



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년07월19일
(11) 등록번호 10-2002272
(24) 등록일자 2019년07월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0568 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0013296
(22) 출원일자 2019년02월01일
심사청구일자 2019년02월28일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-022485 2018년02월09일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020170063400 A
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤
일본국 도쿄도 주오구 신카와 2쵸메 27번 1고
(72) 발명자
가시와자키, 에이코
일본 816-0873 후쿠오카켄 가스가시 히노데마치 6쵸메 97-1
요네야마, 사토시
일본 792-0015 에히메켄 니이하마시 오에초 1번 1고 스미또모 가가꾸 가부시킴가이샤 내
(74) 대리인
양영준, 이석재

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 손창호

(54) 발명의 명칭 비수전해액 이차 전지

(57) 요약

하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있는 비수전해액 이차 전지로서, 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상이며, 상기 블로킹 시험 전후에 있어서의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하인 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 소정의 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유하는 비수전해액을 구비하는 비수전해액 이차 전지를 제공한다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/0568 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 2/162 (2013.01)
H01M 2/1686 (2013.01)
H01M 2300/004 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020170063369 A
KR1020130008174 A
KR1020190013632 A
KR1020130130027 A

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 비수전해액을 구비하며,

상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상이고,

상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 상기 블로킹 시험 전의 찌르기 강도에 대한, 상기 블로킹 시험 후의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하이고,

상기 비수전해액은, 하기 식 (A)로 표시되는 이온 전도도 저하율 L이 1.0% 이상 6.0% 이하인 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유하는 비수전해액 이차 전지.

$$L=(LA-LB)/LA \cdots (A)$$

(식 (A) 중, LA는, 에틸렌카르보네이트/에틸메틸카르보네이트/디에틸카르보네이트=3/5/2(체적비)의 비율로 포함하는 혼합 용매에, LiPF_6 의 농도가 1mol/L가 되도록 LiPF_6 을 용해시킨 참조용 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타내고,

LB는, 상기 참조용 전해액에, 첨가제를 1.0중량% 용해시킨 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타낸다.

상기 블로킹 시험은, 80mm×80mm의 2장의 상기 폴리올레핀 다공질 필름을, 100mm×100mm의 지그 사이에 끼워 넣고, 3.5kg의 하중을 가하면서 133℃±1℃의 분위기하에서 30분 정치한 후, 상기 하중을 제거하고, 실온까지 냉각한 후에, 27mm×80mm의 시험편으로 잘라내고, 당해 시험편에 대해서 100mm/min의 조건에서 박리 강도를 측정하는 시험이다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층이 적층된 적층 세퍼레이터이며,

상기 다공질층이, 폴리올레핀, (메트)아크릴레이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 중합체로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되는 수지를 포함하는, 비수전해액 이차 전지.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 폴리아미드계 수지가 아라미드 수지인, 비수전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수전해액 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지는, 에너지 밀도가 높으므로 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등에 사용하는 전지로서 널리 사용되고, 또한 최근에는 전동 공구, 청소기 등의 민간용 전지 및 차량 탑재용 전지로서 개발이 진행되고 있다.

[0003] 비수전해액 이차 전지로서, 예를 들어 특허문헌 1에 기재된 바와 같은 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름(다공질막)을 구비하는 비수전해액 이차 전지가 알려져 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공개 특허 공보 「특허공개 평11-130900호」

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 상술한 전지, 특히 전동 공구, 청소기 등의 민간용 전지 및 차량 탑재용 전지 등에 있어서, 작동 시에, 하이 레이트 방전(예를 들어, 민간용 전지의 경우는 5C 방전, 차량 탑재용 전지의 경우는 10C 방전)을 행하는 것이 필요한 경우가 있다.
- [0006] 여기서, 특허문헌 1에 개시된 바와 같은 종래의 다공질막을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 비수전해액 이차 전지에 있어서는, 상술한 하이 레이트 방전 후에 충전 용량이 저하된다는 문제가 있었다.
- [0007] 본 발명의 일 형태는, 이와 같은 문제점을 감안하여 이루어진 것으로서, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하가 억제된 비수전해액 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은, 이하의 [1] 내지 [3]에 나타내는 발명을 포함한다.
- [0009] [1] 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 비수전해액을 구비하며,
- [0010] 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상이고,
- [0011] 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 상기 블로킹 시험 전의 찌르기 강도에 대한, 상기 블로킹 시험 후의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하이고,
- [0012] 상기 비수전해액은, 하기 식 (A)로 표시되는 이온 전도도 저하율 L이 1.0% 이상 6.0% 이하인 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유하는 비수전해액 이차 전지.
- [0013]
$$L=(LA-LB)/LA \cdots (A)$$
- [0014] (식 (A) 중, LA는, 에틸렌카르보네이트/에틸메틸카르보네이트/디에틸카르보네이트=3/5/2(체적비)의 비율로 포함하는 혼합 용매에, $LiPF_6$ 의 농도가 1mol/L가 되도록 $LiPF_6$ 을 용해시킨 참조용 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타내고,
- [0015] LB는, 상기 참조용 전해액에, 첨가제를 1.0중량% 용해시킨 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타낸다.
- [0016] 상기 블로킹 시험은, 80mm×80mm의 2장의 상기 폴리올레핀 다공질 필름을, 100mm×100mm의 지그 사이에 끼워 넣고, 3.5kg의 하중을 가하면서 133℃±1℃의 분위기하에서 30분 정치한 후, 상기 하중을 제거하고, 실온까지 냉각한 후에, 27mm×80mm의 시험편으로 잘라내고, 당해 시험편에 대해서 100mm/min의 조건에서 박리 강도를 측정하는 시험이다.)
- [0017] [2] 상기 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 다공질층이 적층된 적층 세퍼레이터이며,
- [0018] 상기 다공질층이, 폴리올레핀, (메트)아크릴레이트계 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 중합체로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되는 수지를 포함하는, [1]에 기재된 비수전해액 이차 전지.
- [0019] [3] 상기 폴리아미드계 수지가 아라미드 수지인, [2]에 기재된 비수전해액 이차 전지.

발명의 효과

- [0020] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지는, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 일 실시 형태에 관하여 이하에 설명하지만, 본 발명은 이것으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명은,

이하에 설명하는 각 구성으로 한정되는 것은 아니며, 청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 관해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0022] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지는, 후술하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 후술하는 비수전해액을 구비한다. 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지를 구성하는 부재에 대하여 이하에 상세히 설명한다.

[0023] [비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터]

[0024] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함한다. 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 그 내부에 연결한 세공을 다수 갖고 있으며, 한쪽 면으로부터 다른 쪽의 면에 기체나 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다. 여기서, 「폴리올레핀 다공질 필름」이란, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름을 의미한다. 「폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는」이란, 구체적으로는, 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀계 수지의 비율이, 다공질 필름을 구성하는 재료 전체의 50 체적% 이상인 것을 의미한다. 당해 비율은, 바람직하게는 90체적% 이상이며, 보다 바람직하게는 95체적% 이상이다.

[0025] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 상기 폴리올레핀 다공질 필름만을 포함하는 세퍼레이터여도 되고, 상기 폴리올레핀 다공질 필름 외에, 다공질층을 더 구비하는 적층 세퍼레이터여도 된다. 즉, 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 단독으로 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 될 수 있고, 또한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터인 적층 세퍼레이터의 기재가 될 수 있다.

[0026] 상기 폴리올레핀계 수지에는, 중량 평균 분자량이 3×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀계 수지에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 상기 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

[0027] 상기 폴리올레핀계 수지로서는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 열가소성 수지인, 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등의 단량체가 중합 되어 이루어지는 단독중합체(예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐) 또는 공중합체(예를 들어, 에틸렌-프로필렌 공중합체)를 들 수 있다.

[0028] 폴리올레핀 다공질 필름은, 이들의 폴리올레핀계 수지를 단독으로 포함하고 있어도 되며, 이들 폴리올레핀계 수지의 2종 이상을 포함하고 있어도 된다. 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지(셋 다운)할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하고, 특히 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌을 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 폴리올레핀 다공질 필름은, 당해 필름의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하고 있어도 된다.

[0029] 상기 폴리에틸렌으로서, 저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선상 폴리에틸렌(에틸렌- α -올레핀 공중합체), 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌 등을 들 수 있다. 이 중, 중량 평균 분자량이 100만 이상인 초고분자량 폴리에틸렌이 더욱 바람직하다. 또한, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 더욱 바람직하다.

[0030] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께는, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 $20 \mu\text{m}$ 이하이다. 보다 바람직하게는 $16 \mu\text{m}$ 이하이고, 더욱 바람직하게는 $11 \mu\text{m}$ 이하이다. 또한, 상기 막 두께는, 바람직하게는 $4 \mu\text{m}$ 이상이고, 보다 바람직하게는 $5 \mu\text{m}$ 이상이며, 더욱 바람직하게는 $6 \mu\text{m}$ 이상이다. 즉, 상기 막 두께는, 바람직하게는 $4 \mu\text{m}$ 이상 $20 \mu\text{m}$ 이하이다. 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께가 $4 \mu\text{m}$ 이상이면, 전지의 내부 단락을 충분히 방지할 수 있다. 한편, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 막 두께가 $20 \mu\text{m}$ 이하이면 비수전해액 이차 전지의 대형화를 방지할 수 있다.

[0031] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 단위 면적당 중량은, 통상 4 내지 $20 \text{g}/\text{m}^2$ 이며, 4 내지 $12 \text{g}/\text{m}^2$ 가 바람직하고, 5 내지 $10 \text{g}/\text{m}^2$ 가 보다 바람직하다. 상기 단위 면적당 중량이 4 내지 $20 \text{g}/\text{m}^2$ 이면, 전지의, 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 높게 할 수 있다.

[0032] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 투기도는, 통상 걸리값으로 30 내지 500sec/100mL의 범위이며, 바람직하게는 50

내지 300sec/100mL의 범위이다. 상기 투기도가 30 내지 500sec/100mL의 범위이면, 폴리올레핀 다공질 필름은 충분한 이온 투과성을 나타낸다.

[0033] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 공극률은, 20체적% 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다. 상기 공극률이 20체적%내지 80체적%이면, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 확실하게 저지(셧 다운)하는 기능을 얻을 수 있다.

[0034] 상기 폴리올레핀 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은, 0.3 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.14 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 세공의 구멍 직경이 0.3 μ m 이하이면, 충분한 이온 투과성을 갖고, 또한 전극을 구성하는 입자의 들어감을 방지할 수 있다.

[0035] [블로킹 시험, 박리 강도, 찌르기 강도의 변화율]

[0036] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 폴리올레핀 다공질 필름은, JIS K6404-14에 준거한 블로킹 시험에서 측정된 박리 강도가 0.2N 이상이며, 0.3N 이상인 것이 바람직하고, 0.35N 이상인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 박리 강도는, 통상 2N 이하이고, 1N 이하여도 된다. 여기서, 블로킹 시험은, 80mm×80mm의 2장의 폴리올레핀 다공질 필름을, 100mm×100mm의 지그 사이에 끼워 넣고, 3.5kg의 하중을 가하면서 133℃±1℃의 분위기하에서 30분 정치한 후, 하중을 제거하고, 실온까지 냉각한 후에, 100mm/min의 조건에서 오토그래프에 의해 박리 강도를 측정하는 시험이다.

[0037] 상기 박리 강도는, 지지 기판 등을 사용하지 않고, 중첩된 2장의 폴리올레핀 다공질 필름의 각각의 단부를 지그(척부) 사이에 끼우고, 박리 전의 폴리올레핀 다공질 필름면에 대해서 90° 방향으로 서로 반대 방향으로 인장함으로써 박리 강도를 측정하는, 소위 T형 박리 시험을 사용하여 측정된다.

[0038] 상기 T형 박리 시험은, JIS K6854-3에 준거한 방법에 의해 실시된다. 구체적으로는, 상술한 실온까지 냉각한 후의 폴리올레핀 다공질 필름을 27mm×80mm로 잘라내어, 시험편을 제작한다. 계속해서, 상기 시험편을 구성하는 2장의 폴리올레핀 다공질 필름의 각각의 단축 전체를 장치 척부 사이에 끼우고, 서로 반대 방향으로 인장함으로써 장축 방향으로 박리를 행하고, 그 박리 강도를 측정한다.

[0039] 또한, 박리 개시 후의 박리 강도는, 일반적으로, 박리 개시 직후에는 시간 경과와 함께 증대되고, 그 후, 박리가 끝나기 직전까지, 거의 일정한 값으로 된다(평탄화). 여기서, 박리 강도의 측정값은, 박리 개시 후에 박리 강도가 평탄화하고 나서 박리가 끝나기 전까지의 박리 강도의 평균값이다.

[0040] 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도는, 폴리올레핀 다공질 필름의 구멍의 구조 치밀성에 관계하고 있다. 구체적으로는, 당해 치밀성이 높을수록 박리 강도도 높아진다. 그 때문에, 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상인 경우, 폴리올레핀 다공질 필름의 구멍 구조가 치밀함을 의미한다.

[0041] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상이며, 그 치밀성이 높은 점에서, 면 방향의 균일성이 높다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액 이차 전지에서는, 하이 레이트 방전에 의한 전극면 방향의 용량 불균일화가 억제되어, 하이 레이트 방전 후의 재충전 시의 면 방향의 불균일화의 시정이 가능해진다. 그 결과, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.

[0042] 또한, 상기 폴리올레핀 다공질 필름은, 상기 블로킹 시험의 전후에 있어서의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하이며, 10% 이하인 것이 바람직하고, 5% 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 찌르기 강도의 변화율은, 통상 0.1% 이상이며, 1% 이상이어도 된다. 여기서, 찌르기 강도는 직경 1mm, 선단 0.5R의 핀을 200mm/min으로 찢었을 때의 최대 응력(gf)에 의해 측정된다. 또한, 찌르기 강도의 변화율은, 블로킹 시험 전의 찌르기 강도에 대한 블로킹 시험 후의 찌르기 강도의 변화율의 절댓값을 나타내고 있으며, $100 \times |(블로킹 시험 후의 찌르기 강도) - (블로킹 시험 전의 찌르기 강도)| / (블로킹 시험 전의 찌르기 강도)$ 로 표시된다.

[0043] 찌르기 강도의 변화율의 크기는, 블로킹 시험의 전후에서 막 형상으로 발생한 변화량에 비례한다. 블로킹 시험의 하중에 의한 막 형상의 변화량은, 폴리올레핀 다공질 필름의 그물눈을 구성하고 있는 구조의 강도에 기인하고 있다. 당해 찌르기 강도의 변화율이 작을수록, 당해 그물눈을 구성하고 있는 구조의 강도가 강하다.

[0044] 상기 블로킹 시험의 전후에 있어서의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하인 경우, 하이 레이트 방전에 의한 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 변형 및 전극면 방향의 불균일화를 억제할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있다.

- [0045] 또한, 세퍼레이터의 찌르기 강도는, 2N 이상이 바람직하고, 3N 이상이 보다 바람직하다. 찌르기 강도가 너무 작으면, 전지 조립 프로세스의 정부극과 세퍼레이터의 적층 권회 조작, 권회군의 압제 조작, 또는 전지에 외부로부터 압력이 가해진 경우 등에 있어서, 정부극 활물질 입자에 의해 세퍼레이터가 찢어져, 정부극이 단락할 우려가 있다.
- [0046] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 있어서, 조립 시에 폴리올레핀 다공질 필름에 가해지는 압력은, 통상, 당해 폴리올레핀 다공질 필름의 내부 구조에 거의 영향을 주지 않을 정도이다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 있어서, 조립 전후에서, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 내부 구조(구멍의 구조 치밀성, 그물눈을 구성하고 있는 구조의 강도 등)는 변동하지 않는다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지의 조립 전의 폴리올레핀 다공질 필름의 「박리 강도」 및 「찌르기 강도의 변화율」은, 상기 비수전해액 이차 전지 내부의 폴리올레핀 다공질 필름(조립 직후)의 「박리 강도」 및 「찌르기 강도의 변화율」과 거의 동일한 값으로 된다.
- [0047] [폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법]
- [0048] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 열가소성 수지에 탄산칼슘 또는 가소제 등의 구멍 형성제를 첨가하여 필름 성형한 후, 해당 구멍 형성제를 적당한 용매로 제거하는 방법으로 얻어진 시트를, 연신함으로써, 폴리올레핀 다공질 필름을 제조하면 된다. 여기서, 연신 시의 열 고정 온도를 조정함으로써, 상기한 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도가 0.2N 이상이고, 또한 블로킹 시험 전후의 찌르기 강도의 변화율이 15% 이하인 폴리올레핀 다공질 필름을 제조할 수 있다. 구체적으로는, 열 고정 온도를 높임으로써, 상기한 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도를 높일 수 있음과 함께, 찌르기 강도의 변화율을 낮게 억제할 수 있다. 또한, 연신 시의 열 고정 온도는, 폴리올레핀 다공질 필름을 구성하는 수지 재료에 따라서 적절히 설정된다.
- [0049] 구체적으로는, 예를 들어 폴리올레핀 다공질 필름이, 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 이하에 나타낸 바와 같은 공정을 포함하는 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0050] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하인 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 구멍 형성제 100 내지 400중량부를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0051] (2) 폴리올레핀 수지 조성물을 사용하여 시트를 성형하는 공정
- [0052] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 중에서 구멍 형성제를 제거하는 공정
- [0053] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신하여 폴리올레핀 다공질 필름을 얻는 공정
- [0054] [다공질층]
- [0055] 상기 다공질층은, 절연성인 것이 바람직하다. 다공질층은, 통상 수지를 포함하여 이루어지는 수지층이며, 바람직하게는 내열층 또는 접착층이다. 다공질층을 구성하는 수지는, 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정되는 것이 바람직하다.
- [0056] 다공질층은, 필요에 따라서, 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층되어 적층 세퍼레이터를 구성한다. 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 편면에만 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은 바람직하게는 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 있어서, 상기 폴리올레핀 다공질 필름에 있어서의 정극과 대향하는 면에 적층되고, 보다 바람직하게는, 정극과 접하는 면에 적층된다.
- [0057] 다공질층을 구성하는 수지로서는, 예를 들어 폴리올레핀; (메트)아크릴레이트계 수지; 불소 함유 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리에스테르계 수지; 고무류; 융점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 수용성 중합체; 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리에테르에테르케톤 등을 들 수 있다.
- [0058] 상술한 수지 중, 폴리올레핀, 폴리에스테르계 수지, (메트)아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지 및 수용성 중합체가 바람직하다. 폴리아미드계 수지로서는, 방향족 폴리아미드 및 전방향족 폴리아미드 등의 아라미드 수지가 바람직하다. 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리아릴레이트 등의 방향족 폴리에스테르 및 액정 폴리에스테르가 바람직하다.
- [0059] 폴리올레핀으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐, 및 에틸렌-프로필렌 공중합체 등이 바람직하다.

- [0060] 불소 함유 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르 공중합체, 불화비닐리덴-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-트리플루오로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-트리클로로에틸렌 공중합체, 불화비닐리덴-불화비닐 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체, 및 에틸렌-테트라플루오로에틸렌 공중합체 등, 그리고 상기 불소 함유 수지 중에서도 유리 전이 온도가 23℃ 이하인 불소 함유 고무를 들 수 있다.
- [0061] 아라미드 수지로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌 디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 폴리(파라페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(메타페닐렌-2,6-나프탈렌디카르복실산아미드), 폴리(2-클로로파라페닐렌테레프탈아미드), 파라페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체, 메타페닐렌테레프탈아미드/2,6-디클로로파라페닐렌테레프탈아미드 공중합체 등을 들 수 있다. 이 중, 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드)가 보다 바람직하다.
- [0062] 고무류로서는, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그의 수소화물, 메타크릴산 에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산 에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산 에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 고무, 폴리아세트산비닐 등을 들 수 있다.
- [0063] 용점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지로서는, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드 등을 들 수 있다.
- [0064] 수용성 중합체로서는, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산 나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등을 들 수 있다.
- [0065] 또한, 다공질층에 포함되는 수지로서는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0066] 다공질층은, 미립자를 포함해도 된다. 본 명세서에 있어서의 미립자란, 일반적으로 필러라 칭해지는 유기 미립자 또는 무기 미립자이다. 따라서, 다공질층이 미립자를 포함하는 경우, 다공질층에 포함되는 상술한 수지는, 미립자끼리, 및 미립자와 다공질 필름을 결합시키는 바인더 수지로서의 기능을 갖는 것이 된다. 또한, 상기 미립자는, 절연성 미립자가 바람직하다.
- [0067] 다공질층에 포함되는 유기 미립자로서는, 수지를 포함하는 미립자를 들 수 있다.
- [0068] 다공질층에 포함되는 무기 미립자로서는, 구체적으로는, 예를 들어 탄산칼슘, 탈크, 클레이, 카올린, 실리카, 히드로탈사이트, 규조토, 탄산마그네슘, 탄산바륨, 황산칼슘, 황산마그네슘, 황산바륨, 수산화알루미늄, 베마이트, 수산화마그네슘, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 질화티타늄, 알루미늄(산화알루미늄), 질화알루미늄, 마이카, 제올라이트 및 유리 등의 무기물을 포함하는 필러를 들 수 있다. 이들 무기 미립자는, 절연성 미립자이다. 상기 미립자는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0069] 상기 미립자 중, 무기물을 포함하는 미립자가 적합하고, 실리카, 산화칼슘, 산화마그네슘, 산화티타늄, 알루미늄, 마이카, 제올라이트, 수산화알루미늄 또는 베마이트 등의 무기 산화물을 포함하는 미립자가 보다 바람직하고, 실리카, 산화마그네슘, 산화티타늄, 수산화알루미늄, 베마이트 및 알루미늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 미립자가 더욱 바람직하며, 알루미늄이 특히 바람직하다.
- [0070] 다공질층에 있어서의 미립자의 함유량은, 다공질층의 1 내지 99체적%인 것이 바람직하고, 5 내지 95체적%인 것이 보다 바람직하다. 미립자의 함유량을 상기 범위로 함으로써, 미립자끼리의 접촉에 의해 형성되는 공극이, 수지 등에 의해 폐색되는 경우가 적어진다. 따라서, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있음과 함께, 단위 면적당 중량을 적절한 값으로 할 수 있다.
- [0071] 미립자는, 입경 또는 비표면적이 서로 다른 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0072] 다공질층의 두께는, 1층당 0.5 내지 15 μ m인 것이 바람직하고, 1층당 2 내지 10 μ m인 것이 보다 바람직하다. 다공질층의 두께가 1층당 0.5 μ m 미만이면 전지의 파손 등에 의한 내부 단락을 충분히 방지할 수 없는 경우가 있다. 또한, 다공질층에 있어서의 전해액의 유지량이 저하되는 경우가 있다. 한편, 다공질층의 두께가 1층당 15 μ m를 초과하면, 전지 특성이 저하되는 경우가 있다.
- [0073] 다공질층의 단위 면적당 중량은, 1층당 1 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 1층당 4 내지 10g/m²인 것이 보다 바

람직하다.

- [0074] 또한, 다공질층의 1평방미터당 포함되는 다공질층 구성 성분의 체적은, 1층당 0.5 내지 20cm³인 것이 바람직하고, 1층당 1 내지 10cm³인 것이 보다 바람직하며, 1층당 2 내지 7cm³인 것이 더욱 바람직하다.
- [0075] 다공질층의 공극률은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있도록, 20 내지 90체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 80 체적%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질층이 갖는 세공의 구멍 직경은, 전극을 구성하는 입자의 세공으로의 들어감을 방지한다는 관점에서, 3 μ m 이하인 것이 바람직하고, 1 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0076] [적층 세퍼레이터]
- [0077] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 적층 세퍼레이터(이하, 「적층체」라고도 칭함)는, 상기 폴리올레핀 다공질 필름 및 다공질층을 구비하고, 바람직하게는 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 상술한 다공질층이 적층된 구성을 구비한다.
- [0078] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 적층체의 막 두께는 5.5 μ m 내지 45 μ m인 것이 바람직하고, 6 μ m 내지 25 μ m인 것이 보다 바람직하다.
- [0079] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 적층체의 투기도는, 겔리값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다.
- [0080] 또한, 적층 세퍼레이터에 포함되는 폴리올레핀 다공질 필름의, 상기 블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도, 상기 블로킹 시험 전의 찌르기 강도 및 상기 블로킹 시험 후의 찌르기 강도 등의 물성은, 적층 세퍼레이터로부터 다공질층을 박리 제거함으로써 측정할 수 있다.
- [0081] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 적층 세퍼레이터는, 상기 폴리올레핀 다공질 필름 및 다공질층 외에, 필요에 따라서, 내열층이나 접착층, 보호층 등의 공지된 층(다공질층 등)을, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서 더 포함하고 있어도 된다.
- [0082] [다공질층, 적층체의 제조 방법]
- [0083] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층 및 적층체의 제조 방법으로서, 예를 들어, 후술하는 도공액을 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 도포하고, 건조시킴으로써 다공질층을 석출시키는 방법을 들 수 있다.
- [0084] 또한, 상기 도공액을 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 도포하기 전에, 당해 폴리올레핀 다공질 필름의 도공액을 도포하는 표면에 대해서, 필요에 따라 친수화 처리를 행할 수 있다.
- [0085] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층 및 적층체의 제조 방법에 사용되는 도공액은, 통상, 상술한 다공질층에 포함될 수 있는 수지를 용매에 용해시킴과 함께, 상술한 다공질층에 포함될 수 있는 미립자를 분산시킴으로써 조제될 수 있다. 여기서, 수지를 용해시키는 용매는, 미립자를 분산시키는 분산매를 겸하고 있다. 여기서, 수지는 용매에 용해되지 않고 에멀션으로서 포함되어 있어도 된다.
- [0086] 상기 용매(분산매)는, 폴리올레핀 다공질 필름에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하면서 안정적으로 용해시키며, 상기 미립자를 균일하면서 안정적으로 분산시키는 것이면 바람직하다. 상기 용매(분산매)로서는, 구체적으로는, 예를 들어 물 및 유기 용매를 들 수 있다. 상기 용매는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0087] 도공액은, 원하는 다공질층을 얻는 데 필요한 수지 고형분(수지 농도) 및 미립자량 등의 조건을 충족할 수 있으면, 어떤 방법으로 형성되어도 된다. 도공액의 형성 방법으로서, 구체적으로는, 예를 들어 기계 교반법, 초음파 분산법, 고압 분산법, 미디어 분산법 등을 들 수 있다. 또한, 상기 도공액은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위에서, 상기 수지 및 미립자 이외의 성분으로서, 분산제, 가소제, 계면 활성제, pH 조정제 등의 첨가제를 포함하고 있어도 된다. 또한, 첨가제의 첨가량은, 본 발명의 목적을 손상시키지 않는 범위이면 된다.
- [0088] 도공액의 폴리올레핀 다공질 필름으로의 도포 방법, 즉 폴리올레핀 다공질 필름의 표면으로의 다공질층의 형성 방법은, 특별히 제한되는 것은 아니다. 다공질층의 형성 방법으로서, 예를 들어, 도공액을 폴리올레핀 다공질 필름의 표면에 직접 도포한 후, 용매(분산매)를 제거하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포하고, 용매(분산매)를 제거하여 다공질층을 형성한 후, 이 다공질층과 폴리올레핀 다공질 필름을 압착시키고, 이어서 지지체를 박리하는 방법; 도공액을 적당한 지지체에 도포한 후, 도포면에 폴리올레핀 다공질 필름을 압착시키고, 이어서 지지체를 박리한 후에 용매(분산매)를 제거하는 방법 등을 들 수 있다.

- [0089] 도공액의 도포 방법으로서, 종래 공지된 방법을 채용할 수 있으며, 구체적으로는, 예를 들어 그라비아 코터법, 딥 코터법, 바 코터법 및 다이 코터법 등을 들 수 있다.
- [0090] 용매(분산매)의 제거 방법은, 건조에 의한 방법이 일반적이다. 또한, 도공액에 포함되는 용매(분산매)를 다른 용매로 치환하고 나서 건조를 행해도 된다.
- [0091] [정극]
- [0092] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 구비되는 정극은, 일반적으로 비수전해액 이차 전지의 정극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 정극으로서, 정극 활물질 및 바인더 수지(결착제)를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 정극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은, 도전제를 더욱 포함해도 된다.
- [0093] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온 또는 나트륨 이온 등의 금속 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 구체적으로는, 예를 들어 V, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.
- [0094] 상기 도전제로서는, 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유 및 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전제는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0095] 상기 결착제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴(PVDF) 등의 불소계 수지, 아크릴 수지, 및 스티렌부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 또한, 결착제는, 증점제로서의 기능도 갖고 있다.
- [0096] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni 및 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.
- [0097] 시트 형상의 정극 제조 방법으로서, 예를 들어, 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 정극 활물질, 도전제 및 결착제를 페이스트 형상으로 한 후, 당해 페이스트를 정극 집전체에 도공하고, 건조한 후에 가압하여 정극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다.
- [0098] [부극]
- [0099] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 구비되는 부극으로서, 일반적으로 비수전해액 이차 전지의 부극으로서 사용되는 것이면, 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 부극으로서, 부극 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조를 구비하는 부극 시트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은, 도전제를 더욱 포함해도 된다.
- [0100] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온 또는 나트륨 이온 등의 금속 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 예를 들어 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 탄소질 재료로서는, 천연 흑연, 인조 흑연, 코크스류, 카본 블랙 및 열분해 탄소류 등을 들 수 있다.
- [0101] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni 및 스테인리스 등을 들 수 있으며, 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.
- [0102] 시트 형상의 부극 제조 방법으로서, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용해서 부극 활물질을 페이스트 형상으로 한 후, 당해 페이스트를 부극 집전체에 도공하고, 건조시킨 후에 가압하여 부극 집전체에 고착하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전제, 및 상기 결착제가 포함된다.
- [0103] [비수전해액]
- [0104] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액은, 하기 식 (A)로 표시되는 이온 전도도 저하율 L이 1.0% 이상 6.0% 이하인 첨가제를 0.5ppm 내지 300ppm 함유한다.
- [0105]
$$L=(LA-LB)/LA \cdot \cdot \cdot (A)$$
- [0106] 식 (A) 중, LA는, 에틸렌카르보네이트/에틸메틸카르보네이트/디에틸카르보네이트=3/5/2(체적비)의 비율로 포함하는 혼합 용매에, LiPF_6 의 농도가 1mol/L가 되도록 LiPF_6 을 용해시킨 참조용 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타내고, LB는, 상기 참조용 전해액에, 첨가제를 1.0중량% 용해시킨 전해액의 이온 전도도(mS/cm)를 나타낸다.

- [0107] 상기 첨가제는, 상기 요건(식 (A)로 표시되는 이온 전도도 저하율 L이 1.0% 이상 6.0% 이하인 것)을 충족하는 화합물이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 요건을 충족시키는 화합물로서는, 구체적으로는, 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 트리에틸포스페이트, 비닐렌카르보네이트, 프로판술통, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-[3-(3-tert-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로폭시]-2,4,8,10-테트라-tert-부틸디벤조[d,f][1,3,2]디옥사포스페핀, 인산 트리스(2,4-디-tert-부틸페닐), 2-[1-(2-히드록시-3,5-디-tert-펜틸페닐)에틸]-4,6-디-tert-펜틸페닐아크릴레이트, 디부틸히드록시톨루엔 등을 들 수 있다.
- [0108] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액은, 일반적으로 비수전해액 이차 전지에 사용되는 비수전해액과 마찬가지로, 전해질과 유기 용매를 포함한다. 상기 전해질로서는, 예를 들어 LiClO_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiBF_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$, 저급 지방족 카르복실산 리튬염 및 LiAlCl_4 등의 리튬염 등의 금속염을 들 수 있다. 상기 전해질은, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0109] 상기 비수전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 및 이들 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등의 비프로톤성 극성 용매를 들 수 있다. 상기 유기 용매는, 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0110] 상기 유기 용매는, 상기 참조용 전해액과 마찬가지로, 에틸렌카르보네이트 등의 환상 화합물과 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 등의 쇄상 화합물을 포함하는 혼합 용매인 것이 바람직하다. 상기 혼합 용매는, 상기 환상 화합물과, 상기 쇄상 화합물을, 바람직하게는 환상 화합물: 쇄상 화합물=2:8 내지 4:6(체적비)의 비율로 포함하고, 보다 바람직하게는, 2:8 내지 3:7(체적비)의 비율로 포함하며, 특히 바람직하게는 3:7(체적비)의 비율로 포함한다. 또한, 환상 화합물: 쇄상 화합물=3:7(체적비)의 비율로 혼합한 혼합 용매는, 비수전해액 이차 전지의 비수전해액에, 특히 일반적으로 사용되는 유기 용매이다.
- [0111] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 첨가제는, 상기 참조용 전해액의 이온 전도도를 저하시키는 것이다.
- [0112] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 첨가제를 비수전해액에 첨가함으로써, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있는 이유로서는, 예를 들어 이하의 이유가 생각된다. 상기 첨가제를 첨가함으로써, 상기 비수전해액 중의 이온의 해리도가 저하될 수 있다. 이에 의해, 충방전 시, 특히 고속으로 전지를 작동시켰을 때의, 세퍼레이터와 전극과의 계면에 있어서의 이온의 고갈을 저감시킬 수 있다. 그것에 의해, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있다고 생각된다.
- [0113] 전극 근방에 있어서의 이온의 고갈을 저감시킨다는 관점에서, 상기 비수전해액은, 상기 첨가제를 0.5ppm 이상 함유하고, 20ppm 이상 함유하는 것이 바람직하며, 45ppm 이상 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0114] 한편, 상기 첨가제의 함유량이 과잉으로 많은 경우, 상술한 전극 근방에 있어서의 이온의 고갈을 저감시키는 것에만 머무르지 않고, 비수전해액 전체의 이온의 해리도가 과잉으로 저하되고, 비수전해액 이차 전지 전체에 있어서의 이온의 흐름이 저해되어, 오히려 하이 레이트 방전 후의 충전 용량 등의 전지 특성이 저하된다고 생각된다.
- [0115] 상술한 비수전해액 이차 전지 전체에 있어서의 이온의 흐름의 저해를 억제한다는 관점에서, 상기 비수전해액은, 상기 첨가제를 300ppm 이하 함유하고, 250ppm 이하 함유하는 것이 바람직하며, 180ppm 이하 함유하는 것이 보다 바람직하다.
- [0116] 여기서, 상기 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유하는 비수전해액을 구비하는, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지에 있어서는, 충방전을 반복했을 때, 특히 고속으로 전지를 작동시켰을 때에 있어서의 전극(정극) 부근의 이온 해리도는, 전해질 근방의 첨가제의 양에 강하게 영향을 받는다.
- [0117] 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지는, 비수전해액의 종류에 관계없이, 전극(정극) 부근의 이온 해리도를 적절하게 작게 할 수 있다. 즉, 당해 비수전해액에 포함되는 전해질의 종류, 양, 및 포함되는 유기 용매의 종류에 관계없이, 상기 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유함으로써, 전극(정극) 부근의 이온 해리도를 적절하게 작게 할 수 있다. 그 결과, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 억제할 수 있다.
- [0118] 즉, 상기와 같이 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 「블로킹 시험에서 측정되는 박리 강도」 및 「블로킹

시험 전의 찌르기 강도에 대한, 상기 블로킹 시험 후의 찌르기 강도의 변화율」을 적절한 범위로 조정함과 함께, 비수전해액에 포함되는 첨가제의 이온 전도 저하율 및 함유량을 특정한 범위로 조정함으로써, 이들을 구비하는 비수전해액 이차 전지의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하를 크게 억제할 수 있다.

[0119] 상기 비수전해액에 있어서의 첨가제의 함유량을 0.5ppm 이상 300ppm 이하로 제어하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 후술하는 비수전해액 이차 전지의 제조 방법에서, 비수전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 주입하는 상기 비수전해액에, 상기 첨가제를, 그의 함유량이 0.5ppm 이상 300ppm 이하가 되도록, 미리 용해시키는 방법 등을 들 수 있다.

[0120] [비수전해액 이차 전지의 제조 방법]

[0121] 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수 이차 전지의 제조 방법으로서, 종래 공지된 제조 방법을 채용할 수 있다. 종래 공지된 제조 방법으로서, 예를 들어, 상기 정극, 상기 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극을 이 순서로 배치함으로써 비수전해액 이차 전지용 부재를 형성하고, 비수전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 이어서, 당해 용기 내를 상기 비수전해액으로 채운 후, 감압 시키면서 밀폐함으로써, 본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지를 제조하는 방법을 들 수 있다.

[0122] **실시예**

[0123] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0124] [측정 방법]

[0125] 실시예 및 비교예에서 제조된 폴리올레핀 다공질 필름의 물성 등, 그리고 비수전해액 이차 전지의 사이클 특성을, 이하의 방법을 이용하여 측정하였다.

[0126] (1) 블로킹 시험

[0127] JIS K6404-14에 준거하여, 이하의 방법에 의해 블로킹 시험을 행하였다. 폴리올레핀 다공질 필름으로부터 각 변이 MD, TD에 평행해지도록 하여 80mm×80mm의 시험 샘플을 2장 잘라내었다. 그 후, 당해 2장의 시험 샘플을 MD, TD의 방향을 일치시켜 겹치고, 100mm×100mm, 두께 3mm의 2장의 유리 기판 사이에 끼워, 3.5kg의 하중을 가하고, 133℃±1℃의 분위기하에서 30분 정치하였다. 그리고, 하중을 제거하고 나서 실온까지 방랭하였다. 그 후, 시험 샘플을 긴 변이 MD가 되도록 하여 27mm×80mm로 잘라내고, 시마즈 세이사쿠쇼제 오토그래프 AGS-50NX에 의해, 100mm/min의 조건에서 T형 박리 시험을 행하고, 박리 강도를 측정하였다. 박리 개시 후에 박리 강도가 평탄화되고 나서 박리가 끝나기 전까지의 박리 강도의 평균값을 박리 강도의 측정값으로 하였다. 또한, 동일한 시험 샘플에 대하여, 3회의 측정을 행하고, 평균값을 취하였다.

[0128] (2) 찌르기 강도

[0129] 폴리올레핀 다공질 필름을 직경 12mm의 와셔로 고정하고, 핀을 200mm/min으로 절렀을 때의 최대 응력(gf)을 당해 폴리올레핀 다공질 필름의 찌르기 강도로 하였다. 핀은 핀 직경 1mm, 선단 0.5R의 것을 사용하였다. 그리고, 상기 블로킹 시험 전의 1장의 폴리올레핀 다공질 필름에 대해서 측정한 찌르기 강도에 대한, 블로킹 시험 후의 1장의 폴리올레핀 다공질 필름에 대해서 측정한 찌르기 강도의 변화율(=100×|(블로킹 시험 후의 찌르기 강도)-(블로킹 시험 전의 찌르기 강도)|/(블로킹 시험 전의 찌르기 강도))을 산출하였다.

[0130] (3) 이온 전도도 저하율(%)

[0131] 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF₆을 1mol/L가 되도록 용해한 액에, 각 첨가제를 1%가 되도록 첨가하여 용해한 후, 이온 전도도(mS/cm)를 측정하였다. 이온 전도도는 가부시키가이샤 호리바 세이사쿠쇼제의 전기 전도율계(ES-71)를 사용하여 측정하였다.

[0132] 이온 전도도 저하율은, 하기 식 (A)로 표시된다.

[0133]
$$L=(LA-LB)/LA \cdots (A)$$

[0134] L: 이온 전도도 저하율(%)

[0135] LA: 첨가하기 전의 이온 전도도(mS/cm)

- [0136] LB: 첨가 후의 이온 전도도(mS/cm)
- [0137] (4) 비수전해액 이차 전지의 전지 특성
- [0138] 후술하는 바와 같이 하여 조립한 비수전해액 이차 전지를, 25°C 에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V , 전류값; 0.2C 의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값 0.2C 의 CC 방전(1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간으로 방전하는 전류값을 1C 로 함, 이하도 마찬가지)을 1사이클로 하여, 4사이클의 초기 충방전을 25°C 에서 실시하였다.
- [0139] 여기서 CC-CV 충전이란, 설정한 일정한 전류로 충전하고, 소정의 전압에 도달한 후, 전류를 줄히면서, 그 전압을 유지하는 충전 방법이다. 또한 CC 방전이란, 설정한 일정한 전류로 소정의 전압까지 방전하는 방법이며, 이하도 마찬가지이다.
- [0140] 상기 초기 충방전을 행한 비수전해액 이차 전지에 대해서, 충전 전류값 1C 의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값 0.2C , 1C , 5C , 10C 의 순서에 의해 CC 방전을 실시하였다. 각 레이트에 대해 충방전을 3사이클, 55°C 에서 실시하였다. 이때, 전압 범위는 2.7V 내지 4.2V 로 하였다. 이때, 10C 방전 레이트 특성 측정 시의 3 사이클째의 1C 충전 시에 충전 용량을 측정하고, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량으로 하였다. 또한, 실시예, 비교예에서 제조한 비수전해액 이차 전지의 설계 용량(20.5mAh)에 대한 하이 레이트 특성 측정 시의 충전 용량의 비율(%)을 산출하였다. 이하에 있어서, 상술한 비율을, 「충전 용량 유지율」이라고 칭한다.
- [0141] [실시예 1]
- [0142] [비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조]
- [0143] 초고분자량 폴리에틸렌 분말(GUR 4032, 티코나사제)을 70중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛폰 세이로사제) 30중량% 준비하였다. 이 초고분자량 폴리에틸렌과 폴리에틸렌 왁스의 합계를 100중량부로 하여, 페놀계 산화 방지제 1: 0.4중량부, 인계 산화 방지제 2: 0.1중량부, 스테아르산 나트륨: 1.3중량부를 첨가하고, 전체 체적에 대해서 38체적%가 되도록 평균 입경 $0.1\mu\text{m}$ 의 탄산칼슘(마루오칼슘사제)을 더 첨가하였다. 이들을 분말 상태 그대로 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물로 하였다. 해당 폴리올레핀 수지 조성물을 표면 온도가 150°C 한 쌍의 롤로 압연하고, 시트를 제작하였다. 이 시트를 염산 수용액(염산 4mol/L , 비이온계 계면 활성제 0.5중량%)에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 제거하고, 원료 폴리올레핀 시트를 얻었다. 계속해서 가부시키가이샤 이치킨 고교사제의 1축 연신형 텐터식 연신기를 사용하여, 열 고정 영역의 온도를 120°C 로 설정하여 원료 폴리올레핀 시트를 105°C 에서 6.2배로 연신하고, 폴리올레핀 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 폴리올레핀 다공질 필름을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1로 하였다. 상술한 측정 방법으로 측정한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0144] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0145] (정극의 제작)
- [0146] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전체/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판 중인 정극을 사용하였다. 상기 시판 중인 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 $40\text{mm} \times 35\text{mm}$ 이며, 또한 그의 외주에 폭 13mm 로 정극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내서 정극으로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 $58\mu\text{m}$, 밀도는 2.50g/cm^3 였다.
- [0147] (부극의 제작)
- [0148] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판 중인 부극을 사용하였다. 상기 시판 중인 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 $50\text{mm} \times 40\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm 로 부극 활물질층이 형성되지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내서 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 $49\mu\text{m}$, 밀도는 1.40g/cm^3 였다.
- [0149] (비수전해액의 제작)
- [0150] 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(체적비)로 혼합한 혼합 용매에, LiPF_6 의 농도가 1mol/L 가 되도록 LiPF_6 을 용해시켜, 전해액 원액 (Li^+ 이온을 포함하는 비프로톤성 극성 용매 전해액)로 하였다.

- [0151] 첨가제인 펜타에리트리톨테트라키스[3-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트](이온 전도도 저하율: 4.0%) 10.2mg에 디에틸카르보네이트를 첨가하여 용해시키고 5mL로 하여, 첨가액 1로 하였다. 90 μ L의 첨가액 1과 1910 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 1로 하였다. 비수전해액 1에 있어서의 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0152] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0153] 상기 정극, 상기 부극 및 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 및 비수전해액 1을 사용하여, 이하에 나타내는 방법에 의해 비수전해액 이차 전지를 제조하였다. 제조한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 1로 하였다.
- [0154] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 및 부극을 이 순서로 적층(배치)함으로써, 비수전해액 이차 전지용 부재 1을 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.
- [0155] 계속해서, 비수전해액 이차 전지용 부재 1을, 미리 제작한, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수전해액 1을 0.23mL 넣었다. 그리고, 주머니 내를 감압시키면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수전해액 이차 전지 1을 제조하였다.
- [0156] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 1의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0157] [실시예 2]
- [0158] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0159] (비수전해액의 제작)
- [0160] 디부틸히드록시톨루엔(이온 전도도 저하율: 5.3%) 10.3mg에 디에틸카르보네이트를 첨가하여 용해시키고 5mL로 하여, 첨가액 2로 하였다. 90 μ L의 첨가액 2와 1910 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 2로 하였다. 비수전해액 2에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0161] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0162] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 2로 하였다.
- [0163] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 2의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0164] [실시예 3]
- [0165] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0166] (비수전해액의 제작)
- [0167] 300 μ L의 첨가액 1과 1700 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 3으로 하였다. 비수전해액 3에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0168] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0169] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제조하였다. 제조한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 3으로 하였다.
- [0170] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 3의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0171] [실시예 4]
- [0172] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0173] (비수전해액의 제작)
- [0174] 비닐렌카르보네이트(이온 전도도 저하율: 1.3%) 10.0mg에 디에틸카르보네이트를 첨가하여 용해시키고 5mL로 하

여, 첨가액 3으로 하였다. 90 μ L의 첨가액 3과 1910 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 4로 하였다. 비수전해액 4에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.

[0175] (비수전해액 이차 전지의 조립)

[0176] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 4로 하였다.

[0177] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 4의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0178] [실시예 5]

[0179] [비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조]

[0180] 초고분자량 폴리에틸렌 분말로서, 티코나사제의 GUR 2024를 68중량%, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛폰 세이로사제)를 32중량%, 열 고정 영역의 온도를 126℃로 설정한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리에틸렌 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 폴리에틸렌 다공질 필름을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2로 하였다. 상술한 측정 방법으로 측정한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2의 물성을, 표 1에 나타낸다.

[0181] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0182] (비수전해액 이차 전지의 조립)

[0183] 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 대신에 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 5로 하였다.

[0184] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 5의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0185] [실시예 6]

[0186] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0187] (비수전해액의 제작)

[0188] 200 μ L의 첨가액 1과 1800 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하고, 이 액 100 μ L에 전해액 원액 1을 900 μ L 첨가하여, 첨가액 4로 하였다. 50 μ L의 첨가액 4와 1950 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 5로 하였다. 비수전해액 5에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.

[0189] (비수전해액 이차 전지의 조립)

[0190] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 5를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 6으로 하였다.

[0191] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 6의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0192] [실시예 7]

[0193] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0194] (비수전해액의 제작)

[0195] 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:7(체적비)로 혼합한 혼합 용매에, LiPF₆의 농도가 1mol/L가 되도록 LiPF₆을 용해시켜, 전해액 원액 2로 하였다. 90 μ L의 첨가액 1과 1910 μ L의 전해액 원액 2를 혼합하여, 비수전해액 6으로 하였다. 비수전해액 6에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.

[0196] (비수전해액 이차 전지의 조립)

[0197] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 6을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지

를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 7로 하였다.

- [0198] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 7의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0199] [실시에 8]
- [0200] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0201] (비수전해액의 제작)
- [0202] 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 4:4:2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF_6 을 1mol/L가 되도록 용해시켜, 전해액 원액 3으로 하였다. 90 μL 의 첨가액 1과 1910 μL 의 전해액 원액 3을 혼합하여, 비수전해액 7로 하였다. 비수전해액 7에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0203] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0204] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 7을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 8로 하였다.
- [0205] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 8의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0206] [실시에 9]
- [0207] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0208] (비수전해액의 제작)
- [0209] 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 2:5:3(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF_6 을 1mol/L가 되도록 용해하고, 전해액 원액 4로 하였다. 90 μL 의 첨가액 1과 1910 μL 의 전해액 원액 4를 혼합하여, 비수전해액 8로 하였다. 비수전해액 8에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0210] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0211] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 8을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 9로 하였다.
- [0212] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 9의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0213] [비교예 1]
- [0214] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0215] (비수전해액의 제작)
- [0216] 트리스-(4-t-부틸-2,6-디-메틸-3-히드록시벤질)이소시아누레이트(이온 전도도 저하율: 6.1%) 10.8mg에 디에틸 카르보네이트를 첨가하여 용해시키고 5mL로 하여, 첨가액 5로 하였다. 90 μL 의 첨가액 5와 1910 μL 의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 9로 하였다. 비수전해액 9에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0217] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0218] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 9를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 10으로 하였다.
- [0219] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 10의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0220] [비교예 2]

- [0221] [비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 제조]
- [0222] 열 고정 영역의 온도를 115℃로 설정한 것 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 하여, 폴리올레핀 다공질 필름을 얻었다. 얻어진 폴리올레핀 다공질 필름을 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3으로 하였다. 상술한 측정 방법으로 측정한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3의 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0223] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0224] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0225] 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 1 대신에 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 11로 하였다.
- [0226] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 11의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0227] [비교예 3]
- [0228] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0229] (비수전해액의 제작)
- [0230] 400 μ L의 첨가액 1과 1600 μ L의 전해액 원액 1을 혼합하여, 비수전해액 10으로 하였다. 비수전해액 10에 있어서의 상기 첨가제의 함유량을 표 1에 나타낸다.
- [0231] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0232] 비수전해액 1 대신에 비수전해액 10을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 12로 하였다.
- [0233] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 12의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0234] [비교예 4]
- [0235] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0236] (비수전해액 이차 전지의 조립)
- [0237] 비수전해액 1 대신에 전해액 원액 1을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비수전해액 이차 전지를 제작하였다. 제작한 비수전해액 이차 전지를 비수전해액 이차 전지 13으로 하였다.
- [0238] 그 후, 상술한 방법에 의해 얻어진 비수전해액 이차 전지 13의 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 측정을 행하고, 「충전 용량 유지율」을 산출하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0239] [결론]

표 1

	폴리올레핀 다공질 필름		비수전해액 중의 첨가제		비수전해액 이차전지	
	박리 강도 (N)	찌르گی 강도의 변화율 (%)	이온 전도도 저하율 (%)	함유량 (ppm)	하이 레이트 방전 후의 충전 용량 (mAh)	충전 용량 유지율 (%)
실시예 1	0.20	12.4	4.0	90	16.93	82.6
실시예 2	0.20	12.4	5.3	90	16.59	80.9
실시예 3	0.20	12.4	4.0	300	16.82	82.0
실시예 4	0.20	12.4	1.3	90	16.60	81.0
실시예 5	0.38	4.1	4.0	90	16.09	78.5
실시예 6	0.20	12.4	4.0	0.5	16.90	82.4
실시예 7	0.20	12.4	4.0	90	16.86	82.2
실시예 8	0.20	12.4	4.0	90	16.60	81.0
실시예 9	0.20	12.4	4.0	90	16.94	82.6
비교예 1	0.20	12.4	6.1	90	13.76	67.1
비교예 2	0.16	18.4	4.0	90	14.74	71.9
비교예 3	0.20	12.4	4.0	400	14.56	71.0
비교예 4	0.20	12.4	—	—	13.04	63.6

[0240]

[0241]

실시예 1 내지 9에서 제조한 비수전해액 이차 전지는, 상기 박리 강도가 0.2N 이상이고, 또한 상기 찌르گی 강도의 변화율이 15% 이하인 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터, 및 1.0중량 % 용해시켰을 때의 참조용 전해액의 이온 전도도 저하율이 1.0% 이상 6.0% 이하인 첨가제를 0.5ppm 이상 300ppm 이하 함유하는 비수전해액을 구비한다. 비교예 1 내지 4에서 제조한 비수전해액 이차 전지는, 상기 박리 강도 및 상기 찌르گی 강도의 변화율, 및 상기 이온 전도도 저하율 및 상기 첨가제의 함유량 중 하나가 상술한 범위 밖이다. 표 1에 나타난 결과로부터, 실시예 1 내지 9에서 제조한 비수전해액 이차 전지는, 비교예 1 내지 4에서 제조된 비수전해액 이차 전지보다도, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량 유지율이 높고, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하가 억제되고 있음을 알게 되었다.

산업상 이용가능성

[0242]

본 발명의 일 실시 형태에 따른 비수전해액 이차 전지는, 하이 레이트 방전 후의 충전 용량의 저하가 억제되고 있다. 따라서, 다양한 용도, 특히 전동 공구, 청소기 등의 민간용 전지 및 차량 탑재용 전지 등의 하이 레이트 방전을 행하는 것이 필요한 전지로서 적합하게 이용할 수 있다.