평균 입자직경 및 입자직경의 표준 편차를 구하고, (입자직경의 표준 편차)/(평균 입자직경) 을 산출하여 구할 수 있다. CV 값이 클수록, 입자직경의 편차가 큰 것을 의미한다.

[0045] 또한, 본 발명에 사용하는 무기 입자의 BET 비표면적은, 무기 입자의 응집을 억제하고, 2 차 전지용 슬러리의 유동성을 바람직하게 하는 관점에서, 구체적으로는 $0.9 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고, $1.5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0046] 유기 입자

[0047] 유기 입자로는, 후술하는 바인더가 갖는 관능기 (예를 들어 친수성기 등) 와 가교할 수 있는 관능기를 갖는 유기 입자가 바람직하다. 이와 같은 유기 입자를 사용함으로써, 바인더와의 반응성을 높일 수 있기 때문에, 2 차 전지용 슬러리 중에 있어서의 비도전성 입자 (유기 입자) 의 분산성이 향상된다.

[0048] 본 발명에 사용하는 유기 입자에 있어서, 바인더가 갖는 관능기와 가교할 수 있는 관능기란, 바인더가 갖는 관능기에서 유래하는 아니온과 화학 결합을 형성할 수 있는 관능기를 말하며, 구체적으로는, 에폭시기, N-메틸올아미드기, 옥사졸린기, 알릴기, 이소시아네이트기, 옥세타닐기, 알콕시실란기 등을 들 수 있다. 그 중에서도

바인더가 갖는 관능기와 반응성이 높기 때문에 용이하게 가교할 수 있고, 가교시의 온도나 시간을 변화시킴으로써 가교 밀도의 제어도 용이하게 할 수 있기 때문에, 에폭시기, 알릴기, 알콕시실란기가 바람직하고, 에폭시기가 가장 바람직하다. 또한, 유기 입자의 관능기의 종류는 1 종류이어도 되고, 2 종류 이상이어도 된다.

- [0049] 바인더가 갖는 관능기와 가교할 수 있는 관능기를 갖는 모노머를, 유기 입자를 제조할 때에 사용함으로써, 그 관능기를 갖는 구조 단위를 유기 입자 중에 도입할 수 있다. 당해 모노머에는, 바인더가 갖는 관능기와 가교할 수 있는 관능기가 1 또는 복수 존재하고 있어도 된다.
- [0050] 또한, 본 명세서에 있어서 「구조 단위」란, 중합체를 구성하는 단량체 단위를 의미한다.
- [0051] 에폭시기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 지방족 탄소-탄소 이중 결합 및 에폭시기를 함유하는 단량체나 할로겐 원자 및 에폭시기를 함유하는 단량체 등을 들 수 있다.
- [0052] 탄소-탄소 이중 결합 및 에폭시기를 함유하는 단량체로는, 예를 들어, 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르 등의 불포화 글리시딜에테르 ; 부타디엔 모노에폭사이드, 클로로프렌모노에폭사이드, 4,5-에폭시-2-펜텐, 3,4-에폭시-1-비닐시클로헥센, 1,2-에폭시-5,9-시클로도데카디엔 등의 디엔 또는 폴리엔의 모노에폭사이드 ; 3,4-에폭시-1-부텐, 1,2-에폭시-5-헥센, 1,2-에폭시-9-데센 등의 알케닐에폭사이드 ; 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜크로토네이트, 글리시딜-4-헵테노에이트, 글리시딜소르베이트, 글리시딜리놀레이트, 글리시딜-4-메틸-3-펜테노에이트, 3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르, 4-메틸-3-시클로헥센카르복실산의 글리시딜에스테르 등의, 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류 등을 들 수 있다.
- [0053] 할로겐 원자 및 에폭시기를 함유하는 단량체로는, 예를 들어, 에피클로로하이드린, 에피브로모하이드린, 에피요오드하이드린, 에피플루오로하이드린, β -메틸에피클로로하이드린 등의 에피할로하이드린 ; p-클로로스티렌옥사이드 ; 디브로모페닐글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0054] N-메틸올아미드기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류 등을 들 수 있다.
- [0055] 옥사졸린기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 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, 2-이소프로페닐-5-에틸-2-옥사졸린 등을 들 수 있다.
- [0056] 알릴기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등을 들 수 있다.
- [0057] 이소시아네이트기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 비닐이소시아네이트, 알릴이소시아네이트, (메트)아크릴이소시아네이트, 2-(메트)아크릴로일옥시에틸이소시아네이트, 2-이소시아나토에틸(메트)아크릴레이트, m-이소프로페닐- α , α -디메틸메틸벤질이소시아네이트 등을 들 수 있다.
- [0058] 옥세타닐기를 갖는 모노머로는, 예를 들어, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-트리플로로메틸옥세탄, 3-((메트)아크릴로일옥시메틸)-2-페닐옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)옥세탄, 2-((메트)아크릴로일옥시메틸)-4-트리플로로메틸옥세탄 등을 들 수 있다.
- [0059] 알콕시실란기를 갖는 모노머로는, 비닐트리메톡시실란, 비닐트리에톡시실란, 메타크릴옥시프로필메틸디메톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리메톡시실란, 메타크릴옥시프로필메틸디에톡시실란, 메타크릴옥시프로필트리에톡시실란, 3-메타크릴옥시트리에톡시실란 등을 들 수 있다.
- [0060] 유기 입자 중의 관능기의 함유량은, 유기 입자 1 g 당, 바람직하게는 0.003 ~ 0.08 mmol, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.05 mmol 이다. 유기 입자 중의 관능기량을 상기 범위로 함으로써, 유기 입자 중의 관능기의 운동성이 충분히 유지되기 때문에, 바인더와의 반응성이 향상된다. 그 결과, 다공막의 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0061] 유기 입자는 또한 다관능 비닐 모노머의 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 유기 입자에 있어서의 단량체 합계 중량 중의 다관능 비닐 모노머의 구조 단위의 함유 비율은 바람직하게는 50 ~ 95 질량%, 보다 바람직하게는 60 ~ 95 질량%, 특히 바람직하게는 70 ~ 95 질량% 이다. 유기 입자 중에 다관능 비닐 모노머의 구조 단위를 포함함으로써, 유기 입자의 가교 밀도가 높아지기 때문에 유기 입자의 내열성이 향상되고, 얻어지는 2 차 전지 다공막의 신뢰성도 향상된다.

- [0062] 다관능 비닐 모노머로는, 분자 구조 중에 2 개 이상, 바람직하게는 2 개의 공중합성 2 중 결합을 갖는 화합물, 예를 들어 디비닐벤젠으로 대표되는 비공액 디비닐 화합물 ; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트로 대표되는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0063] 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물로는, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디아크릴레이트, 2,2'-비스(4-아크릴옥시프로필옥시페닐)프로판, 2,2'-비스(4-아크릴옥시디에톡시페닐)프로판 등의 디아크릴레이트 화합물 ; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄트리메타크릴레이트, 테트라메틸올메탄트리메타크릴레이트 등의 트리아크릴레이트 화합물 ; 테트라메틸올메탄테트라아크릴레이트 등의 테트라아크릴레이트 화합물 ; 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,4-부틸렌글리콜디메타크릴레이트, 1,6-헥산글리콜디메타크릴레이트, 네오펜틸글리콜디메타크릴레이트, 디프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜디메타크릴레이트, 2,2'-비스(4-메타크릴옥시디에톡시페닐)프로판 등의 디메타크릴레이트 화합물 ; 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 트리메틸올에탄트리메타크릴레이트 등의 트리메타크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다.
- [0064] 이들 중에서도, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타크릴레이트, 디비닐벤젠을 사용하는 것이 바람직하고, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디비닐벤젠을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디비닐벤젠을 사용함으로써, 가교 밀도가 높아지기 때문에, 우수한 내열성을 갖는 유기 입자를 얻을 수 있고, 그 결과, 2 차 전지의 안전성이 향상된다.
- [0065] 유기 입자는, 상기 2 종의 구조 단위에 더하여, 임의의 구조 단위를 포함해도 된다. 임의의 구조 단위를 구성하는 단량체 (임의의 단량체) 로는, 방향족 모노비닐 화합물, (메트)아크릴산에스테르 모노머, 공액 디엔 모노머, 비닐에스테르 화합물, α -올레핀 화합물, 카티온성 단량체, 수산기 함유 단량체를 들 수 있다. 이들 단량체로부터 유도되는 구조 단위는 유기 입자 중에 2 종 이상 포함되어 있어도 된다.
- [0066] 방향족 모노비닐 화합물로는, 스티렌, α -메틸스티렌, 플루오로스티렌, 비닐피리딘 등을 들 수 있다.
- [0067] 아크릴산에스테르 모노머로는, 부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실에틸아크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0068] 메타크릴산에스테르 모노머로는, 부틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 2-하이드록시에틸메타크릴레이트, N,N'-디메틸아미노에틸메타크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0069] 공액 디엔 모노머로는, 부타디엔, 이소프렌 등을 들 수 있다.
- [0070] 비닐에스테르 화합물로는, 아세트산비닐 등을 들 수 있다.
- [0071] α -올레핀 화합물로는, 4-메틸-1-펜텐 등을 들 수 있다.
- [0072] 카티온성 단량체로는, 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0073] 수산기 함유 단량체로는, (메트)알릴알코올, 3-부텐-1-올, 5-헥센-1-올 등의 에틸렌성 불포화 알코올 ; 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필, 말레산디-2-하이드록시에틸, 말레산디-4-하이드록시부틸, 이타콘산디-2-하이드록시프로필 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산의 알칸올에스테르류 ; 일반식 $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ (m 은 2 내지 9 의 정수, n 은 2 내지 4 의 정수, R' 는 수소 또는 메틸기를 나타낸다) 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜과 (메트)아크릴산의 에스테르류 ; 2-하이드록시에틸-2'-(메트)아크릴로일옥시프탈레이트, 2-하이드록시에틸-2'-(메트)아크릴로일옥시숙시네이트 등의 디카르복실산의 디하이드록시에스테르의 모노(메트)아크릴산에스테르류 ; 2-하이드록시에틸비닐에테르, 2-하이드록시프로필비닐에테르 등의 비닐에테르류 ; (메트)알릴-2-하이드록시에틸에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-3-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-4-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-6-하이드록시헥실에테르 등의 알킬렌글리콜의 모노(메트)알릴에테르류 ; 디에틸렌글리콜모노(메트)알릴에테르, 디프로필렌글리콜모노(메트)알릴에테르 등의 폴리옥시알킬렌글리콜(메트)모노알릴에테르류 ; 글리세린모노(메트)알릴에테르, (메트)알릴-2-클로로-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시-3-클로로프로필에테르 등의, (폴리)알킬렌글리콜의 할로젠 및 하이드록시 치환체의 모노(메트)알릴에테르 ; 유계놀, 이소유계놀 등의 다가 페놀의 모노(메트)알릴에테르 및 그 할로젠 치환체 ; (메트)알릴-2-하이드록시에틸티오에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필티오에테르 등의

알킬렌글리콜의 (메트)알릴티오에테르류 등을 들 수 있다.

- [0074] 상기의 임의의 단량체는 어느 1 종을 단독으로 사용하거나 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 상기 임의의 단량체 중에서도, 특히, 부틸아크릴레이트가, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트나 디비닐벤젠 등의 다관능 비닐모노머와의 반응성의 관점에서 바람직하다.
- [0075] 유기 입자에 있어서의 단량체 합계 중량 중의 임의의 단량체의 구조 단위의 함유 비율은 바람직하게는 3 ~ 80 질량%, 보다 바람직하게는 4 ~ 70 질량%, 특히 바람직하게는 5 ~ 60 질량% 이다.
- [0076] 유기 입자는 바인더가 갖는 관능기와 가교할 수 있는 관능기를 갖는 모노머, 다관능 비닐 모노머, 및 임의의 단량체의 구조 단위의 각각의 함유 비율이 상기 서술한 바람직한 범위 내에 있고, 또한 당해 함유 비율을 합하여 100 질량% 가 되도록 구성하는 것이 바람직하다.
- [0077] (유기 입자의 제조 방법)
- [0078] 유기 입자의 제조 방법은 특별히 한정되지 않고, 유기 입자를 구성하는 상기 서술한 단량체 및 필요에 따라 다른 임의의 성분을 분산매에 용해 또는 분산시키고, 유화 중합법, 소프 프리 유화 중합법 또는 분산 중합법에 의해, 이러한 분산액 중에서 중합하는 방법을 들 수 있다.
- [0079] 유화 중합에 있어서는, 중합을 복수의 단계로 나누어 실시하는 것이 원하는 입자직경 및 평균 원형도를 얻는 데에 있어서 바람직하다. 예를 들어, 유기 입자를 구성하는 단량체의 일부를 먼저 중합시킴으로써 시드 폴리머 입자를 형성하고, 계속해서, 그 시드 폴리머 입자에 다른 단량체를 흡수시키고, 그 상태로 중합을 실시하여, 유기 입자를 제조할 수 있다 (시드 중합법). 나아가, 시드 폴리머 입자의 형성에 있어서, 중합을 추가로 복수의 단계로 나누어 실시할 수 있다.
- [0080] 보다 구체적으로는, 예를 들어, 유기 입자를 구성하는 단량체의 일부를 이용하여 시드 폴리머 입자 A 를 형성하고, 이러한 시드 폴리머 입자 A 와, 유기 입자를 구성하는 다른 단량체를 이용하여 보다 큰 입자직경을 갖는 시드 폴리머 입자 B 를 형성하고, 또한, 이러한 시드 폴리머 입자 B 와 유기 입자를 구성하는 나머지의 단량체 및 필요에 따라 다른 임의의 성분을 이용하여, 더욱 큰 입자직경을 갖는 유기 입자를 형성할 수 있다. 이와 같이, 시드 폴리머 입자를 복수 단계의 반응으로 형성하고, 그리고 추가로 유기 입자를 형성함으로써, 안정적으로 원하는 입자직경 및 평균 원형도를 얻을 수 있다는 이점이 있다. 또한, 이 경우, 바인더가 갖는 관능기와 가교할 수 있는 관능기를 갖는 모노머는, 통상적으로, 마지막 단계에서 중합에 제공하는 것이 바람직하다.
- [0081] 이와 같이 복수의 단계로 나누어 중합을 실시하는 경우도 포함되기 때문에, 유기 입자를 구성하는 단량체는, 중합에 있어서, 그 모든 단량체가 혼합물이 된 상태로 되어 있지 않아도 된다. 중합이 복수의 단계로 나누어 실시되는 경우, 최종적으로 얻어지는 유기 입자에 있어서, 유기 입자를 구성하는 단량체의 구조 단위의 조성이 전술한 유기 입자를 구성하는 단량체의 구조 단위의 바람직한 함유 비율을 만족하고 있는 것이 바람직하다.
- [0082] 유기 입자를 구성하는 단량체의 중합에 이용할 수 있는 매체로는, 물, 유기 용매, 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 유기 용매로는, 라디칼 중합에 불활성이고 또한 단량체의 중합을 저해하지 않는 것을 이용할 수 있다. 유기 용매로서 구체적으로는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 시클로헥산올, 옥탄올 등의 알코올류 ; 프탈산디부틸, 프탈산디옥틸 등의 에스테르류 ; 시클로헥사논 등의 케톤류 ; 및 이들의 혼합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 분산매로서 물 및/또는 수성의 매체를 이용하여, 중합으로서 유화 중합을 실시할 수 있다.
- [0083] 시드 폴리머 입자와 단량체를 반응시킬 때의 이들의 양 비는 시드 폴리머 입자 1 질량부에 대한 단량체의 사용량으로서, 바람직하게는 2 ~ 19 질량부, 보다 바람직하게는 3 ~ 16 질량부, 더욱 바람직하게는 4 ~ 12 질량부이다. 시드 폴리머 입자 1 질량부에 대한 단량체의 사용량을 2 질량부 이상으로 함으로써, 얻어지는 유기 입자의 기계적 강도 및 내열성을 높일 수 있다. 또한, 시드 폴리머 입자 1 질량부에 대한 단량체의 사용량을 19 질량부 이하로 함으로써, 효율적으로 시드 폴리머 입자에 단량체를 흡수시킬 수 있기 때문에, 시드 폴리머 입자에 흡수되지 않은 단량체량을 적은 범위로 유지할 수 있다. 또한, 유기 입자의 입자직경의 컨트롤을 양호하게 실시할 수 있기 때문에, 폭 넓은 입자직경 분포를 갖는 조대 입자나 다량의 미소 입자의 발생을 방지할 수 있다.
- [0084] 중합의 구체적인 조작으로는, 시드 폴리머 입자의 수성 분산체에 대하여 단량체를 일시에 투입하는 방법, 중합을 실시하면서 단량체를 분할하여 또는 연속적으로 첨가하는 방법이 있다. 중합이 개시되어 시드 폴리머 입자 중에 있어서 실질적으로 가교가 발생하기 전에 시드 폴리머 입자에 단량체를 흡수시키는 것이 바람직하다.
- [0085] 중합의 중기 이후에 단량체를 첨가하면, 단량체가 시드 폴리머 입자에 흡수되지 않기 때문에, 미소 입자가 다량

으로 발생하여 중합 안정성이 나빠지고, 중합 반응을 유지할 수 없는 경우가 있다. 그 때문에 시드 폴리머 입자에 대하여 모든 단량체를 중합 개시 전에 첨가하거나, 중합 전화율이 30 % 정도에 달하기 전에 모든 단량체의 첨가를 종료시켜 두는 것이 바람직하다. 특히 중합의 개시 전에 시드 폴리머 입자의 수성 분산체에 단량체를 첨가하여 교반하고, 시드 폴리머 입자에 이것을 흡수시킨 후에 중합을 개시하는 것이 바람직하다.

[0086] 중합의 반응계에는, 유기 입자를 구성하는 단량체 및 분산매 외에, 임의 성분을 첨가할 수 있다. 구체적으로는, 중합 개시제, 계면 활성제, 현탁 보호제 등의 성분을 첨가할 수 있다.

[0087] 중합 개시제로는, 일반적인 수용성의 라디칼 중합 개시제 혹은 유용성의 라디칼 중합 개시제를 사용할 수 있지만, 시드 폴리머 입자에 흡수되지 않은 단량체가 수상으로 중합을 개시하는 경우가 적은 점에서 수용성의 라디칼 중합 개시제를 사용하는 것이 바람직하다. 수용성의 라디칼 중합 개시제로는, 과황산칼륨, 과황산나트륨, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 과산화수소, 혹은 상기 수용성 개시제 또는 후술하는 유용성 개시제와 중아황산수소나트륨 등의 환원제의 조합에 의한 레독스계 개시제를 들 수 있다. 또한, 유용성의 라디칼 중합 개시제로는, 벤조일퍼옥사이드, α , α' -아조비스이소부티로니트릴, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 3,5,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등을 들 수 있다. 유용성의 라디칼 중합 개시제 중에서는, α , α' -아조비스이소부티로니트릴을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 중합 반응에 있어서는, 중크롬산칼륨, 염화 제 2 철, 하이드로퀴논 등의 수용성의 중합 금지제를 소량 첨가하면, 미소 입자의 발생을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0088] 계면 활성제로는 통상적인 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 도데실벤젠술포산나트륨, 라우릴황산나트륨, 디알킬술포속신산나트륨, 나프탈렌술포산의 포르말린 축합물 등의 아ни온계 유화제를 예시할 수 있다. 추가로 폴리옥시에틸렌노닐페닐에테르, 폴리에틸렌글리콜모노스테아레이트, 소르비탄모노스테아레이트 등의 비이온계 계면 활성제를 병용하는 것도 가능하다.

[0089] 바람직한 현탁 보호제로는, 폴리비닐알코올, 카르복실메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산나트륨 혹은 미세 분말 무기 화합물 등을 들 수 있다.

[0090] 본 발명에 있어서, 중합시의 계의 안정성을 확보하면서 목적으로 하는 입자직경으로 입자직경 분포가 좁은 유기 입자를 재현성이 양호하게 컨트롤하여 얻기 위한 가장 바람직한 중합 개시제와 안정화제의 조합은 중합 개시제로서 수용성의 라디칼 중합 개시제를 이용하고, 안정화제로서 그 중합계에서의 C.M.C. 농도 (임계 미셀 농도) 이하이고 또한 그 근방 농도 (구체적으로는 C.M.C. 농도의 0.3 ~ 1.0 배) 의 계면 활성제를 사용하는 것이다.

[0091] (유기 입자의 성상)

[0092] 본 발명에 사용하는 유기 입자의 형상은 구상, 대략 구상, 침상, 봉상, 방추상, 판상 등 특별히 한정되지 않지만, 구상, 대략 구상, 방추상이 바람직하다. 유기 입자가 높은 내열성을 갖는 것이 다공막에 내열성을 부여하고, 후술하는 2 차 전지 전극이나 2 차 전지 세퍼레이터의 신뢰성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 구체적으로는, 열 천칭 분석에 의해 질소 분위기하에서 승온 속도 10 °C / 분으로 가열했을 때의 유기 입자의 감량 비율이 10 질량% 에 달하는 온도가 바람직하게는 250 °C 이상, 보다 바람직하게는 300 °C 이상, 특히 바람직하게는 360 °C 이상이다. 한편, 당해 온도의 상한은 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어 450 °C 이하로 할 수 있다.

[0093] 유기 입자의 평균 입자직경은 바람직하게는 0.005 ~ 10 μm , 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 μm , 특히 바람직하게는 0.3 ~ 2 μm 이다. 유기 입자의 평균 입자직경을 상기 범위로 함으로써, 2 차 전지용 슬러리의 분산 상태를 제어하기 쉬워지기 때문에, 균질한 소정 두께의 다공막의 제조가 용이해진다. 또한, 다공막 중의 입자 충전율이 높아지는 것을 억제할 수 있기 때문에, 다공막 중의 이온 전도성이 저하되는 것을 억제할 수 있고, 우수한 사이클 특성을 실현할 수 있다. 유기 입자의 평균 입자직경을 0.3 ~ 2 μm 의 범위로 하면, 분산, 도포의 용이함, 공극의 컨트롤성이 우수하기 때문에 특히 바람직하다. 평균 입자직경은, SEM 관찰을 실시하여, 100 개의 입자에 대하여, 그 입자 이미지의 최장변을 a, 최단변을 b 로 하고, (a+b)/2 를 산출하여, 그 평균값으로부터 구할 수 있다.

[0094] 유기 입자의 평균 원형도는 바람직하게는 0.900 ~ 0.995, 보다 바람직하게는 0.91 ~ 0.98, 특히 바람직하게는 0.92 ~ 0.97 이다. 유기 입자의 평균 원형도를 상기 범위로 함으로써, 유기 입자끼리의 접촉 면적을 적당히 유지할 수 있기 때문에, 다공막의 강도 및 내열성을 향상시킬 수 있다. 그 결과, 그 다공막을 사용한 2 차 전지의 신뢰성을 향상시킬 수 있다.

[0095] 또한, 본 발명에 사용하는 유기 입자의 BET 비표면적은 유기 입자의 응집을 억제하고, 2 차 전지용 슬러리의 유

동성을 바람직하게 하는 관점에서 구체적으로는, $0.9 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 바람직하고, $1.5 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 보다 바람직하다.

[0096] 유기 입자의 입자직경 분포는 바람직하게는 $1.00 \sim 1.4$, 보다 바람직하게는 $1.00 \sim 1.3$, 특히 바람직하게는 $1.00 \sim 1.2$ 이다. 유기 입자의 입자직경 분포를 상기 범위로 함으로써, 유기 입자 사이에 있어서 소정의 공극을 유지할 수 있기 때문에, 본 발명의 2 차 전지 중에 있어서 리튬의 이동을 저해하여 저항이 증대되는 것을 억제할 수 있다. 또한, 유기 입자의 입자직경 분포는 베크만 주식회사 제조의 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치 (LS230) 로 입자직경 측정을 실시한 후, 얻어진 체적 평균 입자직경 V 와 수평균 입자직경 N 의 비 V/N 로 구할 수 있다. 또한, 레이저 회절 산란법에 의한 측정은 습식법에 의해 실시한다.

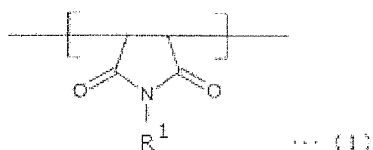
[0097] 또한, 본 발명에 사용하는 유기 입자에 있어서는, 전지의 성능에 악영향을 미치는 금속 이물질을 저감시키는 관점에서, 금속 이물질의 함유량이 100 ppm 이하인 유기 입자를 사용하는 것이 바람직하다. 금속 이물질 (금속 이온을 포함한다) 이 많이 포함되는 유기 입자를 사용하면, 2 차 전지용 슬러리 중에 있어서, 금속 이물질이 용출되고, 이것이 2 차 전지용 슬러리 중의 폴리머와 이온 가교를 일으켜, 2 차 전지용 슬러리가 응집되어 결과적으로 다공막의 다공성이 낮아진다. 그 때문에, 그 다공막을 사용한 2 차 전지의 레이트 특성 (출력 특성) 이 악화될 우려가 있다. 상기 금속으로서, 특히 이온화되기 쉬운 Fe, Ni 및 Cr 등의 함유가 가장 바람직하지 않다. 따라서, 유기 입자 중의 금속 함유량으로는 바람직하게는 100 ppm 이하, 더욱 바람직하게는 50 ppm 이하이다. 상기 함유량이 적을수록 전지 특성의 열화가 잘 일어나지 않게 된다. 여기서 말하는 「금속 이물질」 이란, 유기 입자 이외의 금속 단체를 의미한다. 유기 입자 중의 금속 이물질의 함유량은 ICP (Inductively Coupled Plasma) 를 이용하여 측정할 수 있다.

[0098] 2 차 전지용 슬러리의 전체 고형분 100 질량% 중의 비도전성 입자의 함유 비율은 바람직하게는 60 ~ 99 질량%, 보다 바람직하게는 65 ~ 98 질량%, 특히 바람직하게는 70 ~ 98 질량% 이다. 비도전성 입자의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 높은 열 안정성을 나타내는 다공막을 얻을 수 있다. 또한, 비도전성 입자의 밀도가 큰 경우, 비도전성 입자의 다공막으로부터의 탈리 (가루 떨어짐) 를 충분히 억제할 수 있고, 높은 강도를 나타내는 다공막을 얻을 수 있음과 함께, 사이클 특성 등의 전지 특성의 저하를 방지할 수 있다.

[0099] <수용성 고분자>

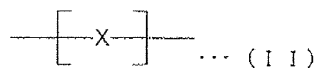
[0100] 본 발명에 사용하는 수용성 고분자는 하기 일반식 (I) 로 나타내는 구조 단위 (a) 및 하기 일반식 (II) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 포함하여 이루어지는 말레이미드-말레산 공중합체이다. 여기서, 수용성 고분자란, 25 °C 에 있어서, 그 중합체 0.5 g 을 100 g 의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 0.5 질량% 미만인 중합체를 말한다.

[0101] [화학식 4]



[0102]

[0103] [화학식 5]



[0104]

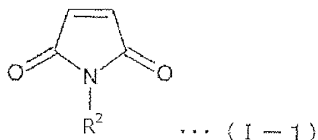
[0105] (여기서, R¹ 은 수소, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 페닐기 및 하이드록시페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다. 또한, X 는 말레산 잔기를 나타내고, 수소 이온 이외의 이온으로 중화되어 있어도 되고, 무수화되어 있어도 되고, 또는 에스테르화되어 있어도 된다.)

[0106] 상기 구조 단위 (a) 및 (b) 를 갖는 수용성 고분자를 사용함으로써, 내열 수축성이 우수한 2 차 전지용 다공막을 얻을 수 있기 때문에, 그 다공막을 사용한 2 차 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 구조 단위 (a) 및 (b) 를 갖는 수용성 고분자를 사용함으로써, 저습수성의 다공막을 형성할 수 있기 때문에, 잔류 수분에서 기인하는 전해액의 분해에 의한 2 차 전지의 팽창이 억제되고, 사이클 특성이 우수한 2 차 전지를 얻을 수 있다.

[0107] 구조 단위 (a)

[0108] 구조 단위 (a) 는 상기 일반식 (I) 로 나타내는 말레이미드 골격을 갖는 구조 단위이다. 이 구조 단위는, 예를 들어, 하기 일반식 (I-1) 로 나타내는 말레이미드류로부터 유도되거나, 후술하는 구조 단위 (b) 의 이미드 화에 의해 얻어진다.

[0109] [화학식 6]



[0110]

[0111] (여기서, R^2 는 수소, 또는 탄소수 1 ~ 6 의 알킬기, 탄소수 3 ~ 12 의 시클로알킬기, 페닐기 및 하이드록시페닐기로 이루어지는 군에서 선택되는 치환기이다)

[0112] 일반식 (I-1) 로 나타내는 구조 단위 (a) 를 유도하는 화합물의 구체예로는,

[0113] 말레이미드, N-메틸말레이미드, N-에틸말레이미드, N-프로필말레이미드, N-부틸말레이미드, N-헵틸말레이미드, N-헥실말레이미드 ;

[0114] N-페닐말레이미드, N-(2-메틸페닐)말레이미드, N-(3-메틸페닐)말레이미드, N-(4-메틸페닐)말레이미드, N-(2-에틸페닐)말레이미드, N-(3-에틸페닐)말레이미드, N-(2-N-프로필페닐)말레이미드, N-(2-i-프로필페닐)말레이미드, N-(2-N-부틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디메틸페닐)말레이미드, N-(2,4,6-트리메틸페닐)말레이미드, N-(2,6-디에틸페닐)말레이미드, N-(2,4,6-트리에틸페닐)말레이미드, N-(2-메톡시페닐)말레이미드, N-(2,6-디메톡시페닐)말레이미드, N-(2-브로모페닐)말레이미드, N-(2-클로로페닐)말레이미드, N-(2,6-디브로모페닐)말레이미드 ;

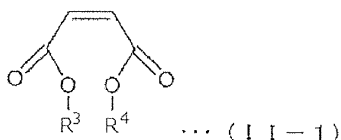
[0115] N-(4-하이드록시페닐)말레이미드 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비도전성 입자에 대한 반응성의 관점에서, 말레이미드가 바람직하다. 이상과 같은 구조 단위 (a) 를 유도하는 말레이미드류는 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0116] 구조 단위 (b)

[0117] 구조 단위 (b) 는 상기 일반식 (II) 로 나타내는 말레산 골격을 갖는 구조 단위이다. 구조 단위 (b) 는 수소 이온 이외의 이온으로 중화되어 있어도 되고, 무수화되어 있어도 되고, 또는 에스테르화되어 있어도 된다.

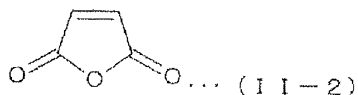
이 구조 단위는, 예를 들어, 하기 일반식 (II-1) 로 나타내는 말레산류 또는 (II-2) 로 나타내는 무수 말레산으로부터 유도된다.

[0118] [화학식 7]



[0119]

[0120] [화학식 8]



[0121]

[0122] (여기서, R^3 및 R^4 는 동일해도 되고 상이해도 되고, 수소, 알킬기, 알칼리 금속 이온, 알칼리 토금속 이온, 암모늄 이온, 알킬아민 또는 알칸올아민이다)

[0123] 일반식 (II-1) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 유도하는 화합물의 구체예로는, 말레산에스테르 및/또는 말레산염을 예시할 수 있다.

[0124] 말레산에스테르로는, 말레산모노메틸, 말레산디메틸, 말레산모노에틸, 말레산디에틸, 말레산모노프로필, 말레산

디프로필 등을 들 수 있다.

[0125] 말레산염으로는, 말레산모노리튬, 말레산디리튬, 말레산모노나트륨, 말레산디나트륨, 말레산모노칼륨, 말레산디칼륨 등의 말레산의 알칼리 금속염 ; 말레산칼슘, 말레산마그네슘 등의 말레산의 알칼리 토금속염 ; 말레산모노암모늄, 말레산디암모늄 등의 말레산의 암모늄염 ; 말레산모노메틸암모늄, 말레산비스모노메틸암모늄, 말레산모노디메틸암모늄, 말레산비스디메틸암모늄 등의 말레산의 알킬아민염 ; 말레산-2-하이드록시에틸암모늄, 말레산비스-2-하이드록시에틸암모늄, 말레산디(2-하이드록시에틸)암모늄, 말레산비스디(2-하이드록시에틸)암모늄 등의 말레산의 알칸올아민염 등을 들 수 있다.

[0126] 일반식 (II-2) 로 나타내는 구조 단위 (b) 를 유도하는 화합물의 구체예로는, 무수 말레산을 들 수 있다.

[0127] 이상과 같은 구조 단위 (b) 를 유도하는 말레산류 또는 무수 말레산은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0128] 구조 단위 (c)

[0129] 본 발명에 있어서의 말레이미드-말레산 공중합체는, 상기 구조 단위 (a) 및 (b) 외에, 추가로 구조 단위 (c) 를 갖는 것이 바람직하다. 구조 단위 (c) 를 가짐으로써, 본 발명의 2 차 전지용 다공막에 있어서의 흡수성을 저감시킬 수 있기 때문에 2 차 전지의 사이클 특성이 향상된다.

[0130] 구조 단위 (c) 는 하기 일반식 (III) 으로 나타내는 탄화수소 골격을 갖는 구조 단위이다.

[0131] [화학식 9]



[0132]

[0133] (여기서, Y 는 탄소수 2 ~ 12 의 탄화수소 골격이다)

[0134] 구조 단위 (c) 를 유도하는 화합물의 구체예로는, 탄화수소 화합물로서, 에틸렌, 1-부텐, 이소부텐, 1-헥센, 4-메틸-1-펜텐, 1-헵텐, 1-옥텐, 디이소부틸렌, 1-노넨, 1-데센, 1-도데센 등의 올레핀계 탄화수소 ; 스티렌, α -메틸스티렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이상과 같은 구조 단위 (c) 를 유도하는 화합물은 1 종 또는 2 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[0135] 말레이미드-말레산 공중합체

[0136] 본 발명에 있어서의 말레이미드-말레산 공중합체는 상기 구조 단위 (a) 를 바람직하게는 5 ~ 75 몰%, 보다 바람직하게는 10 ~ 60 몰%, 특히 바람직하게는 15 ~ 45 몰% 포함한다. 말레이미드-말레산 공중합체에 있어서의 구조 단위 (a) 의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 내열 수축성이 더욱 우수한 2 차 전지용 다공막을 얻을 수 있다. 또한, 비도전성 입자와의 결합성이 향상된다. 나아가 또한, 후술하는 2 차 전지에 있어서 사용하는 전해액에 대한 수용성 고분자의 팽윤성이 저해되기 때문에, 사이클 특성이 우수한 2 차 전지를 얻을 수 있다.

[0137] 또한, 말레이미드-말레산 공중합체는 상기 구조 단위 (b) 를 바람직하게는 5 ~ 75 몰%, 보다 바람직하게는 10 ~ 60 몰%, 특히 바람직하게는 15 ~ 45 몰% 포함한다. 말레이미드-말레산 공중합체에 있어서의 구조 단위 (b) 의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 내열 수축성이 더욱 우수한 2 차 전지용 다공막을 얻을 수 있다.

또한, 보다 저흡수성의 다공막을 형성할 수 있기 때문에, 잔류 수분에서 기인하는 전해액의 분해에 의한 2 차 전지의 팽창이 억제되고, 사이클 특성이 우수한 2 차 전지를 얻을 수 있다.

[0138] 또한, 말레이미드-말레산 공중합체는 상기 구조 단위 (c) 를 바람직하게는 20 ~ 90 몰%, 보다 바람직하게는 30 ~ 75 몰%, 특히 바람직하게는 40 ~ 60 몰% 포함한다. 말레이미드-말레산 공중합체에 있어서의 구조 단위 (c) 의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 말레이미드-말레산 공중합체의 내열성이 더욱 향상되고, 본 발명의 2 차 전지용 세퍼레이터는 우수한 내열 수축성을 나타낸다. 또한, 본 발명의 2 차 전지용 다공막의 흡수성이 더욱 저감되고, 2 차 전지의 사이클 특성이 향상된다.

[0139] 말레이미드-말레산 공중합체는, 본 발명의 효과의 발현이 저해되지 않는 한, 상기 구조 단위 (a) ~ (c) 외에, 그들의 구조 단위를 구성하는 단량체와 공중합 가능한 임의의 단량체의 구조 단위를 포함하고 있어도 된다.

[0140] 말레이미드-말레산 공중합체는, 상기 구조 단위 (a), 상기 구조 단위 (b) 및 상기 구조 단위 (c) 의 각각의 함

유 비율이 상기 서술한 적합 범위 내에 있고, 또한 당해 함유 비율을 합해서 100 몰% 가 되도록 구성하는 것이 바람직하다.

[0141] 본 발명에 있어서의 말레이미드-말레산 공중합체는 전개액을 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 로 하는 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (GPC) 에 의해 측정된 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이 바람직하게는 50000 ~ 100000 이다.

[0142] 본 발명에 있어서의 말레이미드-말레산 공중합체의 제조 방법으로는, 예를 들어, 상기 일반식 (I-1) 로 나타내는 말레이미드류와, 상기 일반식 (II-1) 로 나타내는 말레산류 또는 (II-2) 로 나타내는 무수 말레산을 중합하는 방법 (제법 A) 이나, 일반식 (II-1) 로 나타내는 말레산류 또는 (II-2) 로 나타내는 무수 말레산을 중합한 후에, 그 말레산류 또는 무수 말레산의 구조 단위의 일부를, 암모니아 또는 일반식 (I-1) 에 있어서의 치환기 R^2 를 갖는 화합물로 말레이믹산화하고, 추가로 그 일부를 고리화 탈수 (이미드화) 하는 방법 (제법 B) 을 들 수 있다.

[0143] 제법 A 에 있어서의 중합법으로는, 공지된 중합법을 채용할 수 있지만, 균일계에서의 중합이 바람직하기 때문에, 용액 중합법이 바람직하다. 용액 중합법에 사용되는 용매로는, 메탄올, 이소프로필알코올, 이소부틸알코올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥산, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 락트산에틸, 테트라하이드로푸란, 디옥산, 부틸셀로솔브, 디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드, 벤젠, 에틸벤젠, 톨루엔, 자일렌, 시클로헥산, 에틸시클로헥산, 아세토니트릴 등을 들 수 있다. 이들 용매는 1 종 단독이어도 되고 2 종 이상 조합해도 사용할 수 있다. 또한, 이들 용매는 미리 탈수해 두어도 된다.

[0144] 또한, 용매의 사용량은 상기 말레이미드류, 및 상기 말레산류 또는 무수 말레산을 합하여 100 질량부에 대하여 600 질량부 이하, 바람직하게는 400 질량부 이하이다. 600 질량부를 초과하면 얻어지는 공중합체의 분자량이 작아지는 경우가 있어 바람직하지 않다. 또한, 하한은 용액을 형성할 수 있으면 특별히 제한되지 않는다.

[0145] 상기 중합 원료를 반응 용기에 주입하여 중합을 실시하는데, 중합에 있어서는 미리 진공 탈기 또는 질소 치환 등에 의해, 반응계 외로 용존 산소를 제외해 두는 것이 바람직하다. 또한, 효율적으로 반응을 진행시킨다는 점에서, 중합 온도는 -50 ~ 200 °C, 중합 시간은 1 ~ 100 시간의 범위가 바람직하다. 중합 제어의 용이함과 생산성으로부터, 중합 온도는 50 ~ 150 °C, 중합 시간은 1 ~ 50 시간의 범위가 보다 바람직하다.

[0146] 제법 B 에 있어서의 일반식 (I-1) 에 있어서의 치환기 R^2 를 갖는 화합물로는, 아미노페놀, 노르말부틸아민 등의 치환기 R^2 를 갖는 제 1 급 아민을 들 수 있다.

[0147] 제법 B 의 구체예로는, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀을 디메틸포름알데하이드 등의 유기 용매 중, 통상적으로, 40 ~ 150 °C, 바람직하게는 50 ~ 100 °C 의 반응 온도에서 1 ~ 20 시간 반응시켜, 무수 말레산 성분의 일부를 N-(하이드록시페닐)말레이믹산 성분으로 변화시킨 후, 추가로 고리화 탈수로 생성된 물을 제거하기 위한 톨루엔, 자일렌 등의 공비 용매를 첨가하고, 통상적으로, 80 ~ 200 °C, 바람직하게는 100 ~ 150 °C 의 반응 온도에서 1 ~ 20 시간 고리화 탈수 반응시켜, 말레이미드-말레산 공중합체 1 을 얻는 방법을 들 수 있다 (제법 (B-1)).

[0148] 또한, 제법 B 의 다른 구체예로서, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀을 디메틸포름알데하이드 등의 유기 용매 중, 통상적으로, 40 ~ 150 °C, 바람직하게는 50 ~ 100 °C 의 반응 온도에서 1 ~ 20 시간 반응시키고, 이어서 톨루엔, 자일렌 등의 공비 용매를 첨가하여, 통상적으로, 80 ~ 200 °C, 바람직하게는 100 ~ 150 °C 의 반응 온도에서 1 ~ 20 시간 반응시켜, 무수 말레산 성분의 일부를, N-(하이드록시페닐)말레이믹산을 거쳐 고리화 탈수 반응하여, 말레이미드-말레산 공중합체 2 를 얻는 방법을 들 수 있다 (제법 (B-2)).

[0149] 추가로 또한 제법 B 의 다른 구체예로서, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀을 디메틸포름알데하이드 등의 유기 용매 중, 톨루엔, 자일렌 등의 공비 용매의 존재하, 통상적으로, 80 ~ 200 °C, 바람직하게는 100 ~ 150 °C 의 반응 온도에서 1 ~ 20 시간 반응시켜 무수 말레산 성분의 일부를, N-(하이드록시페닐)말레이믹산을 거쳐 고리화 탈수 반응하여, 말레이미드-말레산 공중합체 3 을 얻는 방법을 들 수 있다 (제법 (B-3)).

[0150] 또한, 상기 제법 (B-1) ~ (B-3) 의 어느 방법에 있어서도, 고리화 탈수 반응시, 공비 용매를 사용하지 않고, 통상적으로, 100 ~ 200 °C 의 반응 온도에서 생성된 물을 제거할 수 있고, 또한 질소 가스의 유통에 의해 효과적으로 탈수 반응을 실시할 수 있다.

- [0151] 또한, 상기의 고리화 탈수 반응에 있어서 생성된 물을 제거하기 위해서 사용되는 공비 용매로는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다. 이들 공비 용매의 사용량은, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 중의 무수 말레산 성분과 아미노페놀이 반응하여 생성된 N-(하이드록시페닐)말레아믹산 성분 1 몰로부터 물 1 몰이 생성되기 때문에, 그 생성 물을 공비 제거하는 데에 충분한 양이면 된다.
- [0152] 본 발명에 있어서의 말레이미드-말레산 공중합체의 제법에 있어서, 상기 제법 (B-1) 및 (B-2) 의 경우와 같이, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀의 반응을 2 단계로 실시하는 경우, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀의 반응에 의해 N-(하이드록시페닐)말레아믹산의 공중합체를 생성하는 제 1 단계 반응의 반응 온도는, 통상적으로, 40 ~ 150 ℃ 의 범위, 특히 50 ~ 100 ℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 또한, N-(하이드록시페닐)말레아믹산의 공중합체를 고리화 탈수하는 제 2 단계 반응의 반응 온도, 및 제법 (B-3) 의 경우와 같이 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀의 반응을 탈수를 위한 공비 용매의 존재하에 1 단계로 실시하는 경우의 반응 온도는, 통상적으로, 각각, 80 ~ 200 ℃ 의 범위, 특히 100 ~ 150 ℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하다.
- [0153] 또한, 본 발명에 있어서의 상기 제법 (B-1) ~ (B-3) 에 있어서, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체와 아미노페놀의 반응 시간은 반응 온도, 아미노페놀의 사용량, 및 목적으로 하는 반응물 [이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 중의 무수 말레산 성분의 N-(하이드록시페닐)말레이미드에 대한 변성물] 등에 따라 상이하지만, 통상적으로, N-(하이드록시페닐)말레아믹산의 공중합체를 생성하는 제 1 단계의 반응에서는 1 ~ 20 시간, 그 공중합체를 고리화 탈수 반응하는 제 2 단계의 반응에서는 1 ~ 20 시간으로 하면 된다.
- [0154] 또한, 공비 용매의 존재하, 1 단으로 반응을 실시하는 경우의 반응 시간은, 통상적으로, 1 ~ 20 시간으로 하면 된다.
- [0155] 본 발명에 있어서의 상기 제법 (B-1) ~ (B-3) 에 있어서, 목적으로 하는 말레이미드-말레산 공중합체 1 ~ 3 의 말레이미드의 구성 단위 (구조 단위 (a)) 의 함유율의 컨트롤은 아미노페놀의 사용량, 반응 온도 및 반응 시간을 적절히 선택함으로써 용이하게 실시할 수 있다.
- [0156] 반응 종료 후, 반응 용액으로부터의 말레이미드-말레산 공중합체 1 ~ 3 의 회수는, 예를 들어, 물이나 에테르류 등의 불활성 용제를 이용하여 폴리머를 석출시킴으로써 용이하게 실시할 수 있다.
- [0157] 상기 서술한 바와 같이 하여 얻어지는 말레이미드-말레산 공중합체 1 ~ 3 은, 예를 들어, 당해 공중합체 중의 구조 단위 (b) 를, 가수 분해 또는 중화함으로써, 물에 가용으로 할 수 있다. 구체적으로는, (1) 말레이미드-말레산 공중합체 1 ~ 3 중의 무수 말레산 구조 단위를 고온 (80 ~ 100 ℃) 에서 가수 분해하는 방법이나, (2) 말레이미드-말레산 공중합체 1 ~ 3 중의 말레산 구조 단위를 중화제로 중화하는 방법을 들 수 있다. 또한, (1) 의 방법에 있어서는, 가수 분해시에 중화제를 첨가하는 것이 바람직하다. 또한, (2) 의 방법에 있어서, 중화제를 첨가할 때의 온도는 특별히 한정되지 않고, 실온이어도 상관없다.
- [0158] 중화제로는, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화바륨 등의 알칼리 토금속 수산화물, 수산화알루미늄 등의 장주기율표로 IIIA 속에 속하는 금속의 수산화물 등의 수산화물 ; 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 탄산마그네슘 등의 알칼리 토금속 탄산염 등의 탄산염 등이나 유기 아민이 예시된다. 유기 아민으로는, 에틸아민, 디에틸아민, 프로필아민 등의 알킬아민류 ; 모노메탄올아민, 모노에탄올아민, 모노프로판올아민 등의 알코올아민류 ; 암모니아수 등의 암모니아류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 물에 대한 가용화 효과가 높은, 나트륨염, 리튬염, 암모늄염이 바람직하다.
- [0159] 2 차 전지용 슬러리의 전체 고형분 100 질량% 중, 수용성 고분자의 함유 비율은 바람직하게는 3 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 5 ~ 15 질량% 이다. 수용성 고분자의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 다공막의 강도가 향상되고, 다공막의 공극 (수지 성분과 비도전성 입자 사이에 발생하는 부분적인 간극) 을 충분히 확보할 수 있다. 그 결과, 우수한 신뢰성과 사이클 특성을 갖는 2 차 전지를 얻을 수 있다.
- [0160] <임의의 성분>
- [0161] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에는, 상기 성분 외에, 바인더, 이소티아졸린계 화합물, 킬레이트 화합물, 피리딘온 화합물, 분산제, 레벨링제, 산화 방지제, 증점제, 소포제나, 전해액 분해 억제 등의 기능을 갖는 전해액 첨가제 등이 포함되어 있어도 된다. 이들은 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [0162] 바인더

- [0163] 본 발명에 사용하는 바인더는 친수성기를 갖는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 친수성기란, 물 또는 수성 용매 중에서 프로톤을 유리하는 관능기 및, 프로톤이 카티온으로 치환된 염을 말하며, 구체적으로는, 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 수산기 및 이들의 염 등을 들 수 있다.
- [0164] 바인더를 구성하는 중합체 중에 친수성기를 도입함으로써, 비도전성 입자 사이 및 비도전성 입자와 후술하는 기재 사이의 접착성이 향상되고, 다공막의 제조 공정에서 비도전성 입자의 탈리 (가루 떨어짐) 를 저감시킬 수 있다.
- [0165] 바인더는, 그 전체 구조 단위 중, 친수성기를 갖는 구조 단위를, 바람직하게는 0.2 ~ 10 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 8 질량%, 특히 바람직하게는 1 ~ 6 질량% 함유한다. 친수성기를 갖는 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 바인더의 접착력이나 안정성을 향상시킬 수 있다. 친수성기는 1 개의 구조 단위에 1 또는 복수 존재하고 있어도 된다.
- [0166] 바인더 중으로의 친수성기의 도입은 카르복실산기, 술폰산기, 인산기, 수산기 및 이들의 염 등을 포함하는 모노머를 중합하여 실시하는 것이 바람직하다.
- [0167] 카르복실산기를 갖는 모노머로는, 모노카르복실산 및 그 유도체나 디카르복실산, 및 이들의 유도체 등을 들 수 있다. 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다. 모노카르복실산 유도체로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산, α-아세톡시아크릴산, β-trans-아틸옥시아크릴산, α-클로로-β-E-메톡시아크릴산, β-디아미노아크릴산 등을 들 수 있다. 디카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다. 디카르복실산 유도체로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산 등 말레산메틸알릴, 말레산디페닐, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산에스테르를 들 수 있다. 또한, 가수 분해에 의해 카르복실기를 생성하는 산무수물도 사용할 수 있다. 디카르복실산의 산무수물로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0168] 술폰산기를 갖는 모노머로는, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 스티렌술폰산, (메트)아크릴산-2-술폰산에틸, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0169] 인산기를 갖는 모노머로는, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0170] 수산기를 갖는 모노머로는, (메트)알릴알코올, 3-부텐-1-올, 5-헥센-1-올 등의 에틸렌성 불포화 알코올 ; 아크릴산-2-하이드록시에틸, 아크릴산-2-하이드록시프로필, 메타크릴산-2-하이드록시에틸, 메타크릴산-2-하이드록시프로필, 말레산디-2-하이드록시에틸, 말레산디-4-하이드록시부틸, 이타콘산디-2-하이드록시프로필 등의 에틸렌성 불포화 카르복실산의 알칸올에스테르류 ; 일반식 $\text{CH}_2=\text{CR}'-\text{COO}-(\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O})_m-\text{H}$ (m 은 2 내지 9 의 정수, n 은 2 내지 4 의 정수, R' 는 수소 또는 메틸기를 나타낸다) 로 나타내는 폴리알킬렌글리콜과 (메트)아크릴산의 에스테르류 ; 2-하이드록시에틸-2'-(메트)아크릴로일옥시프탈레이트, 2-하이드록시에틸-2'-(메트)아크릴로일옥시숙시네이트 등의 디카르복실산의 디하이드록시에스테르의 모노(메트)아크릴산에스테르류 ; 2-하이드록시에틸비닐에테르, 2-하이드록시프로필비닐에테르 등의 비닐에테르류 ; (메트)알릴-2-하이드록시에틸에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-3-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-4-하이드록시부틸에테르, (메트)알릴-6-하이드록시헥실에테르 등의 알킬렌글리콜의 모노(메트)알릴에테르류 ; 디에틸렌글리콜모노(메트)알릴에테르, 디프로필렌글리콜모노(메트)알릴에테르 등의 폴리옥시알킬렌글리콜(메트)모노알릴에테르류 ; 글리세린모노(메트)알릴에테르, (메트)알릴-2-클로로-3-하이드록시프로필에테르, (메트)알릴-2-하이드록시-3-클로로프로필에테르 등의, (폴리)알킬렌글리콜의 할로젠 및 하이드록시 치환체의 모노(메트)알릴에테르 ; 유계놀, 이소유계놀 등의 다가 페놀의 모노(메트)알릴에테르 및 그 할로젠 치환체 ; (메트)알릴-2-하이드록시에틸티오에테르, (메트)알릴-2-하이드록시프로필티오에테르 등의 알킬렌글리콜의 (메트)알릴티오에테르류 등을 들 수 있다.
- [0171] 이들 중에서도, 후술하는 전극 활물질층 또는 유기 세퍼레이터에 대한 밀착성이 우수한 점에서 친수성기는 카르복실산기 또는 술폰산기인 것이 바람직하고, 특히 전극 활물질로부터 용출되는 경우가 있는 천이 금속 이온을 효율적으로 포착한다는 이유에서, 카르복실산기인 것이 특히 바람직하다. 따라서, 친수성기를 갖는 모노머로는, 상기 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산 등의 카르복실산기를 갖는 탄소수 5 이하의 모노카르복실산이나, 말레산, 이타콘산 등의 카르복실산기를 2 개 갖는 탄소수 5 이하의 디카르복실산이 바람직하다. 나아가, 제

작한 2 차 전지용 슬러리의 보존 안정성이 높다는 관점에서, 아크릴산이나 메타크릴산이 특히 바람직하다.

[0172] 본 발명에 있어서, 바인더는 추가로 (메트)아크릴산에스테르 모노머의 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 바인더가 (메트)아크릴산에스테르 모노머의 구조 단위를 포함함으로써, 바인더가 2 차 전지의 전해액에 용출되지 않고 전해액에 대한 적당한 팽윤성을 나타내기 때문에, 리튬 이온의 전도성을 양호하게 유지할 수 있다. 그 결과, 2 차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0173] 바인더의 전체 구조 단위 중, (메트)아크릴산에스테르 모노머의 구조 단위의 함유 비율은 바람직하게는 50 ~ 98 질량%, 보다 바람직하게는 60 ~ 97.5 질량%, 특히 바람직하게는 65 ~ 95 질량% 이다. (메트)아크릴산에스테르 모노머의 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 폴리머의 운동성을 적당히 유지할 수 있고, 비도전성 입자의 분산 안정성 및 다공막의 유연성이 향상된다. 또한, 2 차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0174] (메트)아크릴산에스테르 모노머로는, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 옥틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르 ; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 옥틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르를 들 수 있다. 이들 중에서도, 전해액에 용출되지 않고 전해액에 대한 적당한 팽윤에 의한 리튬 이온의 전도성을 나타내는 점, 더하여 비도전성 입자의 분산에 있어서 폴리머에 의한 가교 응집을 발생시키기 어려운 점에서 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기의 탄소수가 2 ~ 13 인 에틸(메트)아크릴레이트, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트, 라우릴(메트)아크릴레이트가 바람직하고, 그 중에서도 비카르보닐성 산소 원자에 결합하는 알킬기의 탄소수가 4 ~ 10 인, n-부틸(메트)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트가 바람직하다.

[0175] 또한, 본 발명에 있어서, 바인더는 추가로 α , β -불포화 니트릴 모노머의 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 바인더가 α , β -불포화 니트릴 모노머의 구조 단위를 포함함으로써, 바인더의 강도가 향상된다.

[0176] 바인더의 전체 구조 단위 중, α , β -불포화 니트릴 모노머의 구조 단위의 함유 비율은 바람직하게는 1.0 ~ 50 질량%, 보다 바람직하게는 2.5 ~ 40 질량%, 특히 바람직하게는 5 ~ 35 질량% 이다. α , β -불포화 니트릴 모노머의 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 폴리머의 운동성을 적당히 유지할 수 있고, 비도전성 입자의 분산 안정성 및 다공막의 유연성이 향상된다. 또한, 2 차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0177] α , β -불포화 니트릴 모노머로는, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴을 들 수 있다.

[0178] 또한, 본 발명에 사용하는 바인더는, 상기 서술한 구조 단위 (즉, 친수성기를 갖는 구조 단위, (메트)아크릴산에스테르 모노머의 구조 단위 및 α , β -불포화 니트릴 모노머의 구조 단위) 이외에도, 이들과 공중합 가능한 다른 구조 단위를 포함하는 것이 바람직하다. 바인더의 전체 구조 단위 중, 다른 구조 단위의 함유 비율은 바람직하게는 0.1 ~ 10 질량%, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량% 이다. 다른 구조 단위의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 비도전성 입자의 분산성이 저하되지 않고, 균일하게 다공막을 형성하는 것이 가능해진다.

[0179] 다른 구조 단위를 구성하는 단량체 (다른 단량체) 로는, 스티렌, 클로로스티렌, 비닐톨루엔, t-부틸스티렌, 비닐벤조산, 비닐벤조산메틸, 비닐나프탈렌, 클로로메틸스티렌, α -메틸스티렌, 디비닐벤젠 등의 스티렌계 단량체 ; 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀류 ; 부타디엔, 이소프렌 등의 디엔계 단량체 ; 염화비닐, 염화비닐리덴 등의 할로젠 원자 함유 단량체 ; 아세트산비닐, 프로피온산비닐, 부티르산비닐 등의 비닐에스테르류 ; 메틸비닐에테르, 에틸비닐에테르, 부틸비닐에테르 등의 비닐에테르류 ; 메틸비닐케톤, 에틸비닐케톤, 부틸비닐케톤, 헥실비닐케톤, 이소프로페닐비닐케톤 등의 비닐케톤류 ; N-비닐피롤리돈, 비닐피리딘, 비닐이미다졸 등의 복소 고리 함유 비닐 화합물 ; 아크릴아미드 등의 아미드계 단량체 ; 비닐글리시딜에테르, 알릴글리시딜에테르, 부테닐글리시딜에테르, o-알릴페닐글리시딜에테르 등의 불포화 글리시딜에테르 ; 글리시딜아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트 등의 불포화 카르복실산의 글리시딜에스테르류 ; N-메틸올(메트)아크릴아미드 등의 메틸올기를 갖는 (메트)아크릴아미드류 ; 알릴아크릴레이트, 알릴메타크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 알릴기를 갖는 모노머류 등을 들 수 있다. 또한, 바인더는 다른 구조 단위를 1 종류만 포함하고 있어도 되고, 2 종류 이상을

입자의 비율로 조합하여 포함하고 있어도 된다.

- [0180] 본 발명에 사용하는 바인더는 분산매 (물 또는 수성 용매) 에 분산된 분산액 또는 용해된 용액 상태로 사용된다 (이하, 이들을 총칭하여 「바인더 분산액」 이라고 기재하는 경우가 있다). 본 발명에 있어서는, 환경 보호의 관점이 우수하고, 건조 속도가 빠르다는 관점에서 분산매로서 물을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 분산매로서 수성 용매를 사용하는 경우, N-메틸피롤리돈 (NMP) 등의 유기 용제가 사용된다.
- [0181] 본 발명에 사용하는 바인더는 입자상으로 분산되어 있는, 즉 비수용성인 것이 바람직하다. 바인더가 입자상으로 분산되어 있음으로써, 본 발명의 다공막과 후술하는 전극 활물질층이나 유기 세퍼레이터의 밀착성이 양호하다. 또한, 비수용성이라는 것은, 25 ℃ 에 있어서, 바인더 0.5 g 을 100 g 의 물에 용해시켰을 때에, 불용분이 90 질량% 이상인 것을 말한다.
- [0182] 바인더가 분산매에 입자상으로 분산되어 있는 경우에 있어서, 입자상으로 분산되어 있는 바인더의 평균 입자직경 (분산 입자직경) 은 50 ~ 1000 nm 가 바람직하고, 70 ~ 800 nm 가 더욱 바람직하고, 가장 바람직하게는 100 ~ 600 nm 이다. 바인더의 평균 입자직경이 상기 범위이면 얻어지는 2 차 전지용 다공막의 강도 및 유연성이 양호해진다. 바인더의 평균 입자직경은 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치에 의해 측정 가능하다.
- [0183] 바인더가 분산매에 입자상으로 분산되어 있는 경우에 있어서, 분산액의 고형분 농도는 통상적으로 15 ~ 70 질량% 이고, 20 ~ 65 질량% 가 바람직하고, 30 ~ 60 질량% 가 더욱 바람직하다. 고형분 농도가 상기 범위이면, 2 차 전지용 슬러리를 제조할 때에 있어서의 작업성이 양호하다.
- [0184] 본 발명에 사용하는 바인더의 유리 전이 온도 (Tg) 는 바람직하게는 -50 ~ 25 ℃ , 보다 바람직하게는 -45 ~ 15 ℃ , 특히 바람직하게는 -40 ~ 5 ℃ 이다. 바인더의 Tg 가 상기 범위에 있음으로써, 본 발명의 다공막이 우수한 강도와 유연성을 갖기 때문에 그 다공막을 사용한 2 차 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 또한, 바인더의 유리 전이 온도는 다양한 모노머를 조합함으로써 적절히 조제 가능하다.
- [0185] 본 발명에 사용하는 바인더인 중합체의 제조 방법은 특별히 한정은 되지 않고, 용액 중합법, 현탁 중합법, 피상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법도 사용할 수 있다. 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등 어느 반응도 사용할 수 있다. 중합에 사용하는 중합 개시제로는, 예를 들어 과산화라우로일, 디이소프로필퍼옥시디카보네이트, 디-2-에틸헥실퍼옥시디카보네이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물, α, α'-아조비스이소부티로니트릴 등의 아조 화합물, 또는 과황산암모늄, 과황산칼륨 등을 들 수 있다.
- [0186] 본 발명에 사용하는 바인더는, 바인더의 제조 공정에 있어서, 바인더 분산액에 포함되는 입자상의 금속을 제거하는 입자상 금속 제거 공정을 거쳐 얻어진 것임이 바람직하다. 바인더에 포함되는 입자상 금속 성분의 함량이 10 ppm 이하임으로써, 2 차 전지용 슬러리 중의 폴리머 사이의 시간 경과에서의 금속 이온 가교를 방지하고, 점도 상승을 방지할 수 있다. 또한 2 차 전지의 내부 단락이나 충전시의 용해·석출에 의한 자기 방전 증대의 염려가 적고, 전지의 사이클 특성이나 안전성이 향상된다.
- [0187] 상기 입자상 금속 제거 공정에 있어서의 바인더 분산액으로부터 입자상의 금속 성분을 제거하는 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 여과 필터에 의한 여과에 의해 제거하는 방법, 진동 체에 의해 제거하는 방법, 원심 분리에 의해 제거하는 방법, 자력에 의해 제거하는 방법 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 제거 대상이 금속 성분이기 때문에 자력에 의해 제거하는 방법이 바람직하다. 자력에 의해 제거하는 방법으로는, 금속 성분을 제거할 수 있는 방법이면 특별히 한정은 되지 않지만, 생산성 및 제거 효율을 고려하면, 바람직하게는 바인더의 제조 라인 중에 자기 필터를 배치함으로써 실시된다.
- [0188] 본 발명에 사용하는 바인더의 제조 공정에 있어서, 상기의 중합법에 사용되는 분산제는 통상적인 합성에서 사용되는 것이면 되고, 구체예로는, 도데실벤젠술포산나트륨, 도데실페닐에테르술포산나트륨 등의 벤젠술포산염 ; 라우릴황산나트륨, 테트라도데실황산나트륨 등의 알킬황산염 ; 디옥틸술포속신산나트륨, 디헥실술포속신산나트륨 등의 술포속신산염 ; 라우르산나트륨 등의 지방산염 ; 폴리옥시에틸렌라우릴에테르술포이트나트륨염, 폴리옥시에틸렌도닐페닐에테르술포이트나트륨염 등의 에톡시술포이트염 ; 알칸술포산염 ; 알킬에테르인산에스테르나트륨염 ; 폴리옥시에틸렌도닐페닐에테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄라우릴에스테르, 폴리옥시에틸렌-폴리옥시프로필렌 블록 공중합체 등의 비이온성 유화제 ; 젤라틴, 무수 말레산-스티렌 공중합체, 폴리비닐피롤리돈, 폴리아크릴산나트륨, 중합도 700 이상 또한 비누화도 75 % 이상의 폴리비닐알코올 등의 수용성 고분자 등이 예시되고, 이들은 단독이어도 되고 2 종류 이상을 병용해도 된다. 이들 중에서도 바람직하게는, 도데실벤젠술포산나트륨, 도데실페닐에테르술포산나트륨 등의 벤젠술포산염 ; 라우릴황산나트륨, 테트라도데실황산나트륨 등의 알킬

황산염이고, 더욱 바람직하게는, 내산화성이 우수하다는 점에서, 도데실벤젠술포산나트륨, 도데실페닐에테르술포산나트륨 등의 벤젠술포산염이다. 분산제의 첨가량은 임의로 설정할 수 있으며, 모노머 총량 100 질량% 중, 통상적으로 0.01 ~ 10 질량% 정도이다.

[0189] 본 발명에 사용하는 바인더가 분산매에 분산되어 있을 때의 pH 는 바람직하게는 5 ~ 13, 보다 바람직하게는 5 ~ 12, 가장 바람직하게는 10 ~ 12 이다. 바인더의 pH 가 상기 범위에 있음으로써, 바인더의 보존 안정성이 향상되고, 나아가, 기계적 안정성이 향상된다.

[0190] 바인더의 pH 를 조정하는 pH 조정제는 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 수산화칼슘, 수산화마그네슘, 수산화바륨 등의 알칼리 토금속 수산화물, 수산화알루미늄 등의 장주기율표로 IIIA 속 에 속하는 금속의 수산화물 등의 수산화물 ; 탄산나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염, 탄산마그네슘 등의 알칼리 토금속 탄산염 등의 탄산염이나 ; 유기 아민 등이 예시된다. 유기 아민으로는, 에틸아민, 디에틸아민, 프로필아민 등의 알킬아민류 ; 모노메탄올아민, 모노에탄올아민, 모노프로판올아민 등의 알코올아민류 ; 암모니아수 등의 암모니아류 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 결착성이나 조작성의 관점에서 알칼리 금속 수산화물이 바람직하고, 특히 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬이 바람직하다.

[0191] 2 차 전지용 슬러리의 전체 고형분 100 질량% 중, 바인더의 함유 비율은 바람직하게는 0.5 ~ 20 질량%, 보다 바람직하게는 0.5 ~ 10 질량%, 특히 바람직하게는 1 ~ 5 질량% 이다. 바인더의 함유 비율을 상기 범위로 함으로써, 본 발명의 다공막으로부터 상기 서술한 비도전성 입자가 탈리 (가루 떨어짐) 하는 것을 방지하고, 다공막의 유연성 및 그 다공막을 사용한 2 차 전지의 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0192] 이소티아졸린계 화합물

[0193] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에는, 이소티아졸린계 화합물이 포함되어 있어도 된다. 이소티아졸린계 화합물을 함유함으로써, 균류의 번식을 억제할 수 있기 때문에, 다공막을 형성하기 위한 2 차 전지용 슬러리에 있어서의 이취의 발생이나 그 슬러리의 증점을 방지할 수 있어, 장기 보존 안정성이 우수하다.

[0194] 킬레이트 화합물

[0195] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에는, 킬레이트 화합물이 포함되어 있어도 된다. 킬레이트 화합물을 첨가함으로써, 그 슬러리에 의해 형성되는 다공막을 사용한 2 차 전지의 충방전시에 전해액 중에 용출되는 천이 금속 이온을 포착할 수 있기 때문에, 천이 금속 이온에서 기인한 2 차 전지의 사이클 특성과 안전성의 저하를 방지할 수 있다.

[0196] 피리티온 화합물

[0197] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에는, 피리티온 화합물이 포함되어 있어도 된다. 피리티온 화합물은 알칼리성에서도 안정적이기 때문에, 이소티아졸린계 화합물과 병용 사용함으로써, 알칼리성 조건하에 있어에서도, 방부 성능 효과를 연장할 수 있고, 상승 효과에 의해 높은 항균 효과를 얻을 수 있다.

[0198] 분산제

[0199] 분산제로는 아니온성 화합물, 카티온성 화합물, 비이온성 화합물, 고분자 화합물이 예시된다. 분산제는 사용하는 비도전성 입자에 따라 선택된다. 분산제를 첨가함으로써, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리의 도포성이 양호하여, 균일한 다공막을 얻을 수 있다.

[0200] 레벨링제

[0201] 레벨링제로는 알킬계 계면 활성제, 실리콘계 계면 활성제, 불소계 계면 활성제, 금속계 계면 활성제 등의 계면 활성제를 들 수 있다. 계면 활성제를 첨가함으로써, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리를 후술하는 기재에 도포할 때에 발생하는 크레이터링을 방지하여, 다공막의 평활성을 향상시킬 수 있다.

[0202] 산화 방지제

[0203] 산화 방지제로는 페놀 화합물, 하이드로퀴논 화합물, 유기 인 화합물, 황 화합물, 페닐렌디아민 화합물, 폴리머형 페놀 화합물 등을 들 수 있다. 폴리머형 페놀 화합물은 분자 내에 페놀 구조를 갖는 중합체로, 중량 평균 분자량이 200 ~ 1000, 바람직하게는 600 ~ 700 의 폴리머형 페놀 화합물이 바람직하게 사용된다. 산화 방지제를 첨가함으로써, 전지의 사이클 수명이 우수하다.

[0204] 중점제

- [0205] 증점제로는, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스 등의 셀룰로오스계 폴리머 및 이들의 암모늄염 그리고 알칼리 금속염 ; (변성) 폴리(메트)아크릴산 및 이들의 암모늄염 그리고 알칼리 금속염 ; (변성) 폴리비닐알코올, 아크릴산 또는 아크릴산염과 비닐알코올의 공중합체, 무수 말레산 또는 말레산 혹은 푸마르산과 비닐알코올의 공중합체 등의 폴리비닐알코올류 ; 폴리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 변성 폴리아크릴산, 산화 스타치, 인산 스타치, 카세인, 각종 변성 전분 등을 들 수 있다. 증점제를 첨가함으로써, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리의 도포성이나, 본 발명의 다공막과 후술하는 전극 활물 질층이나 유기 선편레이터의 밀착성이 양호하다. 본 명세서에 있어서, 「(변성) 폴리」는 「미변성 폴리」 또는 「변성 폴리」를 의미하고, 「(메트)아크릴」은 「아크릴」 또는 「메타크릴」을 의미한다.
- [0206] 소포제
- [0207] 소포제로는, 금속 비누류, 폴리실록산류, 폴리에테르류, 고급 알코올류, 퍼플루오로알킬류 등이 사용된다. 소포제를 첨가함으로써, 바인더의 소포 공정을 단축할 수 있다.
- [0208] 전해액 첨가제
- [0209] 전해액 첨가제는 후술하는 전극용 슬러리 중 및 전해액 중에 사용되는 비닐렌카보네이트 등을 사용할 수 있다. 전해액 첨가제를 첨가함으로써, 전지의 사이클 수명이 우수하다.
- [0210] 그 외
- [0211] 그 외에는, 폼드 실리카나 폼드 알루미늄 등의 나노 미립자를 들 수 있다. 상기 나노 미립자를 혼합함으로써 2 차 전지용 슬러리의 틱소성을 컨트롤할 수 있고, 또한 그것에 의해 얻어지는 다공막의 레벨링성을 향상시킬 수 있다.
- [0212] 임의로 사용되는 상기 성분 (이소티아졸린계 화합물, 킬레이트 화합물, 피리티온 화합물, 분산제, 레벨링제, 산화 방지제, 증점제, 소포제나 전해액 첨가제 등)은 전지 특성에 영향을 미치지 않는 범위에서 2 차 전지용 슬러리에 첨가되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 성분은 상기 바인더에 첨가하여 사용할 수도 있다. 2 차 전지용 슬러리의 전체 고형분 100 질량% 중, 상기 성분은 바람직하게는 각각 10 질량% 이하 포함되고, 상기 성분의 합계 함유량은 바람직하게는 40 질량% 이하, 보다 바람직하게는 20 질량% 이하이다. 단, 비도전성 입자, 수용성 고분자, 및 임의의 성분의 합계가 100 질량%에 미치지 않는 경우에는, 임의 성분으로서의 바인더의 함유 비율을 적절히 증량해도 된다.
- [0213] (2 차 전지용 슬러리의 제조 방법)
- [0214] 본 발명의 다공막은 비도전성 입자와, 수용성 고분자와, 필요에 따라 첨가되는 임의의 성분과, 적당한 분산매를 포함하여 이루어지는 2 차 전지용 슬러리를, 후술하는 소정의 기재 상에 도포·건조시켜 얻어진다.
- [0215] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리는 다공막을 형성하기 위한 슬러리로, 고형분으로서 상기의 비도전성 입자와, 수용성 고분자와, 필요에 따라 첨가되는 임의의 성분을, 후술하는 분산매에 균일하게 분산시킨 것이다. 분산매로는, 고형분 (비도전성 입자, 수용성 고분자 및 임의의 성분)을 균일하게 분산시킬 수 있는 것이면 특별히 제한되지 않는다.
- [0216] 2 차 전지용 슬러리에 사용하는 분산매로는, 물 및 유기 용매 모두 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 시클로펜탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류 ; 톨루엔, 자일렌, 에틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류 ; 아세톤, 에틸메틸케톤, 디이소프로필케톤, 시클로헥사논, 메틸시클로헥산, 에틸시클로헥산 등의 케톤류 ; 메틸렌클로라이드, 클로로포름, 사염화탄소 등 염소계 지방족 탄화수소 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르류 ; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 아실로니트릴류 ; 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르류 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류 ; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류를 들 수 있다.
- [0217] 이들 분산매는 단독으로 사용해도 되고, 이들을 2 종 이상 혼합하여 혼합 용매로서 사용해도 된다. 이들 중에서도 특히, 비도전성 입자의 분산성이 우수하고, 비점이 낮고 휘발성이 높은 분산매가 단시간에 또한 저온에서 제거할 수 있기 때문에 바람직하다. 구체적으로는, 아세톤, 톨루엔, 시클로헥사논, 시클로펜탄, 테트라하이드로푸란, 시클로헥산, 자일렌, 물, 혹은 N-메틸피롤리돈, 또는 이들의 혼합 용매가 바람직하고, 특히 물이 바람직하다.
- [0218] 2 차 전지용 슬러리의 고형분 농도는 그 슬러리의 도포, 침지가 가능한 정도이고 또한, 유동성을 갖는 점도가

되는 한 특별히 한정은 되지 않지만, 일반적으로는 10 ~ 60 질량% 정도이다.

- [0219] 고형분 이외의 성분은 건조 공정에 의해 휘발하는 성분으로, 상기 분산매에 더하여, 예를 들어, 비도전성 입자 및 수용성 고분자의 조제 및 첨가에 있어서, 이들을 용해 또는 분산시켰던 매질도 포함한다.
- [0220] 본 발명의 2 차 전지용 슬러리는 포함되는 분산매를 건조 제거하여 본 발명의 다공막을 형성하기 위한 것이기 때문에, 다공막 중의, 비도전성 입자 및 수용성 고분자의 함유 비율은, 당연히, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리의 고형분 전체량과 같이 된다. 즉, 다공막에 있어서의 비도전성 입자의 함유 비율은 바람직하게는 60 ~ 99 질량% 이고, 수용성 고분자의 함유 비율은 바람직하게는 3 ~ 20 질량% 이다.
- [0221] 2 차 전지용 슬러리는, 전체 고형분 중, 상기 비도전성 입자, 상기 수용성 고분자 및 상기 임의의 성분 각각의 함유 비율이 상기 서술한 바람직한 범위 내에 있고, 또한 당해 함유 비율을 합하여 100 질량% 가 되도록 구성하는 것이 바람직하다.
- [0222] 2 차 전지용 슬러리의 제조 방법은 특별히 한정은 되지 않고, 상기의 비도전성 입자, 수용성 고분자, 분산매 및 필요에 따라 첨가되는 임의의 성분을 혼합하여 얻어진다.
- [0223] 본 발명에 있어서는 상기 성분을 사용함으로써 혼합 방법이나 혼합 순서에 관계없이, 비도전성 입자가 고도로 분산된 2 차 전지용 슬러리를 얻을 수 있다. 혼합 장치는 상기 성분을 균일하게 혼합할 수 있는 장치이면 특별히 한정되지 않고, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 너케기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플라네타리 믹서 등을 사용할 수 있지만, 그 중에서도 높은 분산 세어를 가할 수 있는, 비즈 밀, 롤 밀, 필 믹스 등의 고분산 장치를 사용하는 것이 특히 바람직하다.
- [0224] 2 차 전지용 슬러리의 점도는, 균일 도포성, 슬러리 시간 경과적 안정성의 관점에서, 바람직하게는 10 ~ 10,000 mPa·s, 더욱 바람직하게는 20 ~ 500 mPa·s 이다. 상기 점도는 B 형 점도계를 이용하여 25 ℃, 회전수 60 rpm 으로 측정했을 때의 값이다.
- [0225] [2 차 전지용 다공막]
- [0226] 본 발명의 다공막은 상기 서술한 2 차 전지용 슬러리를 막상으로 형성, 건조시켜 이루어진다. 다공막은 유기 세퍼레이터 (본 발명의 2 차 전지용 다공막을 제외한다. 본 명세서 중에 있어서 동일) 나 전극에 적층하여 사용하거나, 유기 세퍼레이터 대신으로서 사용한다. 본 발명의 다공막은 비도전성 입자와 수용성 고분자 등의 성분 사이에 공극을 가짐으로써 적당한 다공성을 갖는다.
- [0227] 본 발명의 다공막을 제조하는 방법으로는, (I) 상기의 비도전성 입자, 수용성 고분자, 상기 임의의 성분 및 분산매를 포함하는 2 차 전지용 슬러리를 소정의 기재 (정극, 부극 또는 유기 세퍼레이터) 상에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법 ; (II) 상기의 2 차 전지용 슬러리에 기재 (정극, 부극 또는 유기 세퍼레이터) 를 침지 후, 이것을 건조시키는 방법 ; (III) 상기의 2 차 전지용 슬러리를, 박리 필름 상에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법을 들 수 있다. (III) 방법에서는, 얻어진 다공막을 소정의 기재 (정극, 부극 또는 유기 세퍼레이터) 상에 전사한다. 이 중에서도, (I) 2 차 전지용 슬러리를 기재 (정극, 부극 또는 유기 세퍼레이터) 에 도포하고, 이어서 건조시키는 방법이 다공막의 막두께를 제어하기 쉬운 점에서 가장 바람직하다.
- [0228] 본 발명의 다공막은 전술한 (I) ~ (III) 의 방법으로 제조되는데, 그 상세한 제조 방법을 이하에 설명한다.
- [0229] (I) 의 방법에서는, 2 차 전지용 슬러리를, 소정의 기재 (정극, 부극 또는 유기 세퍼레이터) 상에 도포하고, 건조시킴으로써 본 발명의 다공막은 제조된다.
- [0230] 그 슬러리를 기재 상에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 스텔법 등의 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 균일한 다공막이 얻어지는 점에서 그라비아법이 바람직하다.
- [0231] 건조 방법으로는 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원) 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 온도는 사용하는 용매의 종류에 따라 바꿀 수 있다. 용매를 완전하게 제거하기 위해서, 예를 들어, N-메틸피롤리돈 등의 휘발성이 낮은 용매를 사용하는 경우에는 송풍식의 건조기로 120 ℃ 이상의 고온에서 건조시키는 것이 바람직하다. 반대로 휘발성이 높은 용매를 사용하는 경우에는 100 ℃ 이하의 저온에 있어서 건조시킬 수도 있다. 다공막을 후술하는 유기 세퍼레이터 상에 형성할 때에는, 유기 세퍼레이터의 수축을 일으키지 않고 건조시킬 필요가 있기 때문에, 100 ℃ 이하의 저온에서의 건조가 바람직하다.

- [0232] (II)의 방법에서는, 2차 전지용 슬러리에 기재(정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터)를 침지시키고, 건조시킴으로써 본 발명의 다공막은 제조된다. 그 슬러리에 기재를 침지시키는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 딥 코터 등으로 딥 코팅함으로써 침지시킬 수 있다.
- [0233] 건조 방법으로는, 상기 서술한 (I)의 방법에서의 건조 방법과 동일한 방법을 들 수 있다.
- [0234] (III)의 방법에서는, 2차 전지용 슬러리를 박리 필름 상에 도포하고, 이어서 건조시켜, 박리 필름 상에 다공막을 제조한다. 얻어진 다공막은 기재(정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터)상에 전사하여 사용한다.
- [0235] 도포 방법으로는, 상기 서술한 (I)의 방법에서의 도포 방법과 동일한 방법을 들 수 있다. 전사 방법은 특별히 한정되지 않는다.
- [0236] (I) ~ (III)의 방법으로 얻어진 다공막은, 이어서, 필요에 따라, 금형 프레스나 롤 프레스 등을 이용하여, 가압 처리에 의해 기재(정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터)와 다공막의 밀착성을 향상시킬 수도 있다. 단, 이 때, 과도하게 가압 처리를 실시하면, 다공막의 공극이 손상되는 경우가 있기 때문에, 압력 및 가압 시간을 적절히 제어한다.
- [0237] 다공막의 막두께는 특별히 한정되는 되지 않고, 다공막의 용도 혹은 적용 분야에 따라 적절히 설정되지만, 지나치게 얇으면 균일한 막을 형성할 수 없고, 반대로 지나치게 두꺼우면 전지 내에서의 체적(중량)당 용량(capacity)이 줄어드는 점에서, 0.5 ~ 50 μm 가 바람직하고, 0.5 ~ 10 μm 가 보다 바람직하다.
- [0238] 본 발명의 다공막은 기재(정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터)의 표면에 적층되고, 후술하는 전극 활물질층의 보호막 혹은 설퍼레이터의 일부로서 특히 바람직하게 사용된다. 본 발명의 다공막은 2차 전지의 정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터의 어느 표면에 적층되어도 되고, 정극, 부극 및 유기 설퍼레이터 모두에 적층되어도 된다.
- [0239] [2차 전지]
- [0240] 본 발명의 2차 전지는 정극, 부극, 유기 설퍼레이터 및 전해액을 포함하고, 정극, 부극 및 유기 설퍼레이터의 어느 것에, 상기 서술한 다공막이 적층되어 이루어진다.
- [0241] 본 발명의 2차 전지로는, 리튬 이온 2차 전지나 니켈 수소 2차 전지 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 안전성 향상이 가장 요구되고 있으며 다공막 도입 효과가 가장 높은 점, 더하여 사이클 특성 향상을 과제로서 들 수 있는 점에서 리튬 이온 2차 전지가 바람직하기 때문에, 이하, 리튬 이온 2차 전지에 사용하는 경우에 대하여 설명한다.
- [0242] (정극 및 부극)
- [0243] 정극 및 부극은, 일반적으로, 전극 활물질을 필수 성분으로서 포함하는 전극 활물질층이 집전체에 부착되어 이루어진다.
- [0244] 본 발명의 2차 전지에 사용되는 정극 또는 부극에는, 그 전극 활물질층 상에 본 발명의 2차 전지용 다공막을 적층하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 2차 전지에 사용되는 정극 또는 부극은 집전체, 전극 활물질층, 및 다공막을 이 순서로 적층하여 이루어지고, 그 다공막이 본 발명의 2차 전지용 다공막인 본 발명의 2차 전지용 전극인 것이 바람직하다. 전극 활물질층은 전극 활물질 및 전극용 결합제를 포함하여 이루어진다.
- [0245] (전극 활물질)
- [0246] 리튬 이온 2차 전지용 전극에 사용되는 전극 활물질은 전해질 중에서 전위를 가함으로써 가역적으로 리튬 이온을 삽입 방출할 수 있는 것이면 되고, 무기 화합물도 유기 화합물도 사용할 수 있다.
- [0247] 리튬 이온 2차 전지 정극용의 전극 활물질(정극 활물질)은 무기 화합물로 이루어지는 것과 유기 화합물로 이루어지는 것으로 크게 구별된다. 무기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 천이 금속 산화물, 리튬과 천이 금속의 복합 산화물, 천이 금속 황화물 등을 들 수 있다. 상기 천이 금속으로는, Fe, Co, Ni, Mn 등이 사용된다. 정극 활물질에 사용되는 무기 화합물의 구체예로는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , LiFeVO_4 등의 리튬 함유 복합 금속 산화물; TiS_2 , TiS_3 , 비정질 MoS_2 등의 천이 금속 황화물; $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_3$, 비정질 $\text{V}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$, MoO_3 , V_2O_5 , V_6O_{13} 등의 천이 금속 산화물을 들 수 있다. 이들 화합물은 부분적으로 원소 치환된 것 이어도 된다. 유기 화합물로 이루어지는 정극 활물질로는, 예를 들어, 폴리아세틸렌, 폴리-p-페닐렌 등의 도전성 고분자를 사용할 수도 있다. 전기 전도성이 부족한, 철계 산화물은, 환원 소성시에 탄소원 물질을 존

재시킴으로써, 탄소 재료로 덮인 전극 활물질로서 사용해도 된다. 또한, 이들 화합물은 부분적으로 원소 치환된 것이어도 된다.

- [0248] 리튬 이온 2 차 전지용의 정극 활물질은 상기의 무기 화합물과 유기 화합물의 혼합물이어도 된다. 정극 활물질의 입자직경은 전지의 임의의 구성 요건과의 균형으로 적절히 선택되지만, 레이트 특성, 사이클 특성 등의 전지 특성의 향상의 관점에서, 50 % 체적 누적 직경이 통상적으로 0.1 ~ 50 μm , 바람직하게는 1 ~ 20 μm 이다. 50 % 체적 누적 직경이 이 범위이면, 충방전 용량이 큰 2 차 전지를 얻을 수 있고, 또한 전극용 슬러리 및 전극을 제조할 때의 취급이 용이하다. 50 % 체적 누적 직경은 레이저 회절로 입도 분포를 측정함으로써 구할 수 있다.
- [0249] 리튬 이온 2 차 전지 부극용의 전극 활물질 (부극 활물질) 로는, 예를 들어, 아모르퍼스 카본, 그래파이트, 천연 흑연, 메조카본마이크로비즈, 피치계 탄소 섬유 등의 탄소질 재료, 폴리아센 등의 도전성 고분자 화합물 등을 들 수 있다. 또한, 부극 활물질로는, 규소, 주석, 아연, 망간, 철, 니켈 등의 금속이나 이들의 합금, 상기 금속 또는 합금의 산화물이나 황산염이 사용된다. 더하여, 금속 리튬, Li-Al, Li-Bi-Cd, Li-Sn-Cd 등의 리튬 합금, 리튬 천이 금속 질화물, 실리콘 등을 사용할 수 있다. 부극 활물질은 기계적 개질법에 의해 표면에 도전성 부여재를 부착시킨 것도 사용할 수 있다. 부극 활물질의 입자직경은 전지의 다른 구성 요건과의 균형으로 적절히 선택되지만, 초기 효율, 레이트 특성, 사이클 특성 등의 전지 특성의 향상의 관점에서, 50 % 체적 누적 직경이 통상적으로 1 ~ 50 μm , 바람직하게는 15 ~ 30 μm 이다.
- [0250] (전극용 결합제)
- [0251] 본 발명에 있어서, 전극 활물질층은 전극 활물질 외에, 결합제 (이하, 「전극용 결합제」 라고 기재하는 경우가 있다) 를 포함한다. 전극용 결합제를 포함함으로써 전극 중의 전극 활물질층의 결합성이 향상되고, 전극의 권회시 등의 공정상에 있어서 가해지는 기계적인 힘에 대한 강도가 높아지고, 또한 전극 중의 전극 활물질층이 잘 탈리하지 않게 되는 점에서, 탈리물에 의한 단락 등의 위험성이 작아진다.
- [0252] 전극용 결합제로는 다양한 수지 성분을 사용할 수 있다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리불화비닐리덴 (PVDF), 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체 (FEP), 폴리아크릴산 유도체 등을 사용할 수 있다. 이들은 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 본 발명의 다공막에 필요에 따라 사용되는 바인더를 전극용 결합제로서 사용할 수도 있다.
- [0253] 추가로, 아래에 예시하는 연질 중합체도 전극용 결합제로서 사용할 수 있다.
- [0254] 폴리부틸아크릴레이트, 폴리부틸메타크릴레이트, 폴리하이드록시에틸메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 부틸아크릴레이트·스티렌 공중합체, 부틸아크릴레이트·아크릴로니트릴 공중합체, 부틸아크릴레이트·아크릴로니트릴·글리시딜메타크릴레이트 공중합체 등의, 아크릴산 또는 메타크릴산 유도체의 단독 중합체 또는 그것과 공중합 가능한 모노머의 공중합체인 아크릴계 연질 중합체 ;
- [0255] 폴리이소부틸렌, 이소부틸렌·이소프렌 고무, 이소부틸렌·스티렌 공중합체 등의 이소부틸렌계 연질 중합체 ;
- [0256] 폴리부타디엔, 폴리이소프렌, 부타디엔·스티렌 랜덤 공중합체, 이소프렌·스티렌 랜덤 공중합체, 아크릴로니트릴·부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴·부타디엔·스티렌 공중합체, 부타디엔·스티렌·블록 공중합체, 스티렌·부타디엔·스티렌·블록 공중합체, 이소프렌·스티렌·블록 공중합체, 스티렌·이소프렌·스티렌·블록 공중합체 등 디엔계 연질 중합체 ;
- [0257] 디메틸폴리실록산, 디페닐폴리실록산, 디하이드록시폴리실록산 등의 규소 함유 연질 중합체 ;
- [0258] 액상 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리-1-부텐, 에틸렌· α -올레핀 공중합체, 프로필렌· α -올레핀 공중합체, 에틸렌·프로필렌·디엔 공중합체 (EPDM), 에틸렌·프로필렌·스티렌 공중합체 등의 올레핀계 연질 중합체 ;
- [0259] 폴리비닐알코올, 폴리아세트산비닐, 폴리스테아르산비닐, 아세트산비닐·스티렌 공중합체 등 비닐계 연질 중합체 ;
- [0260] 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 에피클로르하이드린 고무 등의 에폭시계 연질 중합체 ;
- [0261] 불화비닐리덴계 고무, 사불화에틸렌-프로필렌 고무 등의 불소 함유 연질 중합체 ;
- [0262] 천연 고무, 폴리펩티드, 단백질, 폴리에스테르계 열가소성 엘라스토머, 염화비닐계 열가소성 엘라스토머, 폴리아미드계 열가소성 엘라스토머 등의 그 밖의 연질 중합체 등을 들 수 있다. 이들 연질 중합체는 가교 구조

를 가진 것이어도 되고, 또한, 변성에 의해 관능기를 도입한 것이어도 된다.

- [0263] 전극 활물질층에 있어서의 전극용 결합제의 양은, 전극 활물질 100 질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 5 질량부, 보다 바람직하게는 0.2 ~ 4 질량부, 특히 바람직하게는 0.5 ~ 3 질량부이다. 전극 활물질층에 있어서의 전극용 결합제량이 상기 범위임으로써, 전지 반응을 저해하지 않고, 전극으로부터 활물질이 탈리하는 것을 방지할 수 있다.
- [0264] 전극용 결합제는 전극을 제작하기 위해서 용액 혹은 분산액으로서 조제된다. 그 때의 점도는 통상적으로 1 ~ 300,000 mPa·s 의 범위, 바람직하게는 50 ~ 10,000 mPa·s 이다. 상기 점도는 B 형 점도계를 이용하여 25 ℃, 회전수 60 rpm 으로 측정했을 때의 값이다.
- [0265] (임의의 첨가제)
- [0266] 본 발명에 있어서, 전극 활물질층에는, 상기의 전극 활물질과 전극용 결합제 외에, 도전성 부여제나 보강제 등의 임의의 첨가제를 함유하고 있어도 된다. 도전성 부여제로는, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 카본 블랙, 그라파이트, 기상 성장 카본 섬유, 카본 나노 튜브 등의 도전성 카본을 사용할 수 있다. 또한, 흑연 등의 탄소 분말, 각종 금속의 파이버나 박 등을 사용할 수도 있다. 보강제로는, 각종 무기 및 유기물의 구상, 판상, 봉상 또는 섬유상의 필러를 사용할 수 있다. 도전성 부여제를 사용함으로써 전극 활물질끼리의 전기적 접촉을 향상시킬 수 있고, 리튬 이온 2 차 전지에 사용하는 경우에 방전 레이트 특성을 개선할 수 있다. 도전성 부여제나 보강제의 사용량은 전극 활물질 100 질량부에 대하여 통상적으로 0 ~ 20 질량부, 바람직하게는 1 ~ 10 질량부이다. 또한, 이소티아졸린계 화합물이나 킬레이트 화합물을 전극 활물질층 중에 포함해도 된다.
- [0267] (2 차 전지용 전극의 제조 방법)
- [0268] 본 발명의 2 차 전지용 전극은, 전극 활물질층이 층상으로 결합된 집전체의 전극 활물질층 표면에, 본 발명의 2 차 전지용 다공막을 적층함으로써 제조된다. 전극 활물질층은 전극 활물질, 전극용 결합제 및 용매를 포함하는 슬러리 (이하, 「전극용 슬러리」 라고 하는 경우가 있다) 를 집전체에 부착시켜 형성할 수 있다. 전극 활물질층 표면에 다공막을 적층하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 다공막의 제조 방법에서 설명한 (I) ~ (III) 의 방법을 들 수 있다.
- [0269] 용매로는, 전극용 결합제를 용해 또는 입자상으로 분산시키는 것이면 된다.
- [0270] 전극용 슬러리에 사용하는 용매로는, 물 및 유기 용매 모두 사용할 수 있다. 유기 용매로는, 시클로헥탄, 시클로헥산 등의 고리형 지방족 탄화수소류 ; 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 ; 에틸메틸케톤, 시클로헥산 등의 케톤류 ; 아세트산에틸, 아세트산부틸, γ -부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르류 ; 아세토니트릴, 프로피오니트릴 등의 아실로니트릴류 ; 테트라하이드로푸란, 에틸렌글리콜디에틸에테르 등의 에테르류 ; 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알코올류 ; N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류를 들 수 있다. 이들 용매는 단독 또는 2 종 이상을 혼합하여, 건조 속도나 환경상의 관점에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [0271] 전극용 슬러리에는, 추가로 증점제 등의 각종 기능을 발현하는 첨가제를 함유시킬 수 있다. 증점제로는, 전극용 슬러리에 사용하는 용매에 가용인 중합체가 사용된다. 구체적으로는, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리에서 예시한 증점제를 사용할 수 있다. 증점제의 사용량은, 전극 활물질 100 질량부에 대하여, 0.5 ~ 1.5 질량부가 바람직하다. 증점제의 사용량이 상기 범위이면, 전극용 슬러리의 도포성 및 집전체와의 밀착성이 양호하다.
- [0272] 추가로, 전극용 슬러리에는, 상기 성분 외에, 전지의 안정성이나 수명을 높이기 위해서, 트리플루오로프로필렌 카보네이트, 비닐렌카보네이트, 카테콜카보네이트, 1,6-디옥사스피로[4,4]노난-2,7-디온, 12-크라운-4-에테르 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들은 후술하는 전해액에 함유시켜 사용해도 된다.
- [0273] 전극용 슬러리에 있어서의 용매의 양은, 전극 활물질이나 전극용 결합제 등의 종류에 따라서, 도포에 바람직한 점도가 되도록 조정하여 사용한다. 구체적으로는, 전극용 슬러리 중의, 전극 활물질, 전극용 결합제 및 도전성 부여제 등의 임의의 첨가제를 합한 고형분의 농도가 바람직하게는 30 ~ 90 질량%, 보다 바람직하게는 40 ~ 80 질량% 가 되는 양으로 조정하여 사용된다.
- [0274] 전극용 슬러리는 전극 활물질, 전극용 결합제, 필요에 따라 첨가되는 도전성 부여제 등의 임의의 첨가제, 및 용매를, 혼합기를 이용하여 혼합하여 얻어진다. 혼합은 상기 각 성분을 일괄하여 혼합기에 공급하고, 혼합해도 된다. 전극용 슬러리의 구성 성분으로서, 전극 활물질, 전극용 결합제, 도전성 부여제 및 증점제를 사용하

는 경우에는, 도전성 부여재 및 증점제를 용매 중에서 혼합하여 도전성 부여재를 미립자상으로 분산시키고, 이어서 전극용 결합제, 전극 활물질을 첨가하여 추가로 혼합하는 것이 슬러리의 분산성이 향상되기 때문에 바람직하다. 혼합기로는, 볼 밀, 샌드 밀, 안료 분산기, 뇌격기, 초음파 분산기, 호모게나이저, 플라네타리 믹서, 호바트 믹서 등을 사용할 수 있지만, 볼 밀을 사용하면 도전성 부여재나 전극 활물질의 응집을 억제할 수 있기 때문에 바람직하다.

[0275] 전극용 슬러리의 평균 입자직경은 바람직하게는 35 μm 이하이고, 더욱 바람직하게는 25 μm 이하이다. 슬러리의 평균 입자직경이 상기 범위에 있으면, 도전성 부여재의 분산성이 높아, 균질의 전극이 얻어진다. 당해 평균 입자직경은 레이저 회절 산란 입도 분포 측정 장치에 의해 측정 가능하다.

[0276] 집전체는 전기 도전성을 갖고 또한 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료이면 특별히 제한되지 않지만, 내열성을 갖는다는 관점에서, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등의 금속 재료가 바람직하다. 그 중에서도, 리튬 이온 2 차 전지의 정극용으로는 알루미늄이 특히 바람직하고, 리튬 이온 2 차 전지의 부극용으로는 구리가 특히 바람직하다. 집전체의 형상은 특별히 제한되지 않지만, 두께 0.001 ~ 0.5 mm 정도의 시트상의 것이 바람직하다. 집전체는, 전극 활물질층의 접착 강도를 높이기 위해서, 미리 조면화 처리하여 사용하는 것이 바람직하다. 조면화 방법으로는, 기계적 연마법, 전해 연마법, 화학 연마법 등을 들 수 있다. 기계적 연마법에 있어서는, 연마제 입자를 고착시킨 연마포지, 지석, 에머리 버프, 강선 등을 구비한 와이어 브러쉬 등이 사용된다. 또한, 전극 활물질층의 접착 강도나 도전성을 높이기 위해서, 집전체 표면에 중간층을 형성해도 된다.

[0277] 전극 활물질층의 제조 방법은 상기 집전체의 적어도 편면, 바람직하게는 양면에 전극 활물질층을 층상으로 결합시키는 방법이면 된다. 예를 들어, 상기 전극용 슬러리를 집전체에 도포, 건조시키고, 이어서, 120 $^{\circ}\text{C}$ 이상에서 1 시간 이상 가열 처리하여 전극 활물질층을 형성한다. 전극용 슬러리를 집전체에 도포하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 닥터 블레이드법, 딥법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 스펀지법 등의 방법을 들 수 있다. 건조 방법으로는 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원) 적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다.

[0278] 이어서, 금형 프레스나 롤 프레스 등을 이용하여, 가압 처리에 의해 전극 활물질층의 공극률을 낮게 하는 것이 바람직하다. 공극률의 바람직한 범위는 5 ~ 15 %, 보다 바람직하게는 7 ~ 13 % 이다. 공극률이 지나치게 높으면 충전 효율이나 방전 효율이 악화된다. 공극률이 지나치게 낮은 경우에는, 높은 체적 용량이 잘 얻어지지 않거나, 전극 활물질층이 벗겨지기 쉬워 불량률 발생시키기 쉽다는 문제를 일으킨다. 또한, 경화성의 중합체를 사용하는 경우에는, 경화시키는 것이 바람직하다.

[0279] 전극 활물질층의 두께는 정극, 부극 모두 통상적으로 5 ~ 300 μm 이고, 바람직하게는 10 ~ 250 μm 이다.

[0280] 또한, 본 발명의 2 차 전지에 사용되는 유기 설퍼레이터에는, 그 위에 본 발명의 2 차 전지용 다공막을 적층하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명의 2 차 전지에 있어서는, 설퍼레이터는, 유기 설퍼레이터 및 본 발명의 2 차 전지용 다공막을 적층하여 이루어지는, 본 발명의 2 차 전지용 다공막이, 유기 설퍼레이터와 함께, 설퍼레이터의 일부를 구성하는, 본 발명의 2 차 전지용 설퍼레이터인 것이 바람직하다.

[0281] (유기 설퍼레이터)

[0282] 리튬 이온 2 차 전지용의 유기 설퍼레이터로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀 수지나 방향족 폴리아미드 수지를 포함하여 이루어지는 설퍼레이터 등의 공지된 것이 사용된다.

[0283] 본 발명에 사용하는 유기 설퍼레이터로는, 전자 전도성이 없고 이온 전도성이 있으며, 유기 용매의 내성이 높은, 구멍 지름이 미세한 다공질막이 이용되며, 예를 들어 폴리올레핀계 (폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 폴리염화비닐), 및 이들의 혼합물 혹은 공중합체 등의 수지로 이루어지는 미세 다공막, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 폴리아라미드, 폴리시클로올레핀, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 등의 수지로 이루어지는 미세 다공막 또는 폴리올레핀계의 섬유를 짠 것, 또는 그 부직포, 절연성 물질 입자의 집합체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 본 발명의 2 차 전지용 슬러리의 도포성이 우수하고, 설퍼레이터 전체의 막두께를 얇게 하여 전지 내의 활물질 비율을 높여 체적당 용량을 높일 수 있기 때문에, 폴리올레핀계의 수지로 이루어지는 미세 다공막이 바람직하다.

[0284] 유기 설퍼레이터의 두께는 통상적으로 0.5 ~ 40 μm , 바람직하게는 1 ~ 30 μm , 더욱 바람직하게는 2 ~ 20 μm 이다. 이 범위이면 전지 내에서의 유기 설퍼레이터에 의한 저항이 작아진다. 또한, 본 발명의 2 차 전

지용 슬러리를 유기 세퍼레이터에 도포할 때의 작업성이 양호하다.

- [0285] 본 발명에 있어서, 유기 세퍼레이터의 재료로서 사용하는 폴리올레핀계의 수지로는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 호모폴리머, 코폴리머, 나아가 이들의 혼합물을 들 수 있다. 폴리에틸렌으로는, 저밀도, 중밀도, 고밀도의 폴리에틸렌을 들 수 있고, 찌르기 강도나 기계적인 강도의 관점에서, 고밀도의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 이들 폴리에틸렌은 유연성을 부여할 목적으로 2 중 이상을 혼합해도 된다. 이들 폴리에틸렌에 사용하는 중합 촉매도 특별히 제한은 없고, 지글러·나타계 촉매나 필립스계 촉매나 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다. 기계 강도와 고투과성을 양립시키는 관점에서, 폴리에틸렌의 점도 평균 분자량은 10 만 ~ 1200 만이 바람직하고, 보다 바람직하게는 20 만 ~ 300 만이다. 폴리프로필렌으로는, 호모폴리머, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머를 들 수 있고, 1 종류 또는 2 종류 이상을 혼합하여 사용할 수 있다. 또한 중합 촉매도 특별히 제한은 없고, 지글러·나타계 촉매나 메탈로센계 촉매 등을 들 수 있다. 또한 입체 규칙성에도 특별히 제한은 없고, 이소택틱이나 신디오택틱이나 어택틱을 사용할 수 있지만, 저렴한 점에서 이소택틱 폴리프로필렌을 사용하는 것이 바람직하다. 추가로 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 폴리올레핀에는 폴리에틸렌 혹은 폴리프로필렌 이외의 폴리올레핀 및 산화 방지제, 핵제 등의 첨가제를 적당량 첨가해도 된다.
- [0286] 폴리올레핀계의 유기 세퍼레이터를 제작하는 방법으로는, 공기 공용의 것이 이용되고, 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌을 용융 압출 필름 막제조한 후에, 저온에서 어닐링시키고 결정 도메인을 성장시켜, 이 상태로 연신을 실시하고, 비정 영역을 늘림으로써 미세 다공막을 형성하는 건식 방법 ; 탄화수소 용매나 그 외 저분자 재료와 폴리프로필렌, 폴리에틸렌을 혼합한 후에, 필름 형성시키고, 이어서, 비정상에 용매나 저분자가 모여 도상을 형성하기 시작한 필름을, 이 용매나 저분자를 다른 휘발하기 쉬운 용매를 이용하여 제거함으로써 미세 다공막이 형성되는 습식 방법 등이 선택된다. 이 중에서도, 저항을 낮출 목적으로, 큰 공극을 얻기 쉬운 점에서, 건식 방법이 바람직하다.
- [0287] 본 발명에 사용하는 유기 세퍼레이터는, 강도나 경도, 열 수축률을 제어할 목적으로, 임의의 필러나 섬유 화합물을 포함해도 된다. 또한, 본 발명의 다공막을 적층하는 경우에, 유기 세퍼레이터와 다공막의 밀착성을 향상시키거나, 전해액에 대한 표면 장력을 낮추어 액의 함침성을 향상시킬 목적으로, 미리 저분자 화합물이나 고분자 화합물로 피복 처리하거나, 자외선 등의 전자선 처리, 코로나 방전·플라즈마 가스 등의 플라즈마 처리를 실시해도 된다. 특히, 전해액의 함침성이 높고 상기 다공막과의 밀착성을 얻기 쉬운 점에서, 카르복실산기, 수산기 및 술폰산기 등의 극성기를 함유하는 고분자 화합물로 피복 처리하는 것이 바람직하다.
- [0288] (2 차 전지용 세퍼레이터의 제조 방법)
- [0289] 본 발명의 2 차 전지용 세퍼레이터는, 상기의 유기 세퍼레이터 상에, 본 발명의 2 차 전지용 다공막을 적층함으로써 제조된다. 적층 방법은 특별히 한정되지 않지만, 상기 서술한 다공막의 제조 방법에서 설명한 (I) ~ (III) 의 방법을 들 수 있다.
- [0290] (전해액)
- [0291] 전해액으로는, 유기 용매에 지지 전해질을 용해시킨 유기 전해액이 사용된다. 지지 전해질로는, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 특별히 제한은 없지만, LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$, 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 쉽고 높은 해리도를 나타내는 LiPF_6 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하다. 이들은 2 중 이상을 병용해도 된다. 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지기 때문에, 지지 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0292] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해시킬 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 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 ; 술포란, 디메틸술포사이드 등의 함황 화합물류가 바람직하게 사용된다. 또한 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높고, 안정적인 전위 영역이 넓기 때문에 카보네이트류가 바람직하다. 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지기 때문에, 용매의 종류에 따라 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0293] 전해액 중에 있어서의 지지 전해질의 농도는 통상적으로 1 ~ 30 질량%, 바람직하게는 5 ~ 20 질량% 이다. 또한, 지지 전해질의 종류에 따라, 통상적으로 0.5 ~ 2.5 몰/ℓ 의 농도로 사용된다. 지지 전해질의 농

도가 지나치게 낮아도 지나치게 높아도 이온 전도도는 저하되는 경향이 있다. 사용하는 전해액의 농도가 낮을수록 바인더의 팽윤도가 커지기 때문에, 전해액의 농도에 따라 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0294] (2 차 전지의 제조 방법)

[0295] 리튬 이온 2 차 전지의 구체적인 제조 방법으로는, 정극과 부극을 유기 설퍼레이터를 개재하여 중합하고, 이것을 전지 형상에 따라 감거나, 접는 등 하여 전지 용기에 넣고, 전지 용기에 전해액을 주입하여 봉구하는 방법을 들 수 있다. 본 발명의 다공막은 정극, 부극, 및 유기 설퍼레이터의 어느 것에 적층된다. 본 발명의 다공막을, 정극, 부극, 유기 설퍼레이터에 적층하는 방법은 상기 서술한 (I) 또는 (II) 의 방법과 같다. 또한, 상기 서술한 (III) 의 방법과 같이, 독립적으로 다공막만을 정극, 부극 또는 유기 설퍼레이터에 적층하는 것도 가능하다. 필요에 따라 익스펜드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전을 방지할 수도 있다. 전지의 형상은 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등 어느 것이어도 된다.

[0296] 본 발명의 2 차 전지에 있어서는, 본 발명의 다공막을, 정극 또는 부극의 전극 활물질층 표면에 적층하는 것이 바람직하다. 본 발명의 다공막을 전극 활물질층 표면에 적층함으로써, 유기 설퍼레이터가 열에 의한 수축을 일으켜도, 정극·부극 사이의 단락을 일으키지 않고, 높은 안전성이 유지된다. 또한, 유기 설퍼레이터 상에 본 발명의 다공막을 적층한 경우에 있어서는, 유기 설퍼레이터 표면에 형성되어 있는 구멍을 매립하지 않기 때문에, 보다 높은 사이클 특성을 발현할 수 있다.

[0297] 더하여, 본 발명의 다공막을 전극 활물질층 표면에 적층함으로써, 유기 설퍼레이터가 없어도, 다공막이 설퍼레이터로서의 기능을 할 수 있어, 저비용으로 2 차 전지의 제작이 가능해진다.

[0298] 실시예

[0299] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 실시예에 있어서의 부 및 % 는 특기하지 않는 한 질량 기준이다. 실시예 및 비교예에 있어서, 각종 물성은 이하와 같이 평가한다.

[0300] <2 차 전지용 다공막의 수분량>

[0301] 2 차 전지용 전극 (다공막이 형성된 전극) 또는 2 차 전지용 설퍼레이터 (다공막이 형성된 유기 설퍼레이터) 를 폭 10 cm×길이 10 cm 로 잘라 시험편으로 하였다. 시험편을 온도 80 ℃ 에서 1 시간 진공 건조를 실시하였다. 그 후, 전량 적정식 수분계를 이용하여, 칼 피셔법 (JIS K-0068 ; 2001 수분 기화법, 기화 온도 150 ℃) 에 의해 시험편의 수분량을 측정하고, 2 차 전지용 전극 또는 2 차 전지용 설퍼레이터의 단위 면적당 수분량을 산출하였다. 단위 면적당 수분량이 적을수록 흡수성이 낮고, 수분에 의한 전지 내에서의 부반응을 일으키지 않아, 전지 특성을 저하시키지 않기 때문에 바람직하다.

[0302] (평가 기준)

[0303] A : 0.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만

[0304] B : 0.3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이상 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만

[0305] C : 0.5 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이상 1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 미만

[0306] D : 1.0 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 이상

[0307] <2 차 전지용 설퍼레이터의 열 수축 시험>

[0308] 2 차 전지용 설퍼레이터 (다공막이 형성된 유기 설퍼레이터) 를 폭 10 cm×길이 10 cm 로 잘라 시험편으로 하였다. 시험편을 온도 150 ℃ 로 온도 조절한 오븐 내에 1 시간 방치한 후, 각 변의 길이를 측정하고, 가장 수축률이 큰 변의 수축률을 하기 기준으로 평가하였다. 열 수축률이 작을수록, 2 차 전지의 안전성이 우수하다.

[0309] (평가 기준)

[0310] A : 3.0 % 미만

[0311] B : 3.0 % 이상 5.0 % 미만

[0312] C : 5.0 % 이상 10.0 % 미만

- [0313] D : 10 % 이상
- [0314] <2 차 전지용 세퍼레이터의 신뢰성 시험>
- [0315] 2 차 전지용 세퍼레이터 (다공막이 형성된 유기 세퍼레이터) 를 직경 19 mm 의 원형으로 편칭하고, 비이온성 계면 활성제 (카오사 제조 이플겐 (등록상표) 210P) 의 3 % 메탄올 용액 중에 침지시켜 풍건하였다. 이 원형의 2 차 전지용 세퍼레이터에 전해액을 함침시키고, 1 쌍의 원형의 SUS 판 (직경 15.5 mm) 에 끼워, (SUS 판)/(원형의 2 차 전지용 세퍼레이터)/(SUS 판) 이라는 구성의 적층체를 얻었다. 여기서 전해액은 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디에틸카보네이트 (DEC) 를 EC : DEC = 1 : 2 (20 ℃ 에서의 용적비) 로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에 LiPF_6 을 1 몰/리터의 농도로 용해시킨 용액을 사용하였다.
- [0316] 상기 적층체를 2032 형 코인 셀에 봉입하였다. 코인 셀로부터 리드선을 취하여, 열전쌍을 부착하여 오븐 안에 넣었다. 진폭 10 mV, 1 kHz 의 주파수의 교류를 인가하면서, 승온 속도 1.6 ℃ / 분으로 200 ℃ 까지 승온시키고, 이 동안의 셀 저항을 측정함으로써 단락의 발생 상황을 확인하였다. 본 시험에서는, 온도 상승과 함께 셋 다운에 의해 저항값이 상승하여, 1000 Ω / cm^2 이상이 되고, 그 후, 10 Ω / cm^2 이하까지 급격하게 저하된 경우에 단락이 발생한 것으로 하였다. 또한, 이 시험을 20 회 실시하고, 하기 기준으로 평가하였다. 단락 발생수가 적을수록 신뢰성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0317] (평가 기준)
- [0318] A : 단락 발생수 0 개
- [0319] B : 단락 발생수 1 개
- [0320] C : 단락 발생수 2 ~ 3 개
- [0321] D : 단락 발생수 4 개 이상
- [0322] <2 차 전지용 전극의 신뢰성 시험>
- [0323] 유기 세퍼레이터 (단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터, 기공률 55 %, 두께 25 μm , 실시예 1 에서 「유기 세퍼레이터」 로서 이용되고 있는 것과 동일) 를 직경 19 mm 의 원형으로 편칭하고, 비이온성 계면 활성제 (카오사 제조 이플겐 (등록상표) 210P) 의 3 % 메탄올 용액 중에 침지시켜 풍건하였다. 한편, 측정 대상의 2 차 전지용 전극 (다공막이 형성된 전극) 을 직경 19 mm 의 원형으로 편칭하였다. 이들에 전해액을 함침시키고, 이것들을 겹쳐서, 1 쌍의 원형의 SUS 판 (직경 15.5 mm) 에 끼워, (SUS 판)/(원형의 유기 세퍼레이터)/(원형의 2 차 전지용 전극)/(SUS 판) 이라는 구성의 적층체를 얻었다. 원형의 2 차 전지용 전극은, 그 다공막측의 면이 유기 세퍼레이터측이 되도록 배치하였다. 여기서 전해액은 에틸렌카보네이트 (EC) 와 디에틸카보네이트 (DEC) 를 EC : DEC = 1 : 2 (20 ℃ 에서의 용적비) 로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에 LiPF_6 을 1 몰/리터의 농도로 용해시킨 용액을 사용하였다.
- [0324] 상기 적층체를 2032 형 코인 셀에 봉입하였다. 코인 셀로부터 리드선을 취하여, 열전쌍을 부착하여 오븐 안에 넣었다. 진폭 10 mV, 1 kHz 의 주파수의 교류를 인가하면서, 승온 속도 1.6 ℃ / 분으로 200 ℃ 까지 승온시키고, 이 동안의 셀 저항을 측정함으로써 단락의 발생 상황을 확인하였다. 본 시험에서는, 온도 상승과 함께 셋 다운에 의해 저항값이 상승하여, 1000 Ω / cm^2 이상이 되고, 그 후, 10 Ω / cm^2 이하까지 급격하게 저하된 경우에 단락이 발생한 것으로 하였다. 또한, 이 시험을 20 회 실시하고, 하기 기준으로 평가하였다. 단락 발생수가 적을수록 신뢰성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0325] (평가 기준)
- [0326] A : 단락 발생수 0 개
- [0327] B : 단락 발생수 1 개
- [0328] C : 단락 발생수 2 ~ 3 개
- [0329] D : 단락 발생수 4 개 이상
- [0330] <2 차 전지의 고온 보존시에 있어서의 팽창>
- [0331] 제조한 라미네이트형의 리튬 이온 2 차 전지를, 24 시간 가만히 정지시킨 후에 4.3 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하고, 라미네이트형 리튬 이온 2 차 전지의 초기 두께 T_0 을 측정하였다. 추가로

4.3 V 로 충전하고, 60 ℃, 7 일간 보존한 후, 4.3 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하고, 라미네이트형 리튬 이온 2 차 전지의 고온 보존 후에 있어서의 두께 T1 을 측정하였다. 2 차 전지의 고온 보존시에 있어서의 팽창은 $\Delta T = (T1/T0 \times 100) - 100$ (%) 으로 나타내는 두께 변화율로 하고, 하기 기준으로 판단하였다. 이 값이 작을수록 가스 발생이 적고, 2 차 전지의 팽창이 억제되어 있다.

[0332] (평가 기준)

[0333] A : 1 % 미만

[0334] B : 1 % 이상 2 % 미만

[0335] C : 2 % 이상 3 % 미만

[0336] D : 3 % 이상

[0337] <2 차 전지의 고온 사이클 특성>

[0338] 제조한 라미네이트형의 리튬 이온 2 차 전지를, 24 시간 가만히 정지시킨 후에 4.2 V, 0.1 C 의 충방전 레이트로 충방전의 조작을 실시하고, 초기 용량 C0 을 측정하였다. 추가로 60 ℃ 환경하에서 0.1 C 의 충방전 레이트로 4.2 V 로 충전하고, 3.0 V 까지 방전하는 충방전을 반복하고, 100 사이클 후의 용량 C1 을 측정하였다. 고온 사이클 특성은 $\Delta C = C1/C0 \times 100$ (%) 으로 나타내는 용량 유지율로 평가하였다. 이 값이 높을수록 방전 용량의 저하가 적고, 사이클 특성이 우수하다.

[0339] (평가 기준)

[0340] A : 80 % 이상

[0341] B : 75 % 이상 80 % 미만

[0342] C : 70 % 이상 75 % 미만

[0343] D : 70 % 미만

[0344] (실시예 1)

[0345] <1-1. 수용성 고분자의 제조>

[0346] 교반기를 구비한 반응기에, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 (주식회사 쿠라레, 제품명 : 이소밤 (등록상표)-04) 100 부를 넣고, 암모니아 가스를 붙여넣고, 수욕으로 냉각시키면서 발열이 멈출 때까지 (약 1 시간) 반응을 실시하였다. 계속해서 오일 베스로 가열하면서 암모니아 가스를 압입하고, 생성되는 물을 계 외로 증류 제거하면서, 200 ℃ 까지 승온하여, 이미드화 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 반응 생성물을 꺼내어, 가열 건조시켜, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 얻었다. 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 의 조성은 이소부틸렌 구조 단위 50 몰%, 무수 말레산 구조 단위 30 몰% 및 말레이미드 구조 단위 20 몰% 였다.

[0347] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 A 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 A 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.

[0348] <1-2. 다공막용 바인더의 제조>

[0349] 교반기를 구비한 반응기에, 도데실황산나트륨을 0.06 부, 과황산암모늄을 0.23 부, 및 이온 교환수를 100 부 넣어 혼합하여, 혼합물 A 로 하고, 80 ℃ 로 승온하였다.

[0350] 한편, 다른 용기 중에서 아크릴산부틸 83.8 부, 메타크릴산 2.0 부, 아크릴로니트릴 12.0 부, 알릴글리시딜에테르 1.0 부, N-메틸올아크릴아미드 1.2 부, 도데실황산나트륨 0.1 부, 및 이온 교환수 100 부를 혼합하여, 단량체 혼합물 1 의 분산체를 조제하였다.

[0351] 이 단량체 혼합물 1 의 분산체를, 4 시간에 걸쳐서, 상기의 혼합물 A 중에, 연속적으로 첨가하여 중합시켰다. 단량체 혼합물 1 의 분산체의 연속적인 첨가 중의 반응계의 온도는 80 ℃ 로 유지하고, 반응을 실시하였다. 연속적인 첨가 종료 후, 추가로 90 ℃ 에서 3 시간 반응을 계속하였다. 이로써, 다공막용 바인더를 포함하는 수분산체를 얻었다.

[0352] 얻어진 다공막용 바인더를 포함하는 수분산체를 25 ℃ 로 냉각 후, 여기에 암모니아수를 첨가하여 pH 를 7 로

조정하고, 그 후 스팀을 도입하여 미반응의 단량체를 제거하였다. 그 후, 즉시, 바인더의 고형분 100 부에 대하여, 킬레이트 화합물로서 EDTA (에틸렌디아민사아세트산) 0.25 부를 첨가하여, 이들을 혼합하고, 이온 교환수로 고형분 농도 조정을 추가로 실시하면서, 200 메시 (눈금 간격 약 77 μm) 의 스테인리스제 철망으로 여과를 실시하여, 평균 입자직경 370 nm, 고형분 농도 40 % 의 다공막용 바인더의 수분산액 (바인더 수분산액) 을 얻었다.

[0353] <1-3. 비도전성 입자의 제조>

[0354] 교반기를 구비한 반응기에, 도데실황산나트륨을 0.06 부, 과황산암모늄을 0.23 부, 및 이온 교환수를 100 부 넣어 혼합하여, 혼합물 B 로 하고, 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 승온하였다.

[0355] 한편, 다른 용기 중에서 아크릴산부틸 93.8 부, 메타크릴산 2.0 부, 아크릴로니트릴 2.0 부, 알릴글리시딜에테르 1.0 부, N-메틸올아크릴아미드 1.2 부, 도데실황산나트륨 0.1 부, 및 이온 교환수 100 부를 혼합하여, 단량체 혼합물 2 의 분산체를 조제하였다.

[0356] 이 단량체 혼합물 2 의 분산체를, 4 시간에 걸쳐서, 상기의 혼합물 B 중에, 연속적으로 첨가하여 중합시켰다. 단량체 혼합물 2 의 분산체의 연속적인 첨가 중의 반응계의 온도는 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지하고, 반응을 실시하였다. 연속적인 첨가 종료 후, 추가로 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 반응을 계속하였다. 이로써, 평균 입자직경 370 nm 의 시드 폴리머 입자 A 의 수분산체를 얻었다.

[0357] 다음으로, 교반기를 구비한 반응기에, 상기 시드 폴리머 입자 A 의 수분산체를 고형분 기준 (즉 시드 폴리머 입자 A 질량 기준) 으로 20 부, 단량체로서 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 (교에이사 화학 주식회사, 제품명 : 라이트 에스테르 EG) 를 100 부, 도데실벤젠술폰산나트륨을 1.0 부, 중합 개시제로서 t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 (니치유사 제조, 상품명 : 퍼부틸 (등록상표) 0) 를 4.0 부, 및 이온 교환수를 200 부 넣고, 35 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 시간 교반함으로써, 시드 폴리머 입자 A 에 단량체 및 중합 개시제를 완전하게 흡수시켰다. 이어서, 이것을 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 5 시간 중합시켰다. 그 후, 스팀을 도입하여 미반응의 단량체 및 개시제 분해 생성물을 제거하였다. 이로써, 평균 입자직경 670 nm 의 비도전성 입자의 수분산체를 얻었다.

[0358] <1-4. 2 차 전지용 슬러리의 제조>

[0359] 공정 (1-1) 에서 얻은 수용성 고분자 A 의 수용액, 공정 (1-2) 에서 얻은 다공막용 바인더, 공정 (1-3) 에서 얻은 비도전성 입자 및 레벨링제 (산노프코 주식회사, 상품명 : SN 웨트 980) 를 고형분비가 7 : 12 : 80 : 1 이 되도록 수중에서 혼합하여, 고형분 농도 20 % 의 2 차 전지용 슬러리를 얻었다.

[0360] <1-5. 2 차 전지용 세퍼레이터 (다공막이 형성된 유기 세퍼레이터) 의 제조>

[0361] 습식법에 의해 제조된 단층의 폴리에틸렌제 세퍼레이터 (두께 16 μm) 를, 유기 세퍼레이터로서 준비하였다. 이 유기 세퍼레이터의 일방의 면에, 공정 (1-4) 에서 얻은 2 차 전지용 슬러리를, 건조 후의 두께가 4 μm 가 되도록 도포하여 슬러리층을 얻고, 슬러리층을 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 분간 건조시켜, 다공막을 형성하였다. 계속해서, 유기 세퍼레이터의 다른 일방의 면에도, 동일하게 다공막을 형성하여, 양면에 다공막을 갖는, 다공막이 형성된 유기 세퍼레이터를 얻었다.

[0362] <1-6. 정극의 제조>

[0363] 정극 활물질로서의 LiCoO_2 95 부에, 정극용 결합제로서의 PVDF (폴리불화비닐리덴, 구레하 화학사 제조, 상품명 : KF-1100) 를 고형분 환산량으로 3 부가 되도록 첨가하고, 추가로 아세틸렌 블랙 2 부, 및 N-메틸피롤리돈 20 부를 첨가하고, 이들을 플라네타리 믹서로 혼합하여, 정극용 슬러리를 얻었다. 이 정극용 슬러리를 두께 18 μm 의 알루미늄박의 편면에 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 건조시킨 후, 롤 프레스하여 전체 두께가 100 μm 인, 정극 활물질층을 갖는 정극을 얻었다.

[0364] <1-7. 부극의 제조>

[0365] 부극 활물질로서의 입자직경 20 μm , 비표면적 4.2 m^2/g 의 그라파이트 98 부와, 부극용 결합제로서의 SBR (스티렌-부타디엔 고무, 유리 전이 온도 : -10°C) 의 고형분 환산량 1 부를 혼합하고, 이 혼합물에 추가로 카르복시 메틸셀룰로오스를 1.0 부 첨가하여, 이들을 플라네타리 믹서로 혼합하여, 부극용 슬러리를 조제하였다. 이 부극용 슬러리를 두께 18 μm 의 구리박의 편면에 도포하고, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3 시간 건조시킨 후, 롤 프레스하여 전체 두께가 100 μm 인, 부극 활물질층을 갖는 부극을 얻었다.

- [0366] <1-8. 2 차 전지의 제조>
- [0367] 공정 (1-6) 에서 얻어진 정극을 폭 40 mm×길이 40 mm 로 잘라, 정방형의 정극을 얻었다. 공정 (1-7) 에서 얻어진 부극을 폭 42 mm×길이 42 mm 로 잘라, 정방형의 부극을 얻었다. 또한, 공정 (1-5) 에서 얻어진 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터를 폭 46 mm×길이 46 mm 로 잘라, 정방형의 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터를 얻었다.
- [0368] 상기, 정방형의 정극을, 집전체면이 알루미늄 포장재에 접하도록 배치하였다. 정극의 정극 활물질층측의 면상에, 정방형의 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터를 배치하였다. 또한, 설퍼레이터 상에 정방형의 부극을, 부극 활물질층측의 면이 설퍼레이터에 대향하도록 배치하였다. 이 알루미늄 포장재 안에, 전해액을 공기가 남지 않도록 주입하였다. 추가로 150 ℃ 의 히트 시일을 실시함으로써, 알루미늄 포장재의 개구를 밀봉하여 라미네이트형의 리튬 이온 2 차 전지를 제조하였다. 또한, 전해액은 1.0 M LiPF₆ (EC/DEC = 1/2 용량비) 에 VC (비닐렌카보네이트) 를 2 용량% 첨가한 것을 사용하였다.
- [0369] <1-9. 평가>
- [0370] 얻어진 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터에 있어서의 다공막의 수분량을 평가하였다. 또한, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터의 열 수축 시험 및 신뢰성 시험의 평가를 실시하였다. 또한, 2 차 전지의 고온 보존시에 있어서의 팽창 및 고온 사이클 특성을 평가하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0371] (실시예 2)
- [0372] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 B 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0373] <수용성 고분자 B 의 제조>
- [0374] 실시예 1 의 공정 (1-1) 로 제조한 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 이용하여, 교반기를 구비한 반응기에, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 100 부, 수산화리튬 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 B 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 B 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.
- [0375] (실시예 3)
- [0376] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 C 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0377] <수용성 고분자 C 의 제조>
- [0378] 실시예 1 의 공정 (1-1) 로 제조한 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 이용하여, 교반기를 구비한 반응기에, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 A 를 100 부, 암모니아 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 C 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 C 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.
- [0379] (실시예 4)
- [0380] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 D 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0381] <수용성 고분자 D 의 제조>
- [0382] 교반기를 구비한 반응기에, 스티렌-무수 말레산 공중합체 (Hercules 사, 제품명 : Scripset520) 100 부를 넣고, 암모니아 가스를 붙어 넣고, 수욕으로 냉각시키면서 발열이 멈출 때까지 (약 1 시간) 반응을 실시하였다. 계속해서 오일 베스로 가열하면서 암모니아 가스를 압입하고, 생성되는 물을 계 외로 증류 제거하면서, 200 ℃ 까지 승온하여, 이미드화 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 반응 생성물을 꺼내어, 가열 건조시켜, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 B 를 얻었다. 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 B 의 조성은 스티렌 50

몰%, 무수 말레산 30 몰% 및 말레이미드 20 몰% 였다.

[0383] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 B 를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 D 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 D 의 중량 평균 분자량은 350000 이었다.

[0384] (실시예 5)

[0385] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 E 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0386] <수용성 고분자 E 의 제조>

[0387] 교반기를 구비한 반응기에, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 (주식회사 쿠라레, 제품명 : 이소밤 (등록상표)-04) 100 부, p-아미노페놀 28.3 부 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 200 부를 넣고, 제 1 단 반응으로서 80 ℃ 에서 2 시간 반응시켜, N-(p-하이드록시페닐)말레아미드 공중합체를 생성하고, 이어서, 제 2 단 반응으로서 200 ℃ 에서 고리화 탈수 반응을 2 시간 실시하였다. 반응 종료 후, 용액의 온도를 40 ℃ 이하로 한 후, 물 2000 부 중에 첨가하여 석출시킴으로써 반응 생성물을 취출하고, 가열 건조시켜, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 C 를 얻었다. 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 C 의 조성은 이소부틸렌 구조 단위 50 몰%, 무수 말레산 구조 단위 30 몰% 및 말레이미드 (N-(4-하이드록시페닐)말레이미드) 구조 단위 20 몰% 였다.

[0388] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 C 를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 E 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 E 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.

[0389] (실시예 6)

[0390] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 F 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0391] <수용성 고분자 F 의 제조>

[0392] 교반기를 구비한 반응기에, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 (주식회사 쿠라레, 제품명 : 이소밤 (등록상표)-04) 100 부, 노르말부틸아민 19 부 및 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP) 200 부를 넣고, 제 1 단 반응으로서 80 ℃ 에서 2 시간 반응시켜, N-노르말부틸말레아미드 공중합체를 생성하고, 이어서, 제 2 단 반응으로서 200 ℃ 에서 고리화 탈수 반응을 2 시간 실시하였다. 반응 종료 후, 용액의 온도를 40 ℃ 이하로 한 후, 물 2000 부 중에 첨가하여 석출시킴으로써 반응 생성물을 취출하고, 가열 건조시켜, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 D 를 얻었다. 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 D 의 조성은 이소부틸렌 구조 단위 50 몰%, 무수 말레산 구조 단위 30 몰% 및 말레이미드 (N-노르말부틸말레이미드) 구조 단위 20 몰% 였다.

[0393] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 D 를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 F 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 F 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.

[0394] (실시예 7)

[0395] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 G 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 설퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0396] <수용성 고분자 G 의 제조>

[0397] 교반기를 구비한 오토 클레이브에, 톨루엔 400 부, 말레이미드 28.3 부, 무수 말레산 14.3 부, 이소부틸렌 57.3 부, 아조비스이소부티로니트릴 1.0 부를 넣고, 80 ℃ 에서 5 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후에, 침전물을 가열 건조시켜, 말레이미드-무수 말레산 공중합체 E 를 얻었다. 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 E 의 조성은 이소부틸렌 구조 단위 70 몰%, 무수 말레산 구조 단위 10 몰% 및 말레이미드 구조 단위 20 몰% 였다.

- [0398] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-무수 말레산 공중합체 E 를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 G 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 G 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.
- [0399] (실시예 8)
- [0400] 실시예 1 의 공정 (1-4) 에 있어서, 공정 (1-1) 에서 얻은 수용성 고분자 A 의 수용액, 공정 (1-2) 에서 얻은 다공막용 바인더, 공정 (1-3) 에서 얻은 비도전성 입자 및 레벨링제 (산노프코 주식회사, 상품명 : SN 웨트 980) 를 고형분 중량비가 18 : 10 : 71 : 1 이 되도록 수중에서 혼합하여, 고형분 농도 20 % 의 2 차 전지용 슬러리를 얻었다. 상기 2 차 전지용 슬러리를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 다공막이 형성된 유기 세퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0401] (실시예 9)
- [0402] 실시예 1 의 공정 (1-3) 에서 얻어진 비도전성 입자 대신에, 평균 입자직경이 600 nm 인 알루미늄나를 사용하였다.
- [0403] 실시예 1 의 공정 (1-4) 에 있어서, 공정 (1-1) 에서 얻은 수용성 고분자 A 의 수용액, 공정 (1-2) 에서 얻은 다공막용 바인더, 알루미늄 (평균 입자직경 : 600 nm) 및 레벨링제 (산노프코 주식회사, 상품명 : SN 웨트 980) 를 고형분비가 2.3 : 3.7 : 93.6 : 0.4 가 되도록 수중에서 혼합하여, 고형분 농도 20 % 의 2 차 전지용 슬러리를 얻었다. 상기 2 차 전지용 슬러리를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 다공막이 형성된 유기 세퍼레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0404] (실시예 10)
- [0405] 실시예 1 의 공정 (1-6) 에서 얻은 정극의 정극 활물질층측의 면에, 실시예 1 의 공정 (1-4) 에서 얻은 2 차 전지용 슬러리를, 정극 활물질층이 완전하게 덮이고, 건조 후의 다공막 두께가 4 μm 가 되도록 도포하여 슬러리층을 얻었다. 슬러리층을 50 ℃ 에서 10 분간 건조시키고, 다공막을 형성하여, 다공막이 형성된 정극을 얻었다. 얻어진 다공막이 형성된 정극은 (다공막)/(정극 활물질층)/(알루미늄박) 의 층 구성을 가지고 있었다. 각 평가의 결과를 표 1 에 나타낸다.
- [0406] 실시예 1 의 공정 (1-5) 에서 얻은 2 차 전지용 세퍼레이터 대신에, 유기 세퍼레이터 (단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터, 기공률 55 %, 두께 25 μm , 실시예 1 의 공정 (1-5) 에서 유기 세퍼레이터로서 이용되고 있는 것과 동일) 를 사용하였다.
- [0407] 또한, 실시예 1 의 공정 (1-6) 에서 얻은 정극 대신에, 상기 다공막이 형성된 정극을 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 다공막이 형성된 정극을 알루미늄 포장재에 재치 (載置) 하는 데에 있어서는, 그 다공막측의 면이 유기 세퍼레이터측을 향하고, 알루미늄박측의 면이 저면측을 향하도록 재치하였다.
- [0408] (실시예 11)
- [0409] 실시예 1 의 공정 (1-7) 에서 얻은 부극 대신에 하기의 다공막이 형성된 부극을 이용하고, 실시예 1 의 공정 (1-5) 에서 얻은 2 차 전지용 세퍼레이터 대신에, 유기 세퍼레이터 (단층의 폴리프로필렌제 세퍼레이터, 기공률 55 %, 두께 25 μm , 실시예 1 의 공정 (1-5) 에서 유기 세퍼레이터로서 이용되고 있는 것과 동일) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다. 또한, 다공막이 형성된 부극을 알루미늄 포장재에 재치하는 데에 있어서는, 그 다공막측의 면이 유기 세퍼레이터측을 향하고, 구리박측의 면이 상측을 향하도록 재치하였다.
- [0410] <다공막이 형성된 부극의 제조>
- [0411] 부극 활물질로서의 입자직경 20 μm , 비표면적 4.2 m^2/g 의 그라파이트 98 부와, 부극용 결합제로서의 PVDF (폴리불화비닐리덴, 구레하 화학사 제조, 상품명 : KF-1100) 의 고형분 환산량 2 부를 혼합하고, 이 혼합물에 추가로 N-메틸-2-피롤리돈 100 부를 첨가하고, 플라네티리 믹서를 이용하여 혼합하여, 부극용 슬러리를 조제하였다. 이 부극용 슬러리를 두께 18 μm 의 구리박의 편면에 도포하고, 120 ℃ 에서 3 시간 건조시킨 후, 롤 프레스하여 전체 두께가 100 μm 인, 부극 활물질층을 갖는 부극을 얻었다.
- [0412] 상기 부극의 부극 활물질층측의 면에, 실시예 1 의 공정 (1-4) 에서 얻은 2 차 전지용 슬러리를, 부극 활물질층이 완전하게 덮이고, 건조 후의 다공막 두께가 4 μm 가 되도록 도포하여 슬러리층을 얻었다. 슬러리층을 50

℃ 에서 10 분간 건조시키고, 다공막을 형성하여, 다공막이 형성된 부극을 얻었다. 얻어진 다공막이 형성된 부극은 (다공막)/(부극 활물질층)/(구리박) 의 층 구성을 가지고 있었다. 각 평가의 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0413] (비교예 1)

[0414] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 H 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 선편레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0415] <수용성 고분자 H 의 제조>

[0416] 교반기를 구비한 반응기에, 이소부틸렌-무수 말레산 공중합체 (주식회사 쿠라레, 제품명 : 이소밤 (등록상표)-04) 를 100 부, 수산화나트륨 41.5 부 및 이온 교환수 566 부를 넣고, 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 H (이소부틸렌-무수 말레산 공중합체) 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 H 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.

[0417] (비교예 2)

[0418] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 하기의 수용성 고분자 I 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 선편레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0419] <수용성 고분자 I 의 제조>

[0420] 교반기를 구비한 오토 클레이브에, 톨루엔 400 g, 말레이미드 63.4 g, 이소부틸렌 36.6 g, 아조비스이소부티로니트릴 1.0 g 을 넣고, 80 ℃ 에서 5 시간 반응을 실시하였다. 반응 종료 후에, 침전물을 가열 건조시켜, 말레이미드-이소부틸렌 공중합체를 얻었다. 얻어진 말레이미드-이소부틸렌 공중합체의 조성은 말레이미드 50 몰% 및 이소부틸렌 50 몰% 였다.

[0421] 교반기를 구비한 반응기에, 얻어진 말레이미드-이소부틸렌 공중합체를 100 부, 수산화나트륨 21.9 부 및 이온 교환수 487.7 부를 넣고, 90 ℃ 에서 5 시간 교반함으로써, 고형분 농도가 20 % 인 수용성 고분자 I 의 수용액을 얻었다. 또한, 수용성 고분자 I 의 중량 평균 분자량은 60000 이었다.

[0422] (비교예 3)

[0423] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 대신에, 카르복시메틸셀룰로오스 (다이셀 화학사 제조, 상품명 : 다이셀 1220) 를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 방법을 실시하여 2 차 전지용 슬러리를 제조하여, 다공막이 형성된 유기 선편레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

[0424] (비교예 4)

[0425] 실시예 1 의 공정 (1-1) 에서 얻어진 수용성 고분자 A 를 이용하지 않았다.

[0426] 실시예 1 의 공정 (1-4) 에 있어서, 공정 (1-2) 에서 얻은 다공막용 바인더, 공정 (1-3) 에서 얻은 비도전성 입자 및 레벨링제 (산노프코 주식회사, 상품명 : SN 웨트 980) 를 고형분비가 13 : 86 : 1 이 되도록 수중에서 혼합하여, 고형분 농도 20 % 의 2 차 전지용 슬러리를 얻었다. 상기 2 차 전지용 슬러리를 사용한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 다공막이 형성된 유기 선편레이터 및 2 차 전지를 얻고, 평가를 실시하였다. 결과를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	실시예7	실시예8	실시예9	실시예10	실시예11	비교예1	비교예2	비교예3	비교예4
구조 단위 (a)	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	부(수)화이드록시 페닐/말레이미드	부(수)화이드록시 말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드	말레이미드
합유 비율 (중량%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	50	—	—
구조 단위 (b)	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산	말레산
합유 비율 (중량%)	30	30	30	30	30	30	10	30	30	30	30	50	—	—	—
구조 단위 (c)	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	스티렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌	이소부틸렌
합유 비율 (중량%)	50	50	50	50	50	50	70	50	50	50	50	50	50	—	—
중량 평균 분자량	60000	60000	60000	350000	50000	50000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	60000	—	—
슬러리의 전체 고형분 100 중량% 중의 수용성 고분자의 함량 (중량%)	7	7	7	7	7	7	7	18	2.3	7	7	7	7	—	—
비도전성 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	일루미나	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자	유기 입자
평가	2 차 전지용 슬러리의 수분량	A	A	A	A	A	A	A	C	A	A	D	A	D	A
	2차전지용 세퍼레이터의 열수축률	A	A	A	A	B	D	A	A	—	—	B	D	A	D
	2차전지의 고온보존시에 있어서의 팽창률	A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	D	A	D	A
	2차전지용 세퍼레이터의 신장률	A	A	A	A	A	B	A	A	—	—	B	D	A	C
	2 차 전지용 전극의 신장률 시험	—	—	—	—	—	—	—	—	A	A	—	—	—	—
	2 차 전지의 고온 사이클 특성	A	A	A	B	A	A	C	C	A	A	B	A	D	A

[0427]

[0428]

표 1로부터, 비도전성 입자와 특정한 수용성 고분자를 포함하는 2 차 전지용 슬러리 (실시예 1 ~ 11) 를 이용하여 형성한 다공막은 수분량이 낮고, 열 수축률도 작다. 그 때문에, 신뢰성이 우수한 2 차 전지용 세퍼레이터 및 2 차 전지용 전극을 얻을 수 있다. 또한, 가스 발생에 의한 2 차 전지의 팽창이 억제되어, 안전성이나 사이클 특성이 우수한 2 차 전지를 얻을 수 있다.

[0429]

한편, 구조 단위 (a) 를 갖지 않는 수용성 고분자를 사용한 2 차 전지용 슬러리 (비교예 1), 구조 단위 (b) 를 갖지 않는 수용성 고분자를 사용한 2 차 전지용 슬러리 (비교예 2), 수용성 고분자로서 카르복시메틸셀룰로오스를 사용한 2 차 전지용 슬러리 (비교예 3) 나 수용성 고분자를 이용하지 않은 2 차 전지용 슬러리 (비교예 4) 는 본 발명에 있어서의 각 평가의 밸런스에 열등하다.