



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0036647
 (43) 공개일자 2017년04월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
 (52) CPC특허분류
H01M 2/1653 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-0154778(분할)
 (22) 출원일자 2016년11월21일
 심사청구일자 없음
 (62) 원출원 특허 10-2016-0064548
 원출원일자 2016년05월26일
 심사청구일자 2016년05월26일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2015-187254 2015년09월24일 일본(JP)

(71) 출원인
 스미토모 가가꾸 가부시키키가이샤
 일본국 도쿄도 주오꾸 신카와 2쵸메 27반 1고
 (72) 발명자
 오가타, 도시히코
 일본 554-8558 오사카후 오사카시 고노하나쿠 가
 스가테나카 3쵸메 1방 98고 스미토모 가가꾸 가부
 시키키가이샤 내
 (74) 대리인
 장수길, 이석재

전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 전해액 이차 전지

(57) 요약

[과제] 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름과는 다른 다공층을 설치하지 않고, 사이클 특성의 저하를 억제하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 제공한다.

[해결수단] 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름을 포함하고, 60°의 경면 광택도가 6 내지 30%이다.

(52) CPC특허분류
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름을 포함하고, 60°의 경면 광택도가 6 내지 30%인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공질 필름의 평균 구멍 직경은 0.14 μ m 이하인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 다공질 필름의 찌르기 강도는 2N 이상인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 경면 광택도가 15 내지 20%인 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터를 구비하는 것을 특징으로 하는 비수 전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 비수 전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지 등의 비수 전해액 이차 전지(이하, 「비수 이차 전지」라고 함)는 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지로 대표되는 이들 비수 이차 전지는 에너지 밀도가 높으며, 그로 인해, 전지의 과손 혹은 전지를 사용하고 있는 기기의 과손에 의해 내부 단락 또는 외부 단락이 발생한 경우에는, 대전류가 흘러서 발열하는 경우가 있다. 그 때문에, 비수 이차 전지에는, 일정량 이상의 발열을 방지함으로써 높은 안전성을 확보할 것이 요구되고 있다.

[0004] 비수 이차 전지의 안전성을 확보하는 수단으로서, 이상 발열이 발생했을 때에, 세퍼레이터에 의해 정극 및 부극간의 이온의 통과를 차단해서, 추가의 발열을 방지하는 셋 다운 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 즉, 비수 이차 전지에 있어서는, 정극과 부극 사이에 배치되는 세퍼레이터에, 예를 들어 정극 및 부극간의 내부 단락 등이 원인이 되어 당해 전지 내에 이상 전류가 흘렀을 때에, 그 전류를 차단해서 과대 전류가 흐르는 것을 저지(셋 다운)하여 추가의 발열을 억제하는 기능을 부여하는 방법이 일반적이다. 상기 세퍼레이터로서는, 이상 발열이 발생했을 때에 예를 들어 약 80 내지 180℃에서 용융하는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 막형상의 다공질 기재가 일반적으로 사용되고 있다.

[0005] 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 기재로서, 미공(微孔)을 갖는 다공질 필름과, 폴리올레핀을 포함하는 섬유로 구성된 부직포(특허문헌 1 참조)가 알려져 있다. 그러나, 부직포는 다공질 필름에 비해 구멍 직경이 크고, 관통 구멍의 수가 많고, 공극률이 높고, 기계적 강도가 약하다. 그로 인해, 절연 신뢰성 및 내내부 단락 안전성을 고려하여, 주로 다공질 필름이 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 필름은 부직포와 비교해서 구멍 직경이 작기 때문에, 사이클 특

성이 저하한다는 문제가 있다. 당해 문제를 해결하기 위해서, 특허문헌 2에는, BET법에 의한 비표면적 측정에 의해 얻어진 구멍 직경 d_{BET} 의 범위와, d_{BET} 를 버블 포인트법에 의해 얻어진 구멍 직경 d_{BUBBLE} 로 나눈 값의 범위를 특정한 범위로 함으로써, 전해액에 대한 습윤성이나 유지성을 높여 사이클 특성을 향상시키고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2014-11041호 공보(2014년 1월 20일 공개)
- (특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2012-48987호 공보(2012년 3월 8일 발행)
- (특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2005-294216호 공보(2005년 10월 20일 공개)
- (특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2014-17264호 공보(2014년 1월 30일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그러나, 특허문헌 2의 기술에서는, d_{BET}/d_{BUBBLE} 이 1보다 크기 때문에, 평균 구멍 직경보다 작은 세공이 많고, 전지의 충방전을 반복함으로써 전극에서 발생하는 전해액 불용 성분(고체 또는 기체)의 세공에의 침입과 폐색에 기인한 내부 저항 상승에 의해 사이클 특성이 저하한다는 문제를 충분히 해결할 수 없다.
- [0009] 본 발명은 이러한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은 다공질 필름으로 구성된 세퍼레이터이며, 내부 저항의 상승에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제하는 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명자는 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름에 있어서의 60°의 경면 광택도가, 당해 다공질 필름을 비수 이차 전지용 세퍼레이터로서 사용한 비수 이차 전지의 사이클 특성과 관계가 있는 것에 처음으로 착안하여, 당해 경면 광택도를 소정 범위 내로 함으로써, 비수 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0011] 또한, 특허문헌 1에는 60°의 경면 광택도가 규정된 부직포를 포함하는 세퍼레이터가 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 1은 다공질 필름에 비해 구멍 직경이 큰 부직포에 있어서의 문제점인 단락의 방지를 목적으로 하고 있고, 당해 목적을 위해 경면 광택도를 규정하고 있다. 이에 대해, 본 발명은 부직포와 비교해서 구멍 직경이 작은 다공질 필름에 특유의 과제인 사이클 특성의 저하의 방지를 목적으로 하여, 다공질 필름의 경면 광택도를 규정한 것으로, 특허문헌 1과는 과제 및 구성에 있어서 전혀 다른 기술 사상을 갖는 발명이다.
- [0012] 또한, 특허문헌 3에는 전극과, 폴리올레핀계 수지를 포함하는 미다공성 시트인 세퍼레이터와, 전극의 표면에 접촉된 다공막을 구비하고, 당해 다공막의 85°의 경면 광택도가 규정된 이차 전지가 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 4에는 폴리에틸렌계의 미다공 필름에, 절연성 미립자 및 유기 결합제를 포함하는 조성물을 도포한 세퍼레이터에 있어서, 60°의 경면 광택도를 규정한 기술이 개시되어 있다. 그러나, 특허문헌 3 및 4에 개시되어 있는 기술은, 모두 미다공성 시트(미다공 필름)와는 다른 층(특허문헌 3에서는 다공막, 특허문헌 4에서는 절연성 미립자 및 유기 결합제를 포함하는 조성물의 층)을 설치하고, 당해 층의 경면 광택도를 규정하고 있으며, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름 자체의 경면 광택도를 규정하는 것은 아니다. 또한, 특허문헌 3은 얇고 균일하며, 유연성이 우수한 다공막의 제공을 목적으로 하며, 특허문헌 4는 단락을 방지할 수 있는, 우수한 신뢰성을 갖는 이차 전지의 제공을 목적으로 하고 있다. 즉, 특허문헌 3 및 4는 비수 이차 전지의 사이클 특성의 저하의 억제를 목적으로 하며, 경면 광택도를 규정하는 것은 아니다. 이와 같이, 본 발명은 특허문헌 3 및 4와는 과제 및 구성에 있어서 전혀 다른 기술 사상을 갖는 발명이다.
- [0013] 본 발명에 따른 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터는 상기 문제를 해결하기 위한 것으로, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질 필름을 포함하고, 60°의 경면 광택도가 6 내지 30%인 것을 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 상기 다공질 필름의 평균 구멍 직경은 0.14 μ m 이하인 것이 바람직하다. 또한, 상기 다공질 필름의 찌르

기 강도는 2N 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 경면 광택도는 15 내지 20%인 것이 바람직하다.

[0015] 또한, 상기 과제를 해결하기 위해서, 본 발명에 따른 적층체는 상기 비수 전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 전극 시트를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 다공질 필름으로 구성된 세퍼레이터에 있어서, 내부 저항의 상승에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제하는 효과를 발휘한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 본 발명의 일 실시 형태에 대해서 이하에 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니고, 특히 청구범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합해서 얻어지는 실시 형태에 대해서도 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.

[0018] [1. 비수 이차 전지용 세퍼레이터]

[0019] 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터는, 비수 이차 전지에 있어서 정극과 부극 사이에 배치되고, 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 막형상의 다공질 필름으로 구성된다.

[0020] 다공질 필름은 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하는 다공질이며 또한 막형상의 기재(폴리올레핀계 다공질 기재)이면 되고, 그 내부에 연결된 세공을 갖는 구조를 가져, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면에 기체나 액체가 투과 가능한 필름이다. 즉, 본 발명에 있어서의 다공질 필름은 구멍을 갖는 필름이며, 섬유가 포개어진 부직포와는 다른 것이다.

[0021] 다공질 필름은 전지가 발열했을 때에 용융하여, 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 무공(無孔)화함으로써, 당해 비수 이차 전지용 세퍼레이터에 섯 다운 기능을 부여하는 것일 수 있다. 다공질 필름은 1개층으로 이루어지는 것이어도 되고, 복수의 층으로 형성되는 것이어도 된다.

[0022] 다공질 필름의 부피 기준의 공극률은 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지(섯 다운)하는 기능을 얻을 수 있도록, 0.2 내지 0.8(20 내지 80부피%)인 것이 바람직하고, 0.3 내지 0.75(30 내지 75부피%)인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름이 갖는 세공의 평균 직경(평균 세공 직경)은, 세퍼레이터로서 사용했을 때에 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극이나 부극에의 입자의 인입을 방지할 수 있도록, 0.14 μ m 이하인 것이 바람직하고, 0.1 μ m 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0023] 상기 다공질 필름의 평균 세공 직경을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 구멍 직경을 작게 하는 경우, 다공질 필름의 제막 시에 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 분산 상태를 균일화시키는 방법, 무기 필러 개공제의 입경을 미세화하는 방법, 상분리제를 포함한 상태에서 연신하는 방법, 및 낮은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 다공질 필름의 공극률을 제어하는 방법으로서, 예를 들어 고공극률의 다공질 필름을 얻는 경우, 폴리올레핀계 수지에 대한 무기 필러 등의 개공제 또는 상분리제의 양을 많게 하는 방법, 상분리제 제거한 후에 연신하는 방법 및 높은 연신 배율로 연신하는 방법 등의 방법을 들 수 있다.

[0024] 다공질 필름의 평균 세공 직경이 감소하면, 기재 내부의 세공에 상기 전해액을 도입하는 구동력이 된다고 추정되는 모세관력이 증대할 것으로 생각된다. 또한, 평균 세공 직경이 작은 것으로, 리튬 금속에 의한 덴드라이트(수지상 결정)의 생성을 억제할 수 있다.

[0025] 또한, 다공질 필름의 공극률이 증대하면, 상기 폴리올레핀 기재에 있어서의 상기 전해액이 침투할 수 없는 폴리올레핀이 존재하는 개소의 부피가 감소할 것으로 생각된다.

[0026] 다공질 필름의 찌르기 강도는 2N 이상이 바람직하고, 3N 이상이 보다 바람직하다. 찌르기 강도가 지나치게 작으면, 전지 조립 프로세스의 정부극과 세퍼레이터의 적층 권회 조작이나, 권회군의 압체(壓縮) 조작 또는 전지에 외부로부터 압력이 가해진 경우 등에 있어서, 정부극 활물질 입자에 의해 세퍼레이터가 찢어져서, 정부극이 단락될 우려가 있다. 또한, 다공질 필름의 찌르기 강도는 10N 이하가 바람직하고, 8N 이하가 보다 바람직하다.

[0027] 다공질 필름에 있어서의 폴리올레핀계 수지 성분의 비율은 다공질 필름 전체의 50부피% 이상인 것을 필수로 하며, 90부피% 이상인 것이 바람직하고, 95부피% 이상인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름의 폴리올레핀계 수

지 성분에는, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 바람직하다. 특히 다공질 필름의 폴리올레핀 성분으로서 중량 평균 분자량 100만 이상의 폴리올레핀 성분이 포함됨으로써, 다공질 필름(즉, 비수 이차 전지용 세퍼레이터) 전체의 강도가 높아지기 때문에 바람직하다.

- [0028] 폴리올레핀계 수지로서는, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐, 1-헥센 등을 중합한 고분자량의 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 다공질 필름은, 이들 폴리올레핀을 단독으로 포함하는 층, 및/또는 이들 폴리올레핀의 2종 이상을 포함하는 층일 수 있다. 특히, 에틸렌을 주체로 하는 고분자량의 폴리에틸렌이 바람직하다. 또한, 다공질 필름은 당해 층의 기능을 손상시키지 않는 범위에서, 폴리올레핀 이외의 성분을 포함하는 것을 방해하지 않는다.
- [0029] 다공질 필름의 투기도는 통상, 결리값으로 30 내지 500초/100cc의 범위이며, 바람직하게는 50 내지 300초/100cc의 범위이다. 다공질 필름이 상기 범위의 투기도를 가지면, 세퍼레이터로서 사용했을 때에 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0030] 다공질 필름의 막 두께는 4 내지 $40\mu\text{m}$ 가 바람직하고, 7 내지 $30\mu\text{m}$ 가 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름의 단위 면적당 중량은 강도, 막 두께, 취급성 및 중량, 나아가 비수 이차 전지의 세퍼레이터로서 사용한 경우의 당해 전지의 중량 에너지 밀도나 부피 에너지 밀도를 높게 할 수 있는 점에서, 통상 4 내지 $20\text{g}/\text{m}^2$ 이며, 5 내지 $12\text{g}/\text{m}^2$ 가 바람직하다.
- [0031] 본 발명자들은 예의 검토를 행한 결과, 다공질 필름의 60° 의 경면 광택도를 6 내지 30%로 함으로써, 당해 다공질 필름을 세퍼레이터로서 구비하는 비수 이차 전지의 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것을 발견하였다. 여기서, 60° 의 경면 광택도는 입사각 및 수광각이 60° 인 경우의 광택도를 나타내고 있고, JIS Z8741에 규정되는 측정 방법에 의해 측정된다. 다공질 필름의 경면 광택도는 다공질 필름의 치밀성이나 균일성 등에 관계하는 파라미터이다.
- [0032] 경면 광택도가 6% 미만인 경우, 다공질 필름의 균일성이 낮아, 이온 투과성에 불균일이 발생한다. 그 결과, 충방전을 반복하는 것에 의한 열화의 진행도가 빠르고, 사이클 특성이 저하된다. 그로 인해, 경면 광택도를 6% 이상으로 함으로써, 다공질 필름의 불균일성에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0033] 한편, 경면 광택도가 30%를 초과하는 경우, 다공질 필름의 치밀성이 지나치게 높아지고, 충방전에 의해 발생하는 불용 부생성물이나 기포에 의한 세공의 눈막힘에 의해, 전지 내부 저항을 증가시킨다. 또한, 다공질 필름과 전극의 계면에 있어서, 전해액이 유지되는 장소가 적어, 충방전을 반복함으로써 전해액이 부분적으로 고갈되기 쉬워진다. 그 결과, 이온 투과성이 저하됨으로써 사이클 특성이 저하된다. 그로 인해, 경면 광택도를 30% 이하로 함으로써, 불용 부생성물에 의한 세공의 눈막힘이나 다공질 필름과 전극의 계면에 있어서의 전해액의 고갈에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있다.
- [0034] 다공질 필름의 60° 의 경면 광택도는 바람직하게는 10% 이상이며, 보다 바람직하게는 15% 이상이다. 또한, 바람직하게는 25% 이하이고, 보다 바람직하게는 20% 이하이다.
- [0035] 이어서, 다공질 필름의 제조 방법에 대해서 설명한다. 예를 들어, 열가소성 수지에 가소제를 첨가해서 필름 성형한 후, 당해 가소제를 적당한 용매로 제거하는 방법(예를 들어, 일본 특허 공개 평7-29563호 공보)으로 얻어진 시트의 표면을 사포 등으로 표면 처리를 행하는 것이나, 산이나 알칼리, 유기 용제 등에 의한 약제 처리, 코로나 처리, 플라즈마 처리 등의 공지된 처리로 60° 의 경면 광택도가 6 내지 30%인 다공질 필름을 제조하면 된다.
- [0036] 구체적으로는, 예를 들어 다공질 필름이 초고분자량 폴리에틸렌 및 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀을 포함하는 폴리올레핀 수지로 형성되어 이루어지는 경우에는, 제조 비용의 관점에서 이하에 나타내는 바와 같은 방법에 의해 제조하는 것이 바람직하다.
- [0037] (1) 초고분자량 폴리에틸렌 100중량부와, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리올레핀 5 내지 200중량부와, 탄산칼슘 등의 무기 충전제 100 내지 400중량부를 혼련해서 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정
- [0038] (2) 폴리올레핀 수지 조성물을 사용해서 시트를 성형하는 공정
- [0039] (3) 공정 (2)에서 얻어진 시트 중에서 무기 충전제를 제거하는 공정
- [0040] (4) 공정 (3)에서 얻어진 시트를 연신하는 공정
- [0041] (5) 60° 의 광택도가 6 내지 30%가 되도록 공정 (4)에서 얻어진 시트의 표면을 사포 등으로 표면 처리함으로써

다공질 필름을 얻는 공정.

[0042] [2. 비수 이차 전지]

[0043] 본 발명에 따른 비수 이차 전지는 리튬의 도핑·탈도핑에 의해 기전력을 얻는 비수계 이차 전지이며, 정극 시트와, 부극 시트와, 앞서 서술한 본 발명의 비수계 이차 전지용 세퍼레이터가 적층된 적층체를 구비하는 것이면 되고, 그 외의 구성은 특별히 한정되지 않는다. 비수 이차 전지는 부극 시트와 정극 시트가 상술한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 개재시켜 대향한 구조체에 전해액이 함침된 전지 요소가 외장재 내에 봉입된 구조를 갖는다. 비수 이차 전지는 비수 전해질 이차 전지, 특히 리튬 이온 이차 전지에 적합하다. 또한 도핑이란, 흡장, 담지, 흡착 또는 삽입을 의미하고, 정극 등의 전극의 활물질에 리튬 이온이 들어가는 현상을 의미한다. 상술한 본 발명에 따른 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용해서 제조된 비수 이차 전지는 세퍼레이터의 취급성이 우수하므로 제조 수율이 높다.

[0044] 정극 시트는 정극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은 도전 보조제를 더 포함해도 된다.

[0045] 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 함유 전이 금속 산화물 등을 들 수 있고, 구체적으로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$, LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiCo}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$, $\text{LiAl}_{1/4}\text{Ni}_{3/4}\text{O}_2$ 등을 들 수 있다.

[0046] 결합제 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지 등을 들 수 있다. 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.

[0047] 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 알루미늄박, 티타늄박, 스테인리스박 등을 들 수 있다.

[0048] 부극 시트는 부극 활물질 및 결합제 수지를 포함하는 활물질층이 집전체 상에 성형된 구조로 해도 된다. 활물질층은 도전 보조제를 더 포함해도 된다. 부극 활물질로서는, 리튬을 전기 화학적으로 흡장할 수 있는 재료를 들 수 있고, 구체적으로는, 예를 들어 탄소 재료; 규소, 주석, 알루미늄 등과 리튬과의 합금; 등을 들 수 있다.

[0049] 결합제 수지로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴계 수지, 스티렌-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 본 발명의 세퍼레이터는 부극 결합제로서 스티렌-부타디엔 고무를 사용한 경우에도, 부극에 대하여 충분한 접착성을 확보할 수 있다.

[0050] 도전 보조제로서는, 예를 들어 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 흑연 분말과 같은 탄소 재료를 들 수 있다.

[0051] 집전체로서는, 예를 들어 두께 $5\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의, 구리박, 니켈박, 스테인리스박 등을 들 수 있다. 또한, 상기 부극 대신에 금속 리튬박을 부극으로서 사용해도 된다.

[0052] 전해액은 리튬염을 비수계 용매에 용해한 용액이다. 리튬염으로서는, 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 등을 들 수 있다.

[0053] 비수계 용매로서는, 비수 이차 전지에 있어서 일반적으로 사용되는 용매가 모두 포함되고, 상술한 혼합 용매(에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30)로 한정되는 것은 아니다.

[0054] 예를 들어 에틸렌카르보네이트, 프로필렌카르보네이트, 플루오로에틸렌카르보네이트, 디플루오로에틸렌카르보네이트 등의 환상 카르보네이트; 디메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 및 그의 불소 치환체 등의 쇄상 카르보네이트; γ -부티로락톤, γ -발레로락톤 등의 환상 에스테르; 등을 들 수 있고, 이들은 단독으로 사용해도 되고 혼합하여 사용해도 된다.

[0055] 전해액으로서, 환상 카르보네이트와 쇄상 카르보네이트를 질량비(환상 카르보네이트/쇄상 카르보네이트) 20/80 내지 40/60(보다 바람직하게는 30/70)으로 혼합한 용매에, 리튬염을 0.5M 내지 1.5M 용해한 것이 적합하다.

[0056] 외장재로서는, 금속 캔이나 알루미늄 적층 필름제 팩 등을 들 수 있다. 전지의 형상은 각형, 원통형, 코인형 등이 있다.

[0057] 비수 이차 전지는, 예를 들어 정극 시트와 부극 시트 사이에 상술한 세퍼레이터를 배치한 적층체에, 전해액을 함침시켜서 외장재(예를 들어 알루미늄 적층 필름제 팩)에 수용하고, 상기 외장재 위에서부터 상기 적층체를 프레스함으로써 제조할 수 있다. 이때, 전극과 세퍼레이터의 접착성을 높이기 위해서, 프레스는 가열하면서 프

레스(열 프레스)로 하는 것이 바람직하다.

- [0058] 정극 시트와 부극 시트 사이에 세퍼레이터를 배치하는 방식은 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트의 순으로 적어도 1층씩 적층하는 방식(소위 스택 방식)이어도 되고, 정극 시트, 세퍼레이터, 부극 시트, 세퍼레이터를 이 순으로 겹치고, 길이 방향으로 권회하는 방식이어도 된다.
- [0059] [실시예]
- [0060] 이하에, 실시예를 들어 본 발명을 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되지 않는다.
- [0061] <세퍼레이터 경면 광택도의 측정>
- [0062] 경면 광택도는 광택계(닛본덴쇼꾸고교 가부시끼가이샤 제조 PG-IIM형)를 사용하여, KB 용지(고쿠요가부시끼가이샤 제조, 제품 번호; KB-39N)를 5매 겹치고, 그의 맨 위에 측정하려는 세퍼레이터를 놓고, 세퍼레이터의 입사각 및 수광각을 60° 로 해서 측정하였다.
- [0063] 또한, 세퍼레이터 표면에 수지분이나 무기물 등의 부착물이 존재하는 경우 등, 필요에 따라 경면 광택도 측정 전에 세퍼레이터를 디에틸카르보네이트(DEC) 등의 유기 용제 및/또는 물에 침지하고 상기 부착물 등을 세정 제거한 후, 용제나 물을 건조하는 등의 전처리를 행해도 된다.
- [0064] <찌르기 강도의 측정>
- [0065] 헨디 압축 시험기(가토테크 가부시끼가이샤 제조, 형식 번호; KES-G5)를 사용하여, 다공질 필름을 12mmΦ의 와셔로 고정하고, 핀을 200mm/min으로 찢었을 때의 최대 응력(N)을 당해 필름의 찢르기 강도라 하였다. 핀은 핀 직경 1mmΦ, 선단 0.5R의 것을 사용했다.
- [0066] <세퍼레이터의 제작>
- [0067] 이하와 같이, 실시예 1 및 비교예 1, 2에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 제작했다.
- [0068] (실시예 1)
- [0069] 폴리에틸렌을 포함하는 다공질 필름(두께 16μm, 공극률 39부피%, 60° 경면 광택도 33%)의 표면을 사포(니혼켄시가부시끼가이샤 제조; 내수 연마지 시트 「WTCC-S」, 입도 100)로 60° 의 경면 광택도가 19%가 되도록 처리함으로써, 실시예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 얻었다. 실시예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 찢르기 강도를 측정할 바, 4.5N이었다.
- [0070] (비교예 1)
- [0071] 실시예 1에서 사용한 폴리에틸렌의 다공질 필름이며, 표면이 미처리된 필름을 비교예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터로 하였다. 비교예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 찢르기 강도를 측정할 바, 4.2N이었다.
- [0072] (비교예 2)
- [0073] 실시예 1에서 사용한 폴리에틸렌의 다공질 필름의 표면을 사포(니혼켄시가부시끼가이샤 제조; 내수 연마지 시트 「WTCC-S」, 입도 100)로 처리한 후, 꺾임 주름을 형성하고, 60° 의 경면 광택도를 5%로 한 필름을, 비교예 2에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터로 하였다. 비교예 2에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 찢르기 강도를 측정할 바, 4.5N이었다.
- [0074] <비수 전해액 이차 전지의 제작>
- [0075] 이어서, 상기와 같이 해서 제작한 실시예 1 및 비교예 1, 2의 비수 이차 전지용 세퍼레이터의 각각을 사용해서 비수 이차 전지를 이하에 따라서 제작하였다.
- [0076] (정극)
- [0077] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전재/PVDF(중량비 92/5/3)를 알루미늄박에 도포함으로써 제조된 시판 정극을 사용하였다. 상기 정극을, 정극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 40mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 알루미늄박을 잘라내어 정극으로 했다. 정극 활물질층의 두께는 58μm, 밀도는 2.50g/cm³이었다.

- [0078] (부극)
- [0079] 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)을 구리박에 도포함으로써 제조된 시판 부극을 사용하였다. 상기 부극을, 부극 활물질층이 형성된 부분의 크기가 50mm×40mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 형성되어 있지 않은 부분이 남도록, 구리박을 잘라내서 부극으로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 49 μ m, 밀도는 1.40g/cm³이었다.
- [0080] (조립)
- [0081] 라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극, 비수 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극을 이 순으로 적층(배치)함으로써, 비수 전해액 이차 전지용 부재를 얻었다. 이때, 정극의 정극 활물질층에 있어서의 주면 전부가, 부극의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록(주면에 겹치도록), 정극 및 부극을 배치하였다.
- [0082] 계속해서, 상기 비수 전해액 이차 전지용 부재를, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 자루에 넣고, 또한 이 자루에 비수 전해액을 0.25mL 넣었다. 상기 비수 전해액은 에틸렌카르보네이트, 디에틸카르보네이트 농도 1.0몰/리터의 LiPF₆을 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트 및 에틸렌카르보네이트의 부피비가 50:20:30인 혼합 용매에 용해시킨 25 $^{\circ}$ C의 전해액을 사용하였다. 그리고, 자루 안을 감압하면서, 당해 자루를 히트 시일함으로써, 비수 이차 전지를 제작하였다.
- [0083] <사이클 시험>
- [0084] 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수 이차 전지에 대하여, 25 $^{\circ}$ C에서 전압 범위; 4.1 내지 2.7V, 전류값; 0.2C(1시간울의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간에 방전하는 전류값을 1C으로 함, 이하 마찬가지로)을 1 사이클로 하여, 4사이클의 초기 충방전을 행하였다.
- [0085] 계속해서, 55 $^{\circ}$ C에서 전압 범위; 4.2 내지 2.7V, 충전 전류값; 1C, 방전 전류값; 1C의 정전류를 1 사이클로 하여, 200 사이클의 충방전을 행하였다. 그리고, 방전 개시로부터 10초 후에 있어서의 비수 이차 전지의 저하값을 방전 IR 드롭으로 하고, 다음 식
- [0086] 내부 저항 증가율(%)=(200 사이클째의 방전 IR 드롭/초기 충방전 후의 1 사이클째의 방전 IR 드롭)×100
- [0087] 에 따라서, 200 사이클 후의 내부 저항 증가율을 산출하였다. 표 1에 결과를 나타낸다.

표 1

	60° 경면 광택도	짜르기 강도	200 사이클 후의 내부 저항 증가율
실시예 1	19%	4.5N	292%
비교예 1	33%	4.2N	354%
비교예 2	5%	4.5N	453%

- [0088]
- [0089] 표 1에 나타난 바와 같이, 경면 광택도가 30%를 초과하는 비교예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에서는, 200 사이클 후의 내부 저항 증가율이 350% 이상으로, 저항 증가가 현저하게 보여지는 것이 확인되었다. 이것은, 경면 광택도가 30%를 초과하면, 다공질 필름의 치밀성이 지나치게 높아지고, 충방전에 의해 발생하는 불용 부생성물이나 기포에 의한 세공의 눈막힘이나, 세퍼레이터와 전극의 계면에 있어서의 전해액의 유지 기능의 저하에 의해, 이온 투과성이 저하되었기 때문이다.
- [0090] 또한, 경면 광택도가 6% 미만인 비교예 2에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에서도, 200 사이클 후의 내부 저항 증가율이 450% 이상과, 저항 증가가 현저하게 보여지는 것이 확인되었다. 이것은, 경면 광택도가 6% 미만이면 다공질 필름의 균일성이 낮고, 이온 투과성에 불균일이 발생했기 때문이다.
- [0091] 이에 반해, 경면 광택도가 6 내지 30%인 실시예 1에 관한 비수 이차 전지용 세퍼레이터를 사용한 비수 이차 전지에서는, 200 사이클 후의 내부 저항 증가율이 300% 미만이고, 내부 저항의 상승에 기인한 사이클 특성의 저하를 억제할 수 있는 것이 확인되었다.