



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2020-0044807  
(43) 공개일자 2020년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*HO1M 2/16* (2006.01) *HO1G 11/38* (2013.01)  
*HO1G 11/52* (2013.01) *HO1M 4/62* (2006.01)  
*HO1M 4/66* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*HO1M 2/1653* (2013.01)  
*HO1G 11/38* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2020-7004677  
 (22) 출원일자(국제) 2018년08월24일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2020년02월18일  
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/031434  
 (87) 국제공개번호 WO 2019/044720  
 국제공개일자 2019년03월07일  
 (30) 우선권주장  
 JP-P-2017-167538 2017년08월31일 일본(JP)

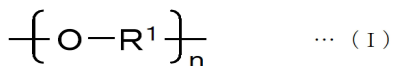
(71) 출원인  
**니폰 제온 가부시키키가이샤**  
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고  
 (72) 발명자  
**타구치 히로유키**  
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고 니폰 제온 가부시키키가이샤 내  
**타나카 케이이치로**  
 일본국 도쿄도 치요다구 마루노우치 1초메 6반 2고 니폰 제온 가부시키키가이샤 내  
 (74) 대리인  
**특허법인우인**

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 및 전기 화학 소자**

**(57) 요약**

본 발명은, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하는 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기 옥사이드 구조 함유 단량체 단위가 하기 식(I) (식 중, R<sup>1</sup>은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기를 나타내고, n은 양의 정수이다.)으로 나타내어지는 구조를 갖고, 상기 중합체의 수평균 분자량이 5000 이상 15000 이하이다.



(52) CPC특허분류

*H01G 11/52* (2013.01)

*H01M 2/166* (2013.01)

*H01M 2/1686* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/66* (2013.01)

---

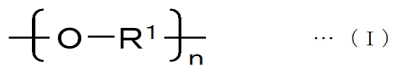
**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하는 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기 옥사이드 구조 함유 단량체 단위가 하기 식(I):

[화학식 1]



(식 중, R<sup>1</sup>은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기를 나타내고, n은 양의 정수이다.)으로 나타내어지는 구조를 갖고,

상기 중합체의 수평균 분자량이 5000 이상 15000 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 R<sup>1</sup>이, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 페닐에틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 n이 2 이상 30 이하의 정수인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 4**

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체에 있어서의 상기 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율이 20 몰% 이상 80 몰% 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 5**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 공중합체인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 6**

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

비도전성 입자를 더 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 7**

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 비도전성 입자가, 무기 입자 및 유기 입자 중 적어도 일방을 포함하는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물.

**청구항 8**

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 기재된 전기 화학 소자 기능층용 조성물로 형성된, 전기 화학 소자용 기능층.

**청구항 9**

제8항에 기재된 전기 화학 소자용 기능층을 갖는, 전기 화학 소자.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 및 전기 화학 소자에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터 등의 전기 화학 소자는, 소형이며 경량, 또한, 에너지 밀도가 높고, 나아가 반복 충방전이 가능하다는 특성이 있어, 폭넓은 용도로 사용되고 있다. 그리고, 전기 화학 소자는, 일반적으로, 정극, 부극, 및 정극과 부극을 격리하여 정극과 부극 사이의 단락을 방지하는 세퍼레이터 등의 구성 부재를 구비하고 있다.

[0003] 여기서, 전기 화학 소자의 구성 부재로는, 결합재를 포함하고, 임의로, 구성 부재에 원하는 기능을 발휘시키기 위하여 배합되어 있는 입자(이하, 「기능성 입자」라고 한다.)를 포함하여 이루어지는 기능층을 구비하는 부재가 사용되고 있다.

[0004] 구체적으로, 전기 화학 소자의 세퍼레이터로는, 세퍼레이터 기재 상에, 결합재를 포함하는 접착층이나, 결합재와 기능성 입자로서의 비도전성 입자를 포함하는 다공막층을 구비하는 세퍼레이터가 사용되고 있다. 또한, 전기 화학 소자의 전극으로는, 집전체 상에, 결합재와 기능성 입자로서의 전극 활물질 입자를 포함하는 전극 합재층을 구비하는 전극이나, 집전체 상에 전극 합재층을 구비하는 전극 기재 상에, 상술한 접착층이나 다공막층을 더 구비하는 전극이 사용되고 있다.

[0005] 그리고, 근년, 전기 화학 소자의 가일층의 고성능화를 목적으로 하여, 기능층의 개량이 활발하게 행하여지고 있다(예를 들어, 특허문헌 1 참조).

[0006] 구체적으로는, 특허문헌 1에서는, 수용액에 용해 가능한 결합재와, 에틸렌옥사이드 단위 혹은 프로필렌옥사이드 단위를 갖고, 또한, 수평균 분자량이 2만~400만인 고분자 재료를 포함하는 부극 재료를 사용함으로써, 소량의 결합재로 부극 재료를 집전체에 결합시키는 것을 가능하게 하고, 고용량으로 충방전 사이클 특성이 우수한 비수계 이차 전지를 제공하는 것이 제안되어 있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2005-25963호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 그러나, 상기 종래의 고분자 재료를 사용한 기능층에는, 기능층에 유지되는 수분량이 증가하고, 물과 전해액의 반응에 의해 가스가 발생하여, 전기 화학 소자의 체적 팽창이 일어난다는 문제가 있었다.

[0009] 이에, 본 발명은, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한, 본 발명은, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자용 기능층, 및 당해 전기 화학 소자용 기능층을 구비하고, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

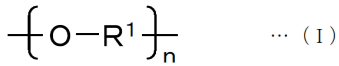
**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자는 상기 과제를 해결하는 것을 목적으로 하여 예의 검토를 행하였다. 그리고, 본 발명자는, 소정의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하는 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기

중합체의 수평균 분자량이 5000 이상 15000 이하인, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용함으로써, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자가 얻어지는 것을 알아내어, 본 발명을 완성시켰다.

[0012] 즉, 이 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하는 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서, 상기 옥사이드 구조 함유 단량체 단위가 하기 식(I):

[0013] [화학식 1]



[0014]

[0015] (식 중, R<sup>1</sup>은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기를 나타내고, n은 양의 정수이다.)으로 나타내어지는 구조를 갖고, 상기 중합체의 수평균 분자량이 5000 이상 15000 이하인 것을 특징으로 한다. 이와 같이, 상술한 소정의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하고, 또한, 상기 중합체의 수평균 분자량이 상술한 값의 범위 내인 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 얻을 수 있다.

[0016] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 중합체의 수평균 분자량은, 본 명세서의 실시예에 기재된 방법을 이용하여 측정할 수 있다.

[0017] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상기 R<sup>1</sup>이, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 페닐에틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개인 것이 바람직하다. 상기 R<sup>1</sup>이, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 페닐에틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이면, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있는 동시에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높일 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상기 n이 2 이상 30 이하의 정수인 것이 바람직하다. 상기 n이 2 이상 30 이하의 정수이면, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있는 동시에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높일 수 있다.

[0019] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 n은, 핵자기 공명(NMR)법에 의한 측정에 의해 구할 수 있다.

[0020] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상기 중합체에 있어서의 상기 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율이 20 몰% 이상 80 몰% 이하인 것이 바람직하다. 상기 중합체가 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 상술한 값의 범위 내에서 가지면, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있는 동시에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높일 수 있다. 또한, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 향상시킬 수도 있다.

[0021] 한편, 본 발명에 있어서, 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율은 핵자기 공명(NMR)법에 의해 측정할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상기 중합체가 공중합체인 것이 바람직하다. 이와 같이, 상기 중합체가 공중합체이면, 전기 화학 소자용 기능층에 2종류 이상의 단량체에서 유래하는 다양한 기능을 부여할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 비도전성 입자를 더 포함하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 비도전성 입자를 더 포함하면, 당해 비도전성 입자에서 유래하는 다양한 기능을 전기 화학 소자용 기능층에 부여함으로써, 전기 화학 소자의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다.

[0024] 한편, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상기 비도전성 입자가, 무기 입자 및 유기 입자 중 적어도 일방을 포함하는 것이 바람직하다.

[0025] 또한, 본 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층은, 상술한 전기 화학 소자 기능층용 조성물로 형성되는 것을 특징으로 한다. 당해 기능층은, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능하다.

[0026] 또한, 본 발명은, 상기 과제를 유리하게 해결하는 것을 목적으로 하는 것으로, 본 발명의 전기 화학 소자는, 상술한 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 것을 특징으로 한다. 당해 전기 화학 소자는, 체적 팽창이 적고, 고성능이다.

**발명의 효과**

- [0027] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 의하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.
- [0028] 그리고, 본 발명에 의하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자용 기능층, 및 당해 전기 화학 소자용 기능층을 구비하고, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0029] 이하에, 본 발명의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다.
- [0030] 여기서, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 전기 화학 소자 내에 있어서 전자의 수수, 또는 보강, 혹은 접착 등의 기능을 담당하는, 임의의 기능층(예를 들어, 전극 합층층, 다공막층 및 접착층 등)의 형성에 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층은, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물로 형성된다. 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비한다.

[0031] (전기 화학 소자 기능층용 조성물)

[0032] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체 및 용매를 포함하고, 임의로, 결정체, 비도전성 입자, 전극 활물질 입자, 및 기능층에 함유될 수 있는 그 밖의 성분(첨가제 등)으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 더 함유하는 슬러리 조성물이다.

[0033] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용함으로써, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자가 제공된다.

[0034] <옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체>

[0035] 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체(이하, 간단히 「중합체」라고 칭하는 경우가 있다.)는, 적어도 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 포함하고, 임의로 그 밖의 단량체 단위를 더 포함할 수 있다.

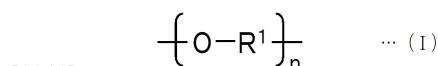
[0036] 한편, 본 발명에 있어서 「단량체 단위를 포함한다」는 것은, 「그 단량체를 사용하여 얻은 중합체 중에 단량체 유래의 구조 단위가 포함되어 있는」 것을 의미한다.

[0037] 이하, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 사용되는 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖는 중합체에 대하여 상세히 서술한다.

[0038] [옥사이드 구조 함유 단량체 단위]

[0039] 옥사이드 구조 함유 단량체 단위는, 하기 식(I):

[0040] [화학식 2]



[0042] (식 중, R<sup>1</sup>은 치환기를 가질 수 있는 알킬렌기를 나타내고, n은 양의 정수이다.)으로 나타내어지는 구조를 갖는다.

[0043] 여기서, 알킬렌기로는 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기, 헵틸렌기, 옥틸렌기, 노닐렌기, 데카닐렌기 등의 탄소수 1~10의 직쇄형 또는 분기형의 알킬렌기를 들 수 있다. 그 중에서도, 알킬렌기로는, 에틸렌기 또는 프로필렌기가 바람직하다.

[0044] 또한, 치환기로는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 알킬기 이외의 치환기, 구체적으로는, 하이드록실기; 시아노기; 아미노기; 디메틸아미노기 등의 치환 아미노기; 메톡시기, 에톡시기, 프로폭시기 등의 탄소수 1~10의 알콕시기; 니트로기; 시클로프로필기, 시클로헥실기 등의 탄소수 3~10의 시클로알킬기; 및 페닐기, 나프틸기 등의 아릴기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 임의의 치환기로는, 페닐기가 바람직하다.

[0045] 상기 식(I) 중의 R<sup>1</sup>로는, 특별히 한정되는 일은 없고, 상술한 치환기를 가질 수 있는, 탄소수 1~10의 직쇄형 또는 분기형의 알킬렌기 등을 들 수 있다. 그리고, 상기 식(I) 중의 R<sup>1</sup>은, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 페닐에틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개인 것이 바람직하고, 에틸렌기인 것이 보다 바람직하다. R<sup>1</sup>이, 에틸렌기, 프로필렌기, 및 페닐에틸렌기로 이루어지는 군에서 선택되는 1개이면, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제

할 수 있는 동시에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높일 수 있다. 또한, R<sup>1</sup>이 에틸렌기이면, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 높일 수 있다.

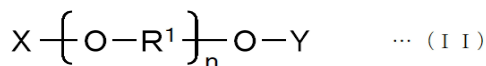
[0046] 여기서, 상기 식(I) 중의 n은, 2 이상인 것이 바람직하고, 3 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 이상인 것이 더욱 바람직하고, 13 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 30 이하인 것이 바람직하고, 23 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 이하인 것이 한층 더 바람직하다. 상기 n이 2 이상이면, 중합체의 전해액으로의 용출이 억제되기 때문에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높게 유지할 수 있다. 한편, 상기 n이 30 이하이면, 전기 화학 소자용 기능층의 흡수량을 적게 하고, 전해액과 물의 반응에 의한 가스 발생을 억제하여, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있다.

[0047] 한편, 상기 식(I) 중의 n이 2 이상인 경우, 옥사이드 구조 함유 단량체 단위에 포함되는 복수(n개)의 R<sup>1</sup>은, 전부 동일한 구조를 갖고 있어도 되고, 적어도 일부가 다른 구조를 갖고 있어도 되는 것으로 한다.

[0048] 상술한 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드, 펜틸렌옥사이드, 헥실렌옥사이드, 헵틸렌옥사이드, 옥틸렌 옥사이드, 노닐렌옥사이드, 데카닐렌옥사이드 등의 탄소수 1~10의 직쇄형 또는 분기형의 알킬렌옥사이드 및 그들의 유도체 등을 들 수 있다. 유도체로는, 치환기를 갖는 알킬렌옥사이드를 들 수 있다. 치환기로는, 상기 R<sup>1</sup>의 알킬렌기가 가질 수 있는 치환기와 동일한 치환기를 들 수 있다.

[0049] 또한, 상술한 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 하기 식(II):

[0050] [화학식 3]



[0051]

[0052] (식 중, R<sup>1</sup>은 상기와 같이, X 및 Y의 일방은 (메트)아크릴로일기, 타방은 수소 원자, (메트)아크릴로일기 또는 (메트)아크릴로일기 이외의 치환기를 나타내고, n은 양의 정수이다.)으로 나타내어지는 단량체도 들 수 있다.

[0053] 한편, 상기 식(II) 중의 n은, 상술한 식(I) 중의 n과 마찬가지로, 2 이상인 것이 바람직하고, 3 이상인 것이 보다 바람직하고, 4 이상인 것이 더욱 바람직하고, 13 이상인 것이 한층 더 바람직하며, 30 이하인 것이 바람직하고, 23 이하인 것이 보다 바람직하고, 20 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15 이하인 것이 한층 더 바람직하다.

[0054] 또한, 상기 식(II)에 있어서, X 또는 Y의 어느 일방이 (메트)아크릴로일기 이외의 치환기인 경우, 당해 치환기는, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 펜틸기 등의 탄소수 1~10의 직쇄형 또는 분기형의 알킬기 등일 수 있다.

[0055] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴로일기」란, 아크릴로일기 및/또는 메타크릴로일기를 의미한다.

[0056] 상기 식(II)으로 나타내어지는 단량체의 구체예로는, 예를 들어, 폴리(에틸렌글리콜)모노(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜)모노(메트)아크릴레이트, 폴리(스티렌글리콜)모노(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(에틸렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(프로필렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리(스티렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리(에틸렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리(프로필렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 에톡시폴리(스티렌글리콜) (메트)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 폴리(프로필렌글리콜)디(메트)아크릴레이트, 폴리(스티렌글리콜)디(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다.

[0057] 한편, 본 발명에 있어서 「(메트)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및/또는 메타크릴레이트를 의미한다.

[0058] 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율은, 특별히 한정되지 않고, 100 몰%여도 되지만, 20 몰% 이상인 것이 바람직하고, 25 몰% 이상인 것이 보다 바람직하고, 30 몰% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 80 몰% 이하인 것이 바람직하다. 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율이 20 몰% 이상이면, 중합체의 전해액으로의 용출이 억제되기 때문에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높게 유지할 수 있다. 또한, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 향상시킬 수도 있다. 한편, 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율이 80 몰% 이하이면, 전기 화학 소자용 기능층의 흡수량을 적게 하고, 전해액과 물의 반응에 의한 가스 발생을 억제하여, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있다.

[0059] [그 밖의 단량체 단위]

- [0060] 중합체는, 상술한 옥사이드 구조 함유 단량체 단위 이외의 그 밖의 단량체 단위를 포함하고 있어도 된다. 그러나 그 밖의 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체로는, 옥사이드 구조를 함유하지 않으면, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체, (메트)아크릴로니트릴, 산성기 함유 단량체 등을 들 수 있다.
- [0061] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)아크릴」이란, 아크릴 및/또는 메타크릴을 의미하고, 「(메트)아크릴로니트릴」이란, 아크릴로니트릴 및/또는 메타크릴로니트릴을 의미한다.
- [0062] 여기서, (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체로는, 예를 들어, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, n-프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, t-부틸아크릴레이트, 펜틸아크릴레이트, 헥실아크릴레이트, 헵틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 옥틸아크릴레이트, 노닐아크릴레이트, 데실아크릴레이트, 라우릴아크릴레이트, n-테트라데실아크릴레이트, 스테아릴아크릴레이트 등의 아크릴산알킬에스테르; 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, t-부틸메타크릴레이트, 펜틸메타크릴레이트, 헥실메타크릴레이트, 헵틸메타크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트 등의 옥틸메타크릴레이트, 노닐메타크릴레이트, 데실메타크릴레이트, 라우릴메타크릴레이트, n-테트라데실메타크릴레이트, 스테아릴메타크릴레이트 등의 메타크릴산알킬에스테르; 등을 들 수 있다.
- [0063] 또한, 산성기 함유 단량체로는, 예를 들어, 카르복실산기 함유 단량체, 술폰산기 함유 단량체, 및 인산기 함유 단량체를 들 수 있다.
- [0064] 그리고, 카르복실산기 함유 단량체로는, 모노카르복실산 및 그 유도체나, 디카르복실산 및 그 산 무수물 그리고 그들의 유도체 등을 들 수 있다.
- [0065] 모노카르복실산으로는, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산 등을 들 수 있다.
- [0066] 모노카르복실산 유도체로는, 2-에틸아크릴산, 이소크로톤산,  $\alpha$ -아세톡시아크릴산,  $\beta$ -trans-아릴옥시아크릴산,  $\alpha$ -클로로- $\beta$ -E-메톡시아크릴산 등을 들 수 있다.
- [0067] 디카르복실산으로는, 말레산, 푸마르산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0068] 디카르복실산 유도체로는, 메틸말레산, 디메틸말레산, 페닐말레산, 클로로말레산, 디클로로말레산, 플루오로말레산이나, 말레산노닐, 말레산데실, 말레산도데실, 말레산옥타데실, 말레산플루오로알킬 등의 말레산모노에스테르를 들 수 있다.
- [0069] 디카르복실산의 산 무수물로는, 무수 말레산, 아크릴산 무수물, 메틸 무수 말레산, 디메틸 무수 말레산 등을 들 수 있다.
- [0070] 또한, 카르복실산기 함유 단량체로는, 가수분해에 의해 카르복실기를 생성하는 산 무수물도 사용할 수 있다.
- [0071] 또한, 술폰산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 스티렌술폰산, 비닐술폰산, 메틸비닐술폰산, (메트)알릴술폰산, 3-알릴옥시-2-하이드록시프로판술폰산 등을 들 수 있다.
- [0072] 한편, 본 발명에 있어서, 「(메트)알릴」이란, 알릴 및/또는 메탈릴을 의미한다.
- [0073] 또한, 인산기 함유 단량체로는, 예를 들어, 인산-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산메틸-2-(메트)아크릴로일옥시에틸, 인산에틸-(메트)아크릴로일옥시에틸 등을 들 수 있다.
- [0074] [중합체의 조제]
- [0075] 중합체는, 상술한 옥사이드 구조 함유 단량체와 임의의 그 밖의 단량체를 포함하는 조성물을 중합함으로써 조제된다.
- [0076] 여기서, 단량체 조성물 중의 각 단량체의 함유 비율은, 통상, 원하는 중합체에 있어서의 단량체 단위의 비율과 동일하게 한다.
- [0077] 중합체의 중합 양식은, 특별히 한정되지는 않고, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 피상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법을 이용해도 된다. 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등의 부가 중합을 이용할 수 있다. 그리고, 중합에 사용되는 유화제, 분산제, 중합 개시제, 중합 조제 등은, 일반적으로 이용되는 것을 사용할 수 있고, 그 사용량도, 일반적으로 사용되는 양으로 한다.
- [0078] [중합체의 성상]

- [0079] 중합체의 수평균 분자량은 5000 이상일 필요가 있고, 5500 이상인 것이 바람직하고, 6000 이상인 것이 보다 바람직하며, 6200 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 당해 수평균 분자량은, 15000 이하일 필요가 있고, 14000 이하인 것이 바람직하고, 12000 이하인 것이 보다 바람직하며, 10800 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중합체의 수평균 분자량이 5000 이상이면, 중합체의 전해액으로의 용출이 억제되기 때문에, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높게 유지할 수 있다. 한편, 당해 수평균 분자량이 15000 이하이면, 전기 화학 소자용 기능층의 흡수량을 적게 하고, 전해액과 물의 반응에 의한 가스 발생을 억제하여, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있다.
- [0080] 또한, 중합체는, 예를 들어, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 폴리스티렌글리콜 등의 단독 중합체여도 되고, 공중합체여도 되는데, 공중합체인 것이 바람직하다. 중합체가 공중합체이면, 전기 화학 소자용 기능층에 2종류 이상의 단량체에서 유래하는 다양한 기능을 부여할 수 있다.
- [0081] 한편, 중합체는, 통상 수용성이다. 여기서, 수용성이란, 온도 50℃에서 중합체 0.5 g을 100 g의 물에 용해하였을 때에, 불용해분이 10.0 질량% 미만이 되는 것을 말한다.
- [0082] [중합체의 첨가량]
- [0083] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서의 중합체의 첨가량은, 특별히 한정되지 않지만, 후술하는 비도전성 입자 100 질량부에 대하여, 1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 3 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 90 질량부 이하인 것이 바람직하고, 80 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 50 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다. 비도전성 입자 100 질량부에 대한 중합체의 첨가량이 1 질량부 이상이면, 전기 화학 소자용 기능층의 필 강도를 높게 유지할 수 있다. 한편, 당해 중합체의 첨가량이 90 질량부 이하이면, 전기 화학 소자용 기능층의 흡수량을 적게 하고, 전해액과 물의 반응에 의한 가스 발생을 억제하여, 전기 화학 소자의 체적 팽창을 더욱 억제할 수 있다.
- [0084] <결착제>
- [0085] 결착제는, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 전기 화학 소자용 기능층 중에 있어서, 비도전성 입자 등의 성분을 결착하는 성분으로서 기능할 수 있다.
- [0086] 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 사용되는 결착제로는, 기지의 결착제를 사용할 수 있으나, 당해 결착제는, 상술한 중합체나, 후술하는 비도전성 입자로서 사용되는 유기 입자와는 다른 성분이다.
- [0087] 결착제로는, 예를 들어, 기능층의 배치 형성 위치에 따라, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 등의 불소계 중합체(불소 함유 단량체 단위를 주로 포함하는 중합체); 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR) 등의 지방족 공액 디엔/방향족 비닐계 공중합체(지방족 공액 디엔 단량체 단위 및 방향족 비닐 단량체 단위를 주로 포함하는 중합체) 및 그 수소화물; 부타디엔-아크릴로니트릴 공중합체(NBR) 등의 지방족 공액 디엔/아크릴로니트릴계 공중합체 및 그 수소화물; 그리고 폴리비닐알코올(PVA) 등의 폴리비닐알코올계 중합체 등을 사용할 수 있다.
- [0088] 여기서, 상기 각종 단량체 단위를 형성할 수 있는 각종 단량체로는, 기지의 것을 사용할 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 1종 또는 복수종의 단량체 단위를 「주로 포함한다」는 것은, 「중합체에 함유되는 전체 단량체 단위의 양을 100 질량%로 한 경우에, 당해 1종의 단량체 단위의 함유 비율, 또는 당해 복수종의 단량체 단위의 함유 비율의 합계가 50 질량%를 초과하는」 것을 의미한다.
- [0089] [결착제의 조제]
- [0090] 결착제의 조제 방법으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 예를 들어, 각종 단량체 단위를 형성할 수 있는 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합함으로써 조제된다. 중합 양식으로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 용액 중합법, 현탁 중합법, 괴상 중합법, 유화 중합법 등의 어느 방법을 이용해도 된다. 중합 반응으로는, 이온 중합, 라디칼 중합, 리빙 라디칼 중합 등의 부가 중합을 이용할 수 있다. 그리고, 중합에 사용되는 유화제, 분산제, 중합 개시제, 중합 조제 등은, 일반적으로 이용되는 것을 사용할 수 있고, 그 사용량도, 일반적으로 사용되는 양으로 한다.
- [0091] [결착제의 성상]
- [0092] 결착제의 성상으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 결착제의 유리 전이 온도는 -75℃ 이상인 것이 바람직하고, -55℃ 이상인 것이 보다 바람직하고, -35℃ 이상인 것이 더욱 바람직하며, 5℃ 이하인 것이 바람직하고, 0℃ 이하인 것이 보다 바람직하다. 결착제의 유리 전이 온도가 상술한 값의 범위 내이면, 본 발명의 전

기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성한 기능층의 유연성, 권회성 및 결합성 등의 특성이 호적하게 유지된다.

- [0093] 한편, 결합제의 유리 전이 온도는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0094] 또한, 결합제가 입자상인 경우, 결합제의 분산성을 높이는 관점에서, 당해 결합제의 체적 평균 입자경 D50은, 0.1  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하며, 0.5  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.45  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 0.4  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0095] 한편, 결합제의 체적 평균 입자경 D50은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0096] 한편, 결합제는, 통상 비수용성이다. 여기서, 비수용성이란, 온도 50°C에서 중합체 0.5 g을 100 g의 물에 용해하였을 때에, 불용해분이 50.0 질량% 이상이 되는 것을 말한다.
- [0097] [결합제의 첨가량]
- [0098] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서의 결합제의 첨가량은, 특별히 한정되는 일은 없지만, 비도전성 입자 100 질량부에 대하여 0.1 질량부 이상인 것이 바람직하고, 0.2 질량부 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 질량부 이상인 것이 더욱 바람직하며, 20 질량부 이하인 것이 바람직하고, 15 질량부 이하인 것이 보다 바람직하고, 10 질량부 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0099] <비도전성 입자>
- [0100] 비도전성 입자로는, 특별히 한정되지 않고, 전기 화학 소자에 사용되는 기지의 비도전성 입자를 들 수 있다.
- [0101] 비도전성 입자의 첨가량은, 전기 화학 소자 기능층용 조성물 중의 고형분 환산으로 10 질량% 이상인 것이 바람직하고, 20 질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 50 질량% 이상인 것이 더욱 바람직하며, 99 질량% 이하인 것이 바람직하고, 97 질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 95 질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 비도전성 입자를 포함하면, 당해 도전성 입자에서 유래하는 다양한 기능을 전기 화학 소자용 기능층에 부여함으로써, 전기 화학 소자의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다.
- [0102] 여기서, 비도전성 입자로는, 무기 입자 및 유기 입자의 적어도 일방을 사용할 수 있고, 무기 입자 및 유기 입자의 양방을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0103] 이하에 비도전성 입자로서 사용되는 무기 입자 및 유기 입자에 대하여 상세히 서술한다.
- [0104] [무기 입자]
- [0105] 무기 입자로는, 예를 들어, 산화알루미늄(알루미나), 수화 알루미늄 산화물(베마이트), 산화규소, 산화마그네슘(마그네시아), 산화칼슘, 산화티탄(티타니아),  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{ZrO}$ , 알루미늄-실리카 복합 산화물 등의 산화물 입자; 질화알루미늄, 질화붕소 등의 질화물 입자; 실리콘, 다이아몬드 등의 공유 결합성 결정 입자; 황산바륨, 불화칼슘, 불화바륨 등의 난용성 이온 결정 입자; 텔크, 몬모렐로나이트 등의 점토 미립자; 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 알루미늄, 베마이트, 산화티탄, 및 황산바륨을 사용하는 것이 바람직하다. 한편, 상술한 무기 입자는 1종류를 단독으로, 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0106] 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 비도전성 입자로서 무기 입자를 포함하면, 전기 화학 소자용 기능층의 강도나 내열성을 향상시킬 수 있다.
- [0107] -무기 입자의 물성-
- [0108] 무기 입자의 물성으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 무기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 0.1  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 0.2  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고, 0.3  $\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하며, 1  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.9  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 무기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 0.1  $\mu\text{m}$  이상이면, 기능층의 이온 전도성의 저하가 억제되어, 전기 화학 소자의 전기적 특성, 특히 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 당해 체적 평균 입자경 D50이 1  $\mu\text{m}$  이하이면, 기능층에 양호한 접착 기능을 발휘시킬 수 있다. 또한, 체적 평균 입자경 D50이 1  $\mu\text{m}$  이하인 무기 입자를 사용하면, 기능층의 두께를 얇게 해도, 우수한 보호 기능을 발휘하는 기능층이 얻어지기 때문에, 전기 화학 소자를 고용량화할 수 있다.
- [0109] 한편, 무기 입자의 체적 평균 입자경 D50은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있

다.

- [0110] -무기 입자의 첨가량-
- [0111] 무기 입자의 첨가량으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 비도전성 입자의 총 첨가량 100 질량부에 대하여 80 질량부 이상 99 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0112] [유기 입자]
- [0113] 유기 입자로는, 상술한 중합체 및 결정체와 다른 것이면, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP) 공중합체 등의 불소계 중합체(불소 함유 단량체 단위를 주로 포함하는 중합체); 및 아크릴계 중합체((메트)아크릴산알킬에스테르 단량체 단위를 주로 포함하는 중합체) 등을 들 수 있다. 전기 화학적 안정성의 관점에서, 아크릴계 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 상기 각종 단량체 단위를 형성할 수 있는 각종 단량체로는, 상술한 결정체와 마찬가지로, 기지의 것을 사용할 수 있다.
- [0114] 전기 화학 소자 기능층용 조성물이 비도전성 입자로서 유기 입자를 포함하면, 전기 화학 소자용 기능층이 전해액 중에 있어서 우수한 접착성을 발휘하여, 당해 기능층을 구비하는 전기 화학 소자의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다.
- [0115] 여기서, 유기 입자로서, 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 코어셸 구조란, 조성 및 또는 성상이 서로 다른 중합체에 의해 각각 형성된 코어부 및 셸부를 갖는 구조를 의미한다. 당해 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체로는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들어, 코어부가, 스티렌 등의 방향족 모노비닐 단량체; (메트)아크릴로니트릴 등의 (메트)아크릴로니트릴 단량체; (메트)아크릴산메틸, (메트)아크릴산에틸, (메트)아크릴산부틸, 2-에틸헥실(메트)아크릴레이트 등의 (메트)아크릴산알킬에스테르 단량체; (메트)아크릴산 등의 산기 함유 단량체; 및 에틸렌디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 디에틸렌글리콜디아크릴레이트, 1,3-부틸렌글리콜디아크릴레이트 등의 디(메트)아크릴산에스테르 화합물 등의 가교성 단량체를 중합함으로써 형성된 중합체이고, 셸부가, 스티렌 및 스티렌술폰산 등의 스티렌 유도체 등의 방향족 모노비닐 단량체; 및 (메트)아크릴산 등의 산기 함유 단량체를 중합하여 형성된 중합체일 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체에 있어서, 셸부는, 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 것이 바람직하다. 즉, 유기 입자의 셸부는, 코어부의 외표면을 덮고 있으나, 코어부의 외표면의 전체를 덮고 있지 않은 것이 바람직하다. 외관상, 코어부의 외표면이 셸부에 의해 완전히 덮여 있는 것처럼 보이는 경우라도, 셸부의 내외를 연통하는 구멍이 형성되어 있으면, 그 셸부는 코어부의 외표면을 부분적으로 덮는 셸부이다. 따라서, 예를 들어, 셸부의 외표면(즉, 유기 입자의 둘레면)에서부터 코어부의 외표면까지 연통하는 세공을 갖는 셸부를 구비하는 유기 입자는, 상기 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체에 포함된다.
- [0117] -유기 입자의 조제-
- [0118] 유기 입자는, 상술한 단량체를 포함하는 단량체 조성물을, 예를 들어 물 등의 수계 용매 중에서 중합함으로써 조제할 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.
- [0119] 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.
- [0120] 또한, 중합에는, 유화제, 중합 개시제, 중합 조제, 분산 안정제, 보조 안정제 등의 첨가제를 사용할 수 있다.
- [0121] 유화제, 중합 개시제, 중합 조제로는, 일반적으로 이용되는 것을 사용할 수 있고, 이들의 사용량도, 일반적으로 사용되는 양으로 할 수 있다.
- [0122] 또한, 유기 입자가 상술한 코어셸 구조를 갖는 입자상 중합체인 경우, 당해 입자상 중합체는, 예를 들어, 코어부의 중합체의 단량체와, 셸부의 중합체의 단량체를 사용하고, 경시적으로 그들 단량체의 비율을 바꾸어 단계적으로 중합함으로써 조제할 수 있다. 구체적으로는, 당해 입자상 중합체는, 앞선 단계의 중합체를 뒤의 단계의 중합체가 순차적으로 피복하는 것과 같은 연속된 다단계 유화 중합법 및 다단계 현탁 중합법에 의해 조제할 수 있다.
- [0123] -유기 입자의 물성-

- [0124] 유기 입자의 물성으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 0.1  $\mu\text{m}$  이상인 것이 바람직하고, 0.12  $\mu\text{m}$  이상인 것이 보다 바람직하고, 0.15  $\mu\text{m}$  이상인 것이 더욱 바람직하며, 1  $\mu\text{m}$  이하인 것이 바람직하고, 0.9  $\mu\text{m}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 0.8  $\mu\text{m}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 0.1  $\mu\text{m}$  이상이면, 전기 화학 소자용 기능층의 내부 저항의 상승이 억제되기 때문에, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다. 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50이 1  $\mu\text{m}$  이하이면, 전해액 중에서의 유기 입자의 접착성이 높아지기 때문에, 전기 화학 소자의 고온 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0125] 한편, 유기 입자의 체적 평균 입자경 D50은, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0126] 또한, 유기 입자의 전해액 팽윤도는, 1배 이상인 것이 바람직하고, 1.2배 이상인 것이 보다 바람직하고, 1.5배 이상인 것이 더욱 바람직하며, 16배 이하인 것이 바람직하고, 10배 이하인 것이 보다 바람직하고, 5배 이하인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자의 전해액 팽윤도가 상술한 값의 범위 내이면, 전기 화학 소자용 기능층이 전해액 중에서 우수한 접착성을 발휘하기 때문에, 당해 기능층을 구비하는 전기 화학 소자의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다.
- [0127] 한편, 유기 입자의 전해액 팽윤도는, 본 명세서의 실시예에 기재된 측정 방법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [0128] 또한, 유기 입자의 유리 전이 온도는, 10 $^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 바람직하고, 20 $^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 보다 바람직하고, 30 $^{\circ}\text{C}$  이상인 것이 더욱 바람직하며, 110 $^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 바람직하고, 90 $^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 보다 바람직하고, 80 $^{\circ}\text{C}$  이하인 것이 더욱 바람직하다. 유기 입자의 유리 전이 온도가 상술한 값의 범위 내에 있으면, 전기 화학 소자용 기능층이 전해액 중에서 우수한 접착성을 발휘하기 때문에, 당해 기능층을 구비하는 전기 화학 소자의 전기적 특성을 양호하게 향상시킬 수 있다.
- [0129] 한편, 유기 입자는, 통상 비수용성이다. 여기서, 비수용성이란, 온도 50 $^{\circ}\text{C}$ 에서 중합체 0.5 g을 100 g의 물에 용해하였을 때에, 불용해분이 50.0 질량% 이상이 되는 것을 말한다.
- [0130] -유기 입자의 첨가량-
- [0131] 유기 입자의 첨가량으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 비도전성 입자의 총 첨가량 100 질량부에 대하여 1 질량부 이상 20 질량부 이하인 것이 바람직하다.
- [0132] 또한, 첨가하는 비도전성 입자에서 차지하는 유기 입자의 비율로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 5 체적% 이상인 것이 바람직하고, 50 체적% 이하인 것이 바람직하다. 당해 유기 입자의 비율이 5 체적% 이상이면, 전기 화학 소자용 기능층의 프로세스 접착성을 높게 유지할 수 있다. 한편, 당해 유기 입자의 비율이 50 체적% 이하이면, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 높게 유지할 수 있다.
- [0133] <전극 활물질 입자>
- [0134] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성된 기능층이 전극 합제층으로서 사용되는 경우, 전기 화학 소자 기능층용 조성물은 전극 활물질 입자를 포함하고 있어도 된다.
- [0135] 전극 활물질 입자로는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2014-42063호에 개시되어 있는 전극 활물질 등으로 이루어지는 입자를 사용할 수 있다.
- [0136] <첨가제>
- [0137] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물은, 상술한 성분 이외에도, 임의의 그 밖의 성분을 포함하고 있어도 된다. 상기 그 밖의 성분은, 전지 반응에 영향을 미치지 않는 것이면 특별히 한정되지 않고, 공지의 것을 사용할 수 있다. 또한, 이들 그 밖의 성분은, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0138] 상기 그 밖의 성분으로는, 예를 들어, 분산제, 증점제, 및 젖음제 등의 기지의 첨가제를 들 수 있다.
- [0139] <용매>
- [0140] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 사용되는 용매로는, 상술한 중합체, 결합제, 비도전성 입자, 전극 활물질 입자, 및 첨가제를 용해 또는 분산 가능하면, 특별히 한정되는 일은 없고, 예를 들어, 물, N-메틸피롤리돈(NMP), 및 아세톤 등의 기지의 용매를 사용할 수 있다.

- [0141] 한편, 상술한 용매는 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상의 혼합액으로서 사용해도 된다.
- [0142] <전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제>
- [0143] 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제 방법은, 특별히 한정은 되지 않는다.
- [0144] 예를 들어, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층이 전극 합체층으로서 사용되는 경우, 상술한 중합체와, 전극 활물질 입자와, 필요에 따라 사용되는 결합제와, 그 밖의 성분을, 용매의 존재 하에서 혼합하여 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 조제할 수 있다.
- [0145] 또한, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층이 다공막층으로서 사용되는 경우, 상술한 중합체와, 비도전성 입자와, 필요에 따라 사용되는 결합제와, 그 밖의 성분을, 용매의 존재 하에서 혼합하여 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 조제할 수 있다.
- [0146] 그리고, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 사용하여 형성되는 기능층이 접착층으로서 사용되는 경우, 상술한 중합체와, 필요에 따라 사용되는 결합제를 용매로 희석하여 전기 화학 소자 기능층용 조성물로서 사용할 수도 있고, 상술한 중합체와, 필요에 따라 사용되는 결합제와, 그 밖의 성분을, 용매의 존재 하에서 혼합하여 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 조제할 수도 있다.
- [0147] 한편, 혼합 방법은 특별히 제한되지 않지만, 통상 사용될 수 있는 교반기나, 분산기를 사용하여 혼합을 행한다.
- [0148] (전기 화학 소자용 기능층)
- [0149] 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층은, 비수계 이차 전지 내에 있어서 전자의 수수 또는 보강 혹은 접착 등의 기능을 담당하는 층으로, 기능층으로는, 예를 들어, 전기 화학 반응을 통하여 전자의 수수를 행하는 전극 합체 층이나, 내열성이나 강도를 향상시키는 다공막층이나, 접착성을 향상시키는 접착층 등을 들 수 있다.
- [0150] 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층은, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물로부터 형성된 것으로, 예를 들어, 상술한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 적절한 기재의 표면에 도포하여 도막을 형성한 후, 형성한 도막을 건조함으로써 형성할 수 있다.
- [0151] 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 사용하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.
- [0152] <기재>
- [0153] 여기서, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 도포하는 기재에 제한은 없으며, 예를 들어, 이형 기재의 표면에 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 도막을 형성하고, 그 도막을 건조하여 기능층을 형성하고, 기능층으로부터 이형 기재를 떼어 내도록 해도 된다. 이와 같이, 이형 기재로부터 떼어 내진 기능층을 자립막으로서 전기 화학 소자의 구성 부재의 형성에 사용할 수도 있다.
- [0154] 그러나, 기능층을 떼어 내는 공정을 생략하여 구성 부재의 제조 효율을 높이는 관점에서는, 기재로서, 집전체, 세퍼레이터 기재, 또는 전극 기재를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 전극 합체층의 조제시에는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을, 기재로서의 집전체 상에 도포하는 것이 바람직하다. 또한, 다공막층이나 접착층을 조제할 때에는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을, 세퍼레이터 기재 또는 전극(부극 혹은 정극) 기재 상에 도포하는 것이 바람직하고, 세퍼레이터 기재 또는 부극 기재 상에 도포하는 것이 보다 바람직하며, 세퍼레이터 기재 상에 도포하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0155] [집전체]
- [0156] 집전체로는, 전기 도전성을 갖고, 또한, 전기 화학적으로 내구성이 있는 재료가 사용된다. 구체적으로는, 집전체로는, 예를 들어, 철, 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스강, 티탄, 탄탈, 금, 백금 등으로 이루어지는 집전체를 사용할 수 있다. 그 중에서도, 부극에 사용하는 집전체로는 구리박이 특히 바람직하다. 또한, 정극에 사용하는 집전체로는, 알루미늄박이 특히 바람직하다. 한편, 상기의 재료는, 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 임의의 비율로 조합하여 사용해도 된다.
- [0157] [세퍼레이터 기재]
- [0158] 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 폴리에틸렌제의 미다공막이나 부직포가 바람직하다.

- [0159] [전극 기재]
- [0160] 전극 기재(정극 기재 및 부극 기재)로는, 특별히 한정되지 않지만, 상술한 집전체 상에, 전극 활물질 입자 및 결합제를 포함하는 전극 합제층이 형성된 전극 기재를 들 수 있다.
- [0161] 전극 기재 중의 전극 합제층에 포함되는 전극 활물질 입자 및 결합제로는, 특별히 한정되지 않고, (전기 화학 소자 기능층용 조성물)의 항에서 상술한 전극 활물질 입자, 및 결합제를 사용할 수 있다. 한편, 전극 기재 중의 전극 합제층으로서, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 사용해도 된다.
- [0162] <전기 화학 소자용 기능층의 형성 방법>
- [0163] 상술한 집전체, 세퍼레이터 기재, 전극 기재 등의 기재 상에 전기 화학 소자용 기능층을 형성하는 방법으로는, 이하의 방법을 들 수 있다.
- [0164] 1) 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 기재의 표면(전극 기재의 경우에는 전극 합제층측의 표면, 이하 동일)에 도포하고, 이어서 건조하는 방법;
- [0165] 2) 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 기재를 침지 후, 이것을 건조하는 방법; 및
- [0166] 3) 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 이형 기재 상에 도포하고, 건조하여 기능층을 제조하고, 얻어진 기능층을 기재의 표면에 전사하는 방법.
- [0167] 이들 중에서도, 상기 1)의 방법이, 기능층의 층두께 제어를 하기 쉬운 점에서 특히 바람직하다. 상기 1)의 방법은, 상세하게는, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 공정(도포 공정)과, 기재 상에 도포된 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 건조시켜 기능층을 형성하는 공정(건조 공정)을 포함한다.
- [0168] [도포 공정]
- [0169] 그리고, 도포 공정에 있어서, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 기재 상에 도포하는 방법으로는, 특별히 제한은 없으며, 예를 들어, 닥터 블레이드법, 리버스 롤법, 다이렉트 롤법, 그라비아법, 익스트루전법, 브러시 도포법 등의 방법을 들 수 있다.
- [0170] [건조 공정]
- [0171] 또한, 건조 공정에 있어서, 기재 상의 전기 화학 소자 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.
- [0172] <기능층의 성장>
- [0173] 상술한 방법에 의해 형성된 전기 화학 소자용 기능층의 성장으로는, 특별히 한정되는 일은 없지만, 당해 기능층의 두께가 0.1 μm 이상인 것이 바람직하고, 0.3 μm 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.5 μm 이상인 것이 더욱 바람직하며, 10 μm 이하인 것이 바람직하고, 7 μm 이하인 것이 보다 바람직하고, 5 μm 이하인 것이 더욱 바람직하다. 기능층의 두께가 0.1 μm 이상이면, 기능층의 강도를 충분히 확보할 수 있다. 한편, 기능층의 두께가 10 μm 이하이면, 기능층에 있어서의 이온 확산성을 양호하게 유지함으로써, 전기 화학 소자의 저온 출력 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0174] (전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 전기 화학 소자용 구성 부재)
- [0175] 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 전기 화학 소자용 구성 부재(세퍼레이터 및 전극)는, 본 발명의 효과를 현저하게 손상시키지 않는 한, 상술한 본 발명의 기능층과, 기재 이외의 구성 요소를 구비하고 있어도 된다. 이러한 구성 요소로는, 특별히 한정되지 않고, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층에 해당하지 않는 전극 합제층, 다공막층, 및 접착층 등을 들 수 있다.
- [0176] 또한, 구성 부재는, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 복수 종류 구비하고 있어도 된다. 예를 들어, 전극은, 집전체 상에 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물로부터 형성되는 전극 합제층을 구비하고, 또한, 당해 전극 합제층 상에 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물로부터 형성되는 다공막층 및/또는 접착층을 구비하고 있어도 된다. 또한, 예를 들어, 세퍼레이터는, 세퍼레이터 기재 상에 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용 조성물로부터 형성되는 다공막층을 구비하고, 또한, 당해 다공막층 상에 본 발명의 전기 화학 소자 기능층용

조성물로부터 형성되는 접촉층을 구비하고 있어도 된다.

- [0177] (전기 화학 소자)
- [0178] 본 발명의 전기 화학 소자는, 특별히 한정되지 않고, 리튬 이온 이차 전지나 전기 이중층 커패시터이고, 바람직하게는 리튬 이온 이차 전지이다.
- [0179] 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자는, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 것을 특징으로 한다.
- [0180] 여기서, 이하에서는, 일례로서 전기 화학 소자가 리튬 이온 이차 전지인 경우에 대하여 설명하는데, 본 발명은 하기의 일례에 한정되는 것은 아니다.
- [0181] 본 발명의 전기 화학 소자의 일례로서의 리튬 이온 이차 전지는, 정극, 부극, 세퍼레이터, 및 전해액을 구비하고, 당해 정극, 부극, 및 세퍼레이터의 적어도 하나가, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비한다. 그리고, 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 이차 전지는, 체적 팽창이 적고, 고성능이다.
- [0182] <정극, 부극 및 세퍼레이터>
- [0183] 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 이차 전지에 사용하는 정극, 부극 및 세퍼레이터는, 적어도 하나가, 상술한 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 전지 부재이다. 한편, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하지 않는 정극, 부극 및 세퍼레이터로는, 특별히 한정되지 않고, 기지의 정극, 부극 및 세퍼레이터를 사용할 수 있다.
- [0184] <전해액>
- [0185] 전해액으로는, 통상, 유기 용매에 지지 전해질을 용해한 유기 전해액이 사용된다. 리튬 이온 이차 전지의 지지 전해질로는, 예를 들어, 리튬염이 사용된다. 리튬염으로는, 예를 들어,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{NLi}$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ ,  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)\text{NLi}$  등을 들 수 있다. 그 중에서도, 용매에 녹기 쉬워 높은 해리도를 나타내므로,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 가 바람직하다. 한편, 전해질은 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 통상은, 해리도가 높은 지지 전해질을 사용할수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 지지 전해질의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0186] 전해액에 사용하는 유기 용매로는, 지지 전해질을 용해할 수 있는 것이면 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 디메틸카보네이트(DMC), 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 프로필렌카보네이트(PC), 부틸렌카보네이트(BC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 비닐렌카보네이트(VC) 등의 카보네이트류;  $\gamma$ -부티로락톤, 포름산메틸 등의 에스테르류; 1,2-디메톡시에탄, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; 술포란, 디메틸술폭시드 등의 함황 화합물류; 등이 호적하게 사용된다. 또한, 이들 용매의 혼합액을 사용해도 된다. 그 중에서도, 유전율이 높고, 안정적인 전위 영역이 넓으므로, 카보네이트류가 바람직하다. 통상, 사용하는 용매의 점도가 낮을수록 리튬 이온 전도도가 높아지는 경향이 있으므로, 용매의 종류에 의해 리튬 이온 전도도를 조절할 수 있다.
- [0187] 한편, 전해액 중의 전해질의 농도는 적당히 조절할 수 있다. 또한, 전해액에는, 기지의 첨가제를 첨가해도 된다.
- [0188] <리튬 이온 이차 전지의 제조 방법>
- [0189] 본 발명의 전기 화학 소자로서의 리튬 이온 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, 본 발명의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 전지 부재로 한다. 또한, 전지 용기에는, 필요에 따라 익스팬디드 메탈이나, 퓨즈, PTC 소자 등의 과전류 방지 소자, 리드판 등을 넣어, 전지 내부의 압력 상승, 과충방전의 방지를 해도 된다. 전지의 형상은, 예를 들어, 코인형, 버튼형, 시트형, 원통형, 각형, 편평형 등, 어느 것이라도 좋다.
- [0190] **실시예**
- [0191] 이하, 본 발명에 대한 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.

- [0192] 실시예 및 비교예에 있어서, 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율, 중합체의 수평균 분자량, 결합제 및 유기 입자의 유리 전이 온도, 결합제 및 비도전성 입자의 체적 평균 입자경 D50, 유기 입자의 전해액에 대한 팽윤도, 기능층의 필 강도, 그리고, 리튬 이온 이차 전지의 셀의 체적 변화 및 저온 출력 특성은, 하기의 방법으로 평가하였다.
- [0193] <중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율>
- [0194] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 중합체에 대하여, 측정 용매로서 중수소화 클로로포름을, 화학 시프트의 표준 물질로서 테트라메틸실란을 사용하고, 핵자기 공명 분광법에 의해 <sup>1</sup>HNMR 스펙트럼 측정 및 <sup>13</sup>CNMR 스펙트럼 측정을 행하였다. 얻어진 각 피크 면적비로부터, 중합체에 있어서의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율(몰%)을 구하였다.
- [0195] <수평균 분자량>
- [0196] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 중합체를, 디메틸포름아미드에 용해시켜 1% 용액을 조제하여, 측정 샘플로 하였다. 표준 물질로서 폴리스티렌, 전개 용매로서 디메틸포름아미드의 10 체적% 수용액에 0.85 g/mL의 질산나트륨을 용해시킨 용액을 사용하고, GPC 측정을 행함으로써, 각 중합체의 수평균 분자량을 구하였다.
- [0197] 한편, GPC 측정 장치로는 HLC-8220GPC(토소사 제조), 검출기로는 HLC-8320GPCRI 검출기(토소사 제조), 측정 컬럼으로는 TSKgeISuperHZM-M(토소사 제조)을 사용하고, 측정 온도 40℃, 전개 용매 유속 0.6 mL/min, 샘플 주입량 20 μL의 조건으로 측정을 행하였다.
- [0198] <유리 전이 온도>
- [0199] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 결합제 또는 유기 입자를 포함하는 분산액을 50% 습도, 23~25℃의 환경 하에서 3일간 건조시켜, 두께 1±0.3 mm의 필름을 얻었다. 이 필름을, 120℃의 열풍 오븐으로 1시간 건조시켰다. 그 후, 건조시킨 필름을 샘플로 하여, JIS K7121에 준하여, 측정 온도 -100℃~180℃, 승온 속도 5℃/분으로, 시차 주사 열량 분석계(DSC6220SII, 나노테크놀로지사 제조)를 사용하여 유리 전이 온도(℃)를 측정하였다.
- [0200] <체적 평균 입자경 D50>
- [0201] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 결합제 및 비도전성 입자에 대하여, 레이저 회절·광산란 방식 입도 분포 측정 장치(LS230, 베크만 쿨터사 제조)를 사용하여, 체적 평균 입자경 D50을 측정하였다.
- [0202] <전해액에 대한 팽윤도>
- [0203] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 유기 입자의 수분산액을 구리박 상에 도포하고, 50℃에서 20분, 120℃에서 20분, 열풍 건조기로 건조시켜 1 cm × 1 cm의 필름(두께: 100 μm)을 제작하고, 중량 M0을 측정하였다. 그 후, 얻어진 필름을 전해액에 60℃에서 72시간 침지하였다. 한편, 전해액으로는, 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 비닐렌카보네이트(VC)의 혼합 용매(EC/DEC/VC = 68.5/30/1.5(체적비))에 지지 전해질로서 LiPF<sub>6</sub>을 1 M의 농도로 녹인 것을 사용하였다. 침지 후의 필름의 표면의 전해액을 닦아내고, 중량 M1을 측정하였다. 그리고, 하기 식에 따라, 유기 입자의 전해액에 대한 팽윤도를 산출하였다.
- [0204] 전해액에 대한 팽윤도 = M1/M0
- [0205] <기능층의 필 강도>
- [0206] 실시예 및 비교예에서 얻어진, 정극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체, 그리고, 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체를, 각각 10 mm 폭으로 잘라내어, 시험편을 얻었다. 이 시험편을 전해액 중에 온도 60℃에서 3일간 침지하였다. 이 때, 전해액으로는, 용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트 = 68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1 M의 LiPF<sub>6</sub>을 사용하였다. 그 후, 시험편을 취출하여, 표면에 부착된 전해액을 닦아내고, 당해 시험편을, 전극(정극 또는 부극)의 표면을 아래로 하여, 전극의 표면에 셀로판 테이프를 첨부하였다. 이 때, 셀로판 테이프는 수평한 시험대에 고정해 두었다. 또한, 셀로판 테이프로는, JIS Z1522에 규정되는 것을 사용하였다. 그 후, 세퍼레이터의 일단을 연직 상방으로 인장 속도 50 mm/분으로 잡아당겨 떼어냈을 때의 응력을 측정하였다. 당해 측정을, 정극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체, 그리고, 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체에서 각각 3회의 합계 6회 행하고, 응력의 평균값을 구하여, 얻어진 평균값을 기능층의 필 강도

로서, 하기와 같이 평가하였다.

- [0207] A: 필 강도 5.0 N/m 이상
- [0208] B: 필 강도 3.0 N/m 이상 5.0 N/m 미만
- [0209] C: 필 강도 0.5 N/m 이상 3.0 N/m 미만
- [0210] D: 필 강도 0.5 N/m 미만
- [0211] <셀의 체적 변화>
- [0212] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 이온 이차 전지를, 25℃의 환경 하에서 24시간 정치하였다. 이어서, 25℃의 환경 하에서, 0.1 C의 충전 레이트로 4.35 V까지 충전하고, 0.1 C의 방전 레이트로 2.75 V까지 방전하는 충방전의 조작을 행하였다. 그 후, 전지의 셀을 유동 파라핀에 침지하고, 그 체적 V0을 측정하였다. 또한, 60℃ 환경 하에서, 0.1 C의 충전 레이트로 4.35 V까지 충전하고 0.1 C의 방전 레이트로 2.75 V까지 방전하는 충방전의 조작을 1000 사이클 반복하였다. 1000 사이클의 충방전을 행한 후의 전지의 셀을 유동 파라핀에 침지하고, 그 체적 V1을 측정하였다.
- [0213] 충방전을 1000 사이클 반복하기 전후에서의 전지의 셀의 체적 변화율 ΔV를, 「 $\Delta V(\%) = (V1 - V0)/V0 \times 100$ 」으로 계산하였다. 이 체적 변화율 ΔV를, 하기의 기준으로 평가하였다. 이 체적 변화율 ΔV의 값이 작을수록, 리튬 이온 이차 전지가, 가스의 발생에 의한 체적 팽창을 억제하는 기능이 우수한 것을 나타낸다.
- [0214] A: 체적 변화율 ΔV가, 20% 미만이다.
- [0215] B: 체적 변화율 ΔV가, 20% 이상 30% 미만이다.
- [0216] C: 체적 변화율 ΔV가, 30% 이상 40% 미만이다.
- [0217] D: 체적 변화율 ΔV가, 40% 이상이다.
- [0218] <저온 출력 특성>
- [0219] 각 실시예 및 비교예에서 제조한 리튬 이온 이차 전지를, 온도 25℃의 분위기 하에서, 4.3 V까지 정전류 정전압(CCCV) 충전하여, 셀을 준비하였다. 준비한 셀을, 온도 -10℃의 분위기 하에서, 0.2 C 및 1 C의 정전류법에 의해, 3.0 V까지 방전하고, 전기 용량을 구하였다. 그리고, 전기 용량의 비(=(1 C에서의 전기 용량/0.2 C에서의 전기 용량) × 100(%))로 나타내어지는 방전 용량 유지율을 구하였다. 이들 측정을, 리튬 이온 이차 전지 5셀에 대하여 행하고, 각 셀의 방전 용량 유지율의 평균값을 저온 출력 특성으로서, 이하의 기준으로 평가하였다. 이 값이 클수록, 저온 출력 특성이 우수한 것을 나타낸다.
- [0220] A: 방전 용량 유지율의 평균값이 90% 이상
- [0221] B: 방전 용량 유지율의 평균값이 80% 이상 90% 미만
- [0222] C: 방전 용량 유지율의 평균값이 70% 이상 80% 미만
- [0223] D: 방전 용량 유지율의 평균값이 70% 미만
- [0224] (실시예 1)
- [0225] <중합체의 조제>
- [0226] 교반기 장착 유리 반응기의 내부를 질소 치환한 후에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서의 메톡시폴리에틸렌글리콜 아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 7.1 g, 그 밖의 단량체로서의 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 2.9 g과, 톨루엔 100.0 g을 당해 반응기 중에 첨가하고, 80℃에서 가열하였다. 중합 개시제로서 과황산암모늄 0.1 g을 첨가하고, 중합 전환율이 95%가 된 시점에서, 실온으로 냉각하여, 반응을 정지시켰다. 얻어진 반응물을 이배퍼레이터로 톨루엔을 제거하고, 중합체 A를 얻었다. 얻어진 중합체 A에 대하여, 옥사이드 구조 함유 단량체 단위의 비율 및 수평균 분자량을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0227] <결착제의 조제>
- [0228] 지방족 공액 디엔 단량체로서의 1,3-부타디엔 33 부, 방향족 비닐 단량체로서의 스티렌 62 부, 카르복실산기 함

유 단량체로서의 이타콘산 4 부, 연쇄 이동체로서의 tert-도데실메르캅탄 0.3 부, 유화제로서의 라우릴황산나트륨 0.3 부의 혼합물을 넣은 용기 A로부터 내압 용기 B로 혼합물의 첨가를 개시하는 동시에, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 1 부의 내압 용기 B로의 첨가를 개시하여, 중합을 개시하였다. 한편, 반응 온도는 75℃를 유지하였다.

[0229] 또한, 중합 개시로부터 4시간 후(혼합물의 70%를 내압 용기 B에 첨가한 후)에, 수산기 함유 단량체로서의 2-하이드록시에틸아크릴레이트(아크릴산-2-하이드록시에틸) 1 부를 1시간 30분에 걸쳐 내압 용기 B에 첨가하였다.

[0230] 중합 개시로부터 5시간 30분 후에, 상술한 단량체의 전량의 첨가가 완료되었다. 그 후, 85℃로 가온하여 6시간 더 반응시켰다.

[0231] 중합 전환율이 97%가 된 시점에서 냉각하여, 반응을 정지시켜, 입자상 중합체를 포함하는 혼합물을 얻었다. 이 입자상 중합체를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH를 8로 조정하였다. 그 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그리고, 냉각하여, 결착재로서의 스티렌-부타디엔 공중합체(SBR)의 입자상 중합체를 포함하는 수분산액(고형분 농도: 40%)을 얻었다. 얻어진 결착재에 대하여, 유리 전이 온도 및 체적 평균 입자경 D50을 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0232] <유기 입자의 조제>

[0233] 유기 입자로서, 코어셀 구조를 갖는 아크릴계 중합체를 조제하였다.

[0234] 먼저, 코어부의 형성에 있어서, 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 아크릴로니트릴 22 부와, 스티렌 42 부와, 아크릴산부틸 33 부와, 메타크릴산 2 부와, 에틸렌글리콜디메타크릴레이트 1 부와, 유화제로서의 도데실벤젠술폰산나트륨 1 부와, 이온 교환수 150 부와, 중합 개시제로서의 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 60℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서, 셀부를 형성하기 위하여, 스티렌 98 부와, 메타크릴산 2 부를 연속 첨가하고, 70℃로 가온하여 중합을 계속하고, 전환율이 96%가 된 시점에서, 냉각하여 반응을 정지시켜, 유기 입자로서, 셀부가 코어부의 외표면을 부분적으로 덮고 있는 아크릴계 중합체를 포함하는 수분산액을 얻었다. 얻어진 유기 입자에 대하여, 체적 평균 입자경 D50, 전해액에 대한 팽윤도, 및 유리 전이 온도를 측정하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0235] <비도전성 입자 슬러리 조성물의 조제>

[0236] 무기 입자로서의 알루미늄(스미토모 화학사 제조, 제품명 「AKP3000」, 체적 평균 입자경 D50: 0.5 μm) 86 부와 상술한 조작에서 얻어진 유기 입자 14 부를 혼합하였다. 이 때, 무기 입자(알루미늄)와 유기 입자를 합한 비도전성 입자에서 차지하는 유기 입자의 비율은 40 체적%였다. 또한, 당해 무기 입자(알루미늄)와 유기 입자를 합한 비도전성 입자 100 부에 대하여, 결착재 5 부와, 중점제로서의 폴리아크릴아미드 1.5 부와, 분산제로서의 폴리아크릴산 0.8 부를 첨가하고, 고형분 농도가 15%가 되도록 이온 교환수를 첨가하여, 불 밀을 사용해 혼합함으로써, 비도전성 입자 슬러리 조성물을 조제하였다.

[0237] <전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제>

[0238] 비도전성 입자 100 부에 대하여, 중합체 A의 첨가량이 고형분 상당으로 10 부가 되도록, 비도전성 입자 슬러리 조성물과 중합체 A를 교반 용기 내에서 혼합하였다. 또한 당해 혼합물을 이온 교환수로 희석하여, 고형분 농도 10%의 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 얻었다.

[0239] <전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터의 제조>

[0240] 세퍼레이터(폴리프로필렌제, 제품명 「셀가드 2500」) 기재 상에, 상기 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 도포하고, 50℃에서 3분간 건조시켰다. 이 조작을 세퍼레이터 기재의 양면에 대해 행하여, 두께 5 μm의 전기 화학 소자용 기능층을 양면에 구비하는 세퍼레이터(전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터)를 얻었다.

[0241] <부극의 제조>

[0242] 교반기 장착 5 MPa 내압 용기에, 1,3-부타디엔 33 부, 이타콘산(IA) 3.5 부, 스티렌(ST) 63.5 부, 유화제로서 도데실벤젠술폰산나트륨 0.4 부, 이온 교환수 150 부 및 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.5 부를 넣고, 충분히 교반한 후, 50℃로 가온하여 중합을 개시하였다. 중합 전환율이 96%가 된 시점에서 냉각하여 반응을 정지시켜, 부극 합제층용 결착재(SBR)를 포함하는 혼합물을 얻었다. 상기 부극 합제층용 결착재를 포함하는 혼합물에, 5% 수산화나트륨 수용액을 첨가하여, pH 8로 조정 후, 가열 감압 증류에 의해 미반응 단량체의 제거를 행하였다. 그 후, 30℃ 이하까지 냉각하여, 원하는 부극 합제층용 결착재를 포함하는 수분산액을 얻었다.

- [0243] 부극 활물질로서의 인조 흑연(체적 평균 입자경: 15.6  $\mu\text{m}$ ) 100 부, 점도 조정제로서의 카르복시메틸셀룰로오스 나트륨염(닛폰 제지사 제조 「MAC350HC」)의 2% 수용액을 고형분 상당으로 1 부, 및 이온 교환수를 혼합하여 고형분 농도 68%로 조정한 후, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 60분간 더 혼합하였다. 나아가 이온 교환수로 고형분 농도를 62%로 조정 한 후, 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15분간 더 혼합하였다. 상기 혼합액에, 상기의 부극 합재층용 결합제를 고형분 상당량으로 1.5 부, 및 이온 교환수를 넣어, 최종 고형분 농도가 52%가 되도록 조정하고, 다시 10분간 혼합하였다. 이것을 감압 하에서 탈포 처리하여 유동성이 좋은 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을 얻었다.
- [0244] 얻어진 리튬 이온 이차 전지 부극용 슬러리 조성물을, 콤팩터로, 집전체로서의 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 구리박 상에, 건조 후의 막두께가 150  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 구리박을 0.5 m/분의 속도로 60  $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전의 부 극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 부극 원단을 롤 프레스로 압연하여, 부극 합재층의 두께가 80  $\mu\text{m}$ 인 프레스 후의 부극을 얻었다.
- [0245] <정극의 제조>
- [0246] 정극 활물질로서의 체적 평균 입자경 12  $\mu\text{m}$ 의  $\text{LiCoO}_2$ 를 100 부와, 도전재로서의 아세틸렌 블랙(덴카 컴퍼니 리 미티드(Denka Company Limited) 제조, 제품명 「HS-100」)을 2 부와, 결합제로서의 폴리불화비닐리덴(쿠레하사 제조, 제품명 「#7208」)을 고형분 상당으로 2 부와, 용매로서의 N-메틸피롤리돈을 혼합하여 전체 고형분 농도 를 70%로 하였다. 이들을 플래네티리 믹서에 의해 혼합하여, 리튬 이온 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을 얻 었다.
- [0247] 얻어진 리튬 이온 이차 전지 정극용 슬러리 조성물을, 콤팩터로, 집전체인 두께 20  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄박 상에, 건조 후의 막두께가 150  $\mu\text{m}$  정도가 되도록 도포하고, 건조시켰다. 이 건조는, 알루미늄박을 0.5 m/분의 속도 로 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐 내를 2분간에 걸쳐 반송함으로써 행하였다. 그 후, 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분간 가열 처리하여, 프레스 전 의 정극 원단을 얻었다. 이 프레스 전의 정극 원단을 롤 프레스기로 압연함으로써, 정극 합재층을 구비하는 프 레스 후의 정극을 얻었다.
- [0248] 상술한 조작에 의해 얻어진 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 정극, 및 부극을 사용하여, 정극 및 세 퍼레이터를 구비하는 적층체, 그리고, 부극 및 세퍼레이터를 구비하는 적층체를 제작하고, 기능층의 필 강도에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0249] <리튬 이온 이차 전지의 제작>
- [0250] 얻어진 프레스 후의 정극을 49 cm  $\times$  5 cm의 장방형으로 잘라내어 정극 합재층측의 표면이 상측이 되도록 두고, 그 정극 합재층 상에 120 cm  $\times$  5.5 cm로 잘라낸 세퍼레이터를, 정극이 세퍼레이터의 길이 방향 좌측에 위치하 도록 배치하였다. 또한, 얻어진 프레스 후의 부극을 50  $\times$  5.2 cm의 장방형으로 잘라내고, 세퍼레이터 상에, 부극 합재층측의 표면이 세퍼레이터와 마주보도록, 또한, 부극이 세퍼레이터의 길이 방향 우측에 위치하도록 배 치하였다. 그리고, 얻어진 적층체를 권회기에 의해 권회하여, 권회체를 얻었다. 이 권회체를 전지의 외장으로 서의 알루미늄 포장재 외장으로 감싸고, 전해액(용매: 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트/비닐렌카보네이트 = 68.5/30/1.5(체적비), 전해질: 농도 1 M의  $\text{LiPF}_6$ )을 공기가 남지 않도록 주입하고, 또한 알루미늄 포장재 외장 의 개구를 150 $^{\circ}\text{C}$ 의 히트 시일로 폐구하여, 용량 800 mAh의 권회형 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.
- [0251] 얻어진 리튬 이온 이차 전지를 사용하여, 셀의 체적 변화 및 저온 출력 특성을 평가하였다. 결과를 표 1에 나 타낸다.
- [0252] (실시에 2)
- [0253] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 대신에 폴리프로필렌글리콜모노아 크릴레이트(닛폰 유지사 제조, 「블램머 AP 시리즈 AP-800」, R<sup>1</sup>: 프로필렌기, n: 13)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합제, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능 층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동 일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0254] (실시에 3)

- [0255] 중합체 A의 조제시에, 그 밖의 단량체로서, 2-EHA 대신에 아크릴로니트릴(AN)을 사용한 것 이외에는, 실시예 2와 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0256] (실시예 4)
- [0257] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 대신에 폴리스티렌글리콜모노아크릴레이트(R<sup>1</sup>: 페닐에틸렌기, n: 13)를 사용하고, 그 밖의 단량체로서 2-EHA 대신에 메타크릴산(MAA)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0258] 한편, 폴리스티렌글리콜모노아크릴레이트는 일본 특허 제5466374호에 기재된 방법에 따라 합성하였다.
- [0259] (실시예 5)
- [0260] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서의 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13)의 첨가량을 7.1 g에서 10 g으로 변경하고, 그 밖의 단량체로서의 2-EHA를 첨가하지 않고, 중합 개시제로서의 과황산암모늄의 첨가량을 0.1 g에서 1.9 g으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0261] (실시예 6-9)
- [0262] 중합체 A의 조제시에, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13)의 첨가량을 7.1 g에서, 각각 4.72 g(실시예 6), 5.44 g(실시예 7), 8.43 g(실시예 8), 9.35 g(실시예 9)으로 변경하고, 2-EHA의 첨가량을 2.9 g에서, 각각 5.28 g(실시예 6), 4.56 g(실시예 7), 1.57 g(실시예 8), 0.65 g(실시예 9)으로 변경하고, 중합 개시제로서의 과황산암모늄의 첨가량을 0.1 g에서, 각각 0.08 g(실시예 6), 0.09 g(실시예 7), 0.15 g(실시예 8), 0.17 g(실시예 9)으로 변경한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0263] (실시예 10)
- [0264] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 대신에 폴리에틸렌글리콜모노아크릴레이트(닛폰 유지사 제조, 「블램머 AE 시리즈 AE-90」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 2)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0265] (실시예 11)
- [0266] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 대신에 메톡시폴리에틸렌글리콜 #1000 메타크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 23)를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

- [0267] (실시에 12, 13)
- [0268] 중합체 A의 조제시에, 실시예 12에서는, 중합 온도를 80℃에서 70℃로 변경하고, 실시예 13에서는, 중합 개시제로서의 과황산암모늄의 첨가량을 0.1 g에서 0.11 g으로 각각 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결착제, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0269] (실시에 14)
- [0270] 결착제의 조제시에, 교반기를 구비한 반응기에, 이온 교환수 70 부, 유화제로서 라우릴황산나트륨(카오 케미컬사 제조, 제품명 「에말 2F」) 0.15 부, 및 과황산암모늄 0.5 부를, 각각 공급하고, 기상부를 질소 가스로 치환하고, 60℃로 승온하였다. 한편, 다른 용기에서 이온 교환수 50 부, 분산제로서 도데실벤젠술포산나트륨 0.7 부, 그리고, 중합성 단량체로서, 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA) 77.8 부, 아크릴로니트릴(AN) 20 부, 메타크릴산(MAA) 2 부, 및 알릴메타크릴레이트(AMA) 0.2 부를 혼합하여 단량체 혼합물을 얻었다. 이 단량체 혼합물을 4 시간에 걸쳐 상기 반응기에 연속적으로 첨가하여 중합을 행하였다. 첨가 중에는, 60℃에서 반응을 행하였다. 첨가 종료 후, 70℃에서 3시간 더 교반하여 반응을 종료하고, 결착제로서 아크릴계 결착제를 포함하는 수분산액을 얻었다.
- [0271] 결착제로서, SBR 대신에 상기의 아크릴계 결착제를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0272] (실시에 15)
- [0273] 비도전성 입자 슬러리 조성물의 조제시에, 무기 입자(알루미나)의 첨가량을 86 부 대신에 0 부, 유기 입자의 첨가량을 14 부 대신에 100 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결착제, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0274] (실시에 16)
- [0275] 유기 입자로서, 실시예 1에서 조제한 아크릴계 중합체 대신에, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP, SIGMA-ALDRICH사 제조)를 사용하고, 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 용매로서, 물 대신에 아세톤을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결착제, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0276] (실시에 17)
- [0277] 전기 화학 소자 기능층용 조성물에 있어서의 중합체 A의 첨가량이 100 부, 결착제의 첨가량이 5 부, 유기 입자의 첨가량이 0 부, 무기 입자의 첨가량이 0 부가 되도록, 비도전성 입자 슬러리 조성물 및 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제 방법을 변경하고, 또한, 중합체 A, 결착제, 비도전성 입자 슬러리 조성물 및 전기 화학 소자 기능층용 조성물의 조제에 사용하는 용매로서, 물 대신에 아세톤을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결착제, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 부극, 및 정극을 제조하였다. 또한, 얻어진 부극의 부극 합재층면에, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 도포하고, 50℃에서 3분간 건조시켜, 부극의 편면에 두께 0.1 μm의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 부극(전기 화학 소자용 기능층 형성 부극)을 얻었다. 당해 전기 화학 소자용 기능층 형성 부극을 사용하고, 또한, 전기 화학 소자용 기능층을 구비하지 않는 세퍼레이터를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0278] (실시에 18)
- [0279] 결착제로서, PVdF(쿠레하사 제조, 제품명 「#7208」)를 사용한 것 이외에는, 실시예 17과 동일하게 하여, 중합체 A, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 부극, 및 정극을 제조하였다. 또한, 얻어진 정극의 정극 활물질층면에, 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 도포하고, 50℃에서 3분간 건조시켜, 정극의 편면에 두께 0.1 μm의 전기 화학 소자용 기능층을 구비하는 정극(전기 화학 소자용 기능층 형성 정극)을 얻

었다. 당해 전기 화학 소자용 기능층 형성 정극을 사용하고, 또한, 전기 화학 소자용 기능층을 구비하지 않는 세퍼레이터를 사용한 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 하여, 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0280] (비교예 1)

[0281] 중합체 A의 조제시에, 옥사이드 구조 함유 단량체로서, 메톡시폴리에틸렌글리콜아크릴레이트(신나카무라 화학사 제조, 「메톡시폴리에틸렌글리콜 #550 아크릴레이트」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 13) 대신에 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(닛폰 유지사 제조, 「블렘머 PME 시리즈 PME-200」, R<sup>1</sup>: 에틸렌기, n: 4) 및 폴리프로필렌글리콜모노아크릴레이트(닛폰 유지사 제조, 「블렘머 AP 시리즈 AP-550」, R<sup>1</sup>: 프로필렌기, n: 9)를 사용하고, 그 밖의 단량체로서 2-EHA 대신에 MAA를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0282] (비교예 2)

[0283] 중합체 A의 조제시에, 그 밖의 단량체로서 2-EHA 대신에 메타크릴산메틸(MMA)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 중합체 A, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.

[0284] (비교예 3)

[0285] 중합체 A로서, 폴리비닐알코올(PVA, 수평균 분자량: 10000)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 결합재, 유기 입자, 비도전성 입자 슬러리 조성물, 전기 화학 소자 기능층용 조성물, 전기 화학 소자용 기능층 형성 세퍼레이터, 부극, 정극, 및 리튬 이온 이차 전지를 제조하고, 동일한 항목에 대하여 평가하였다. 결과를 표 1에 나타낸다.



- [0290] 또한, 소정의 옥사이드 구조 함유 단량체 단위를 갖지 않는 중합체 A를 사용한 비교예 3에서는, 리튬 이온 이차 전지가 체적 팽창의 억제 기능에 있어서 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [0291] **산업상 이용가능성**
- [0292] 본 발명에 의하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자 기능층용 조성물을 제공할 수 있다.
- [0293] 그리고, 본 발명에 의하면, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공 가능한 전기 화학 소자용 기능층, 및 당해 전기 화학 소자용 기능층을 구비하고, 체적 팽창이 적은 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.