



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년09월07일
(11) 등록번호 10-2575331
(24) 등록일자 2023년09월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/446 (2021.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 50/423 (2021.01)
H01M 50/451 (2021.01) H01M 50/489 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2021-7015735
(22) 출원일자(국제) 2019년11월01일
심사청구일자 2022년10월19일
(85) 번역문제출일자 2021년05월25일
(65) 공개번호 10-2021-0082495
(43) 공개일자 2021년07월05일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/042960
(87) 국제공개번호 WO 2020/091026
국제공개일자 2020년05월07일
- (30) 우선권주장
JP-P-2018-206786 2018년11월01일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
KR1020170143426 A*
KR1020110069893 A*
KR1020180114532 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
스미토모 가가꾸 가부시카이가이사
일본국 도쿄도 츄오쿠 니혼바시 2쵸메 7반 1고
- (72) 발명자
구라카네, 고스케
일본 1048260 도쿄도 츄오쿠 신카와 2쵸메 27반 1고 스미토모 가가꾸 가부시카이가이사 내
아리세, 이치로
일본 7928521 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5 반 1고 스미토모 가가꾸 가부시카이가이사 내
무라카미, 치카라
일본 7928521 에히메켄 니이하마시 소비라키쵸 5 반 1고 스미토모 가가꾸 가부시카이가이사 내
- (74) 대리인
양영준, 이석재, 조성신, 김혜영

전체 청구항 수 : 총 5 항

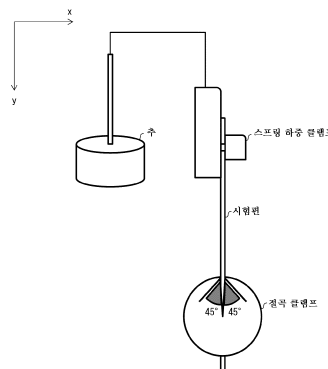
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 비수전해액 이차 전지

(57) 요약

본 발명의 목적은, 충방전 사이클 후의 방전 용량 회복 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지를 실현하는 것이다. 본 발명에 관한 비수전해액 이차 전지는, 무기 필러와 수지를 포함하는 다공질층과, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상인 정극판과, 동 절곡 횟수가 1650회 이상인 부극판을 구비하고, 상기 다공질층은, 특정한 식으로 표시되는 스크래치 시험의 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 50/423 (2021.01)

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 50/489 (2023.08)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

무기 필러와 수지를 포함하는 다공질층과,

JIS P 8115(1994)에 규정된 MIT 시험 기법에 준거하여, 하중 1N, 절곡 각도 45° 에서 실시한 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상인 정극판과,

상기 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상인 부극판을 구비하고,

상기 정극판 및 부극판은, 각각 전극 활물질층을 집전체 상에서 가압하여 제조되는 것이고,

상기 다공질층은, 상기 정극판과 상기 부극판의 사이에 위치하여 세퍼레이터를 구성하고,

상기 다공질층은, 하기 식 (1)로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있는 비수전해액 이차 전지.

$$|1-T/M| \cdots (1)$$

(식 (1) 중, T는, TD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타낸다.)

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 다공질층이 폴리올레핀, (메트)아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 폴리머로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되는 수지를 포함하는 비수전해액 이차 전지.

청구항 3

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

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 다공질층이 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층되어 있는 비수전해액 이차 전지.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정극판이 전이 금속 산화물을 포함하고, 상기 부극판이 흑연을 포함하는 비수전해액 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 비수전해액 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지 등의 비수전해액 이차 전지는, 현재 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화, 휴대 정보 단말기 등의 기기에 사용하는 전지로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지를 탑재하는 기기에서는 충전기 및 전지 팩에 다종류의 전기적 보호 회로를 마련함으로써, 전지를 정상, 안전하게 작동시키는 대책을 실시하고 있다. 그러나, 예를 들어 이들 보호 회로의 고장 또는 오작동

에 의해, 리튬 이온 전지가 계속 충전되면, 발열을 수반하는 정부극 표면에서의 전해액의 산화 환원 분해, 정극 활물질의 분해에 의한 산소 방출, 나아가 부극에 있어서의 금속 리튬의 석출이 일어나는 경우가 있다. 그 결과, 최종적으로 열폭주 상태에 빠짐으로써, 경우에 따라서 전지의 발화 또는 파열을 야기할 위험이 있다.

[0004] 이러한 위험한 열폭주 상태에 이르기 전에 전지를 안전하게 정지시키기 위해서, 현재 대부분의 리튬 이온 전지에는, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재가, 세퍼레이터로서 사용되고 있다. 당해 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재는, 어떤 불량으로 전지 내부 온도가 상승하면 약 130℃ 내지 140℃에서 다공질 기재에 개방되어 있는 세공이 폐색되는 셧 다운 기능을 갖는다.

[0005] 한편, 폴리올레핀을 주성분으로 하는 다공질 기재는, 내열성이 낮기 때문에, 셧 다운 기능이 작동하는 온도 이상에 노출됨으로써 용융되고, 그 결과, 전지 내부에서 단락이 발생하고, 전지의 발화 또는 폭발을 발생할 우려가 있었다. 그래서, 상기 다공질 기재의 내열성을 개선할 목적으로, 상기 다공질 기재의 적어도 한 면에, 필터와 수지를 포함하는 다공질층을 적층시킨 세퍼레이터의 개발이 진행되고 있다.

[0006] 그러한 세퍼레이터의 일례로서, 특허문헌 1에는, 미립자로서 베마이트(판 형상 입자)를 함유하는 다공질층으로 형성된 전지용 세퍼레이터가 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2008-4438호 공보(2008년 1월 10일 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 그러나, 상술한 바와 같은 종래 기술은, 충방전 사이클 후의 전지의 방전 용량 회복 특성의 관점에서는 개선의 여지가 있었다.

[0009] 본 발명은 상기한 문제점을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, 충방전 사이클 후의 전지의 방전 용량 회복 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지를 실현하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 양태 1에 관한 비수전해액 이차 전지는, 무기 필러와 수지를 포함하는 다공질층과, JIS P 8115(1994)에 규정된 MIT 시험 기법에 준거하여, 하중 1N, 절곡 각도 45°에서 실시한 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상인 정극판과, 상기 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상인 부극판을 구비하고, 상기 다공질층은, 하기 식 (1)로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있다.

[0011] $|1-T/M| \cdots (1)$

[0012] (식 (1) 중, T는, TD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타낸다.)

[0013] 또한, 본 발명의 양태 2에 관한 비수전해액 이차 전지는, 상기 양태 1에 있어서, 상기 다공질층이 폴리올레핀, (메트)아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 폴리머로 이루어지는 군에서 1종 이상 선택되는 수지를 포함한다.

[0014] 또한, 본 발명의 양태 3에 관한 비수전해액 이차 전지는, 상기 양태 2에 있어서, 상기 폴리아미드계 수지가 아라미드 수지이다.

[0015] 또한, 본 발명의 양태 4에 관한 비수전해액 이차 전지는, 상기 양태 1 내지 3 중 어느 것에 있어서, 상기 다공질층이 폴리올레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 적층되어 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 양태 5에 관한 비수전해액 이차 전지는, 상기 양태 1 내지 4 중 어느 것에 있어서, 상기 정극

판이 전이 금속 산화물을 포함하고, 상기 부극판이 흑연을 포함한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 양태에 의하면, 충방전 사이클 후의 전지의 방전 용량 회복 특성이 우수한 비수전해액 이차 전지를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 MIT 시험기의 개략을 나타내는 모식도이다.

도 2는 무기 필러를 포함하는 다공질층에 있어서의, 무기 필러의 배향성이 큰 경우(좌측 도면) 및 무기 필러의 배향성이 작은 경우(우측 도면)의, 당해 다공질층의 구조를 나타내는 모식도이다.

도 3은 스크래치 시험에 있어서의, 장치 및 그 조작을 나타내는 도면이다.

도 4는 스크래치 시험의 결과로부터 제작한 그래프에 있어서의, 임계 하중 및 임계 하중까지의 거리를 도시한 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 발명의 일 실시 형태에 대하여 이하에 설명하지만, 본 발명이 이것에 한정되는 것은 아니다. 본 발명은 이하에 설명하는 각 구성에 한정되는 것은 아니고, 특허 청구 범위에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하며, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서 특별히 기재하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상 B 이하」를 의미한다.

[0020] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지는, 무기 필러와 수지를 포함하는 다공질층과, JIS P 8115(1994)에 규정된 MIT 시험 기법에 준거하여, 하중 1N, 절곡 각도 45° 에서 실시한 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상인 정극판과, 상기 내절 시험에 있어서, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상인 부극판을 구비하고, 상기 다공질층은, 하기 식 (1)로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있는 것을 특징으로 한다.

[0021] $|1-T/M| \cdots (1)$

[0022] (식 (1) 중, T는, TD(Transverse Direction)에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD(Machine Direction)에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타낸다.)

[0023] <정극판>

[0024] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지에 있어서의 정극판은, 후술하는 바와 같이 내절 시험에 있어서 측정되는 절곡 횟수가 특정한 범위라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 정극 활물질층으로서, 정극 활물질, 도전제 및 결합제를 포함하는 정극 합제를 정극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 정극판이 사용된다. 또한, 정극판은 정극 집전체의 양쪽면 상에 정극 합제를 담지해도 되고, 정극 집전체의 편면 상에 정극 합제를 담지해도 된다.

[0025] 상기 정극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료를 들 수 있다. 당해 재료로서는, 전이 금속 산화물이 바람직하다. 전이 금속 산화물로서, 구체적으로는 예를 들어 V, Mn, Fe, Co 및 Ni 등의 전이 금속을 적어도 1종류 포함하고 있는 리튬 복합 산화물을 들 수 있다.

[0026] 상기 도전제로서는, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연), 코크스류, 카본 블랙, 열분해 탄소류, 탄소 섬유, 유기 고분자 화합물 소성체 등의 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 상기 도전제는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0027] 상기 결합제로서는, 예를 들어 폴리불화비닐리덴, 불화비닐리덴의 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐에테르의 공중합체, 에틸렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌의 공중합체, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌-테트라플루오로에틸렌의 공중합체, 열가소성 폴리이미드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 등의 열가소성 수지, 아크릴 수지, 그리고 스티렌부타디엔 고무를 들 수 있다. 또한, 결합제는 증점제로서의 기능도

갖고 있다.

- [0028] 상기 정극 집전체로서는, 예를 들어 Al, Ni, 스테인리스 등의 도전체를 들 수 있다. 그 중에서도, 박막으로 가공하기 쉽고, 저렴한 점에서, Al이 보다 바람직하다.
- [0029] <부극판>
- [0030] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지에 있어서의 부극판은, 후술하는 바와 같이 내절 시험에 있어서 측정되는 절곡 횟수가 특정한 범위라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들어, 부극 활물질층으로서, 부극 활물질을 포함하는 부극 합제를 부극 집전체 상에 담지한 시트 형상의 부극이 사용된다. 시트 형상의 부극 판에는, 바람직하게는 상기 도전체 및 상기 결합체가 포함된다. 또한, 부극판은 부극 집전체의 양쪽면 상에 부극 합제를 담지해도 되고, 부극 집전체의 편면 상에 부극 합제를 담지해도 된다.
- [0031] 상기 부극 활물질로서는, 예를 들어 리튬 이온을 도프·탈도프 가능한 재료, 리튬 금속 또는 리튬 합금 등을 들 수 있다. 당해 재료로서는, 예를 들어 탄소질 재료 등을 들 수 있다. 탄소질 재료로서는, 흑연(천연 흑연, 인조 흑연), 코크스류, 카본 블랙 및 열분해 탄소류 등을 들 수 있다. 도전체, 결합체로서는, 상기 정극 활물질층에 포함될 수 있는 도전체, 결합체로서 기재한 것을 사용할 수 있다.
- [0032] 상기 부극 집전체로서는, 예를 들어 Cu, Ni, 스테인리스 등을 들 수 있고, 특히 리튬 이온 이차 전지에 있어서 리튬과 합금을 만들기 어렵고, 또한 박막으로 가공하기 쉬운 점에서, Cu가 보다 바람직하다.
- [0033] <절곡 횟수>
- [0034] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 정극판 및 부극판은, JIS P 8115(1994)에 규정된 MIT 시험 기법에 준거하여 실시한 내절 시험에 있어서, 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 특정한 범위이다. 상기 내절 시험은 하중 1N, 절곡 각도 45°에서 실시된다. 비수전해액 이차 전지에서는, 충방전 사이클의 과정에서 활물질의 팽창 및 수축이 일어날 수 있다. 상기 내절 시험에 의해 측정된, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 많을수록, 전극 활물질층 내부에 포함되는 성분(활물질, 도전체 및 결합체)끼리의 밀착성, 및 전극 활물질층과 집전체의 밀착성이 유지되기 쉬운 것을 나타낸다. 그 때문에, 충방전 사이클의 과정에서의 비수전해액 이차 전지의 열화가 억제된다.
- [0035] 상기 내절 시험에 있어서, 정극판은, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상이며, 150회 이상인 것이 바람직하다. 또한, 상기 내절 시험에 있어서, 부극판은, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상이며, 1800회 이상인 것이 바람직하고, 2000회 이상인 것이 보다 바람직하다.
- [0036] 도 1은, MIT 시험 기법에 사용되는 MIT 시험기의 개략을 나타내는 모식도이다. x축은 수평 방향을 나타내고, y축은 연직 방향을 나타낸다. MIT 시험 기법의 개요를 이하에 설명한다. 시험편의 길이 방향의 일단부를 스프링 하중 클램프 사이에 끼우고, 다른 일단부를 절곡 클램프 사이에 끼워서 고정한다. 스프링 하중 클램프는 추와 연결되어 있다. 상기 내절 시험에서는, 이 추에 의한 하중이 1N이다. 이에 의해 시험편은, 길이 방향으로 텐션이 걸린 상태가 된다. 이 상태에 있어서, 시험편의 길이 방향은 연직 방향과 평행하다. 그리고, 절곡 클램프를 회전시킴으로써, 시험편을 절곡한다. 상기 내절 시험에서는, 이 때의 절곡 각도가 45°이다. 즉, 시험편은 좌우로 45°로 절곡된다. 또한, 시험편을 절곡하는 속도는 175 왕복/분이다.
- [0037] <정극판 및 부극판의 제조 방법>
- [0038] 시트 형상의 정극판의 제조 방법으로서, 예를 들어, 정극 활물질, 도전체 및 결합체를 정극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 정극 활물질, 도전체 및 결합체를 페이스트 형상으로 한 후, 당해 페이스트를 정극 집전체에 도공하고, 이어서 습윤 상태에서 또는 건조시킨 후에 가압함으로써, 정극 집전체에 고착시키는 방법 등을 들 수 있다.
- [0039] 마찬가지로, 시트 형상의 부극판의 제조 방법으로서, 예를 들어, 부극 활물질을 부극 집전체 상에서 가압 성형하는 방법; 적당한 유기 용제를 사용하여 부극 활물질을 페이스트 형상으로 한 후, 당해 페이스트를 부극 집전체에 도공하고, 이어서 습윤 상태에서 또는 건조시킨 후에 가압함으로써, 부극 집전체에 고착시키는 방법 등을 들 수 있다. 상기 페이스트에는, 바람직하게는 상기 도전체 및 상기 결합체가 포함된다.
- [0040] 여기서, 가압을 행하는 시간, 압력 또는 가압 방법 등을 조정함으로써, 상술한 절곡 횟수를 제어할 수 있다. 가압을 행하는 시간은 1 내지 3600초가 바람직하고, 보다 바람직하게는 1 내지 300초이다. 가압은 정극판 또는 부극판을 구속함으로써, 행해져도 된다. 본 명세서에서는, 구속에 의한 압력을 구속압이라고도 칭한다. 구속

압은 0.01 내지 10MPa가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0.01 내지 5MPa이다. 또한, 유기 용매를 사용하여 정극판 또는 부극판을 습윤시킨 상태에서 가압해도 된다. 이에 의해, 전극 활물질층 내부에 포함되는 성분끼리의 밀착성, 및 전극 활물질층과 집전체의 밀착성을 향상시킬 수 있다. 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 그리고 이들 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다.

[0041] <다공질층>

[0042] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 다공질층은, 비수전해액 이차 전지를 구성하는 부재로서, 폴리오레핀 다공질 필름과, 정극판 및 부극판 중 적어도 어느 한쪽 사이에 배치될 수 있다. 상기 다공질층은 폴리오레핀 다공질 필름의 편면 또는 양면에 형성될 수 있다. 혹은, 상기 다공질층은 정극판 및 부극판 중 적어도 어느 한쪽의 활물질층 상에 형성될 수 있다. 혹은, 상기 다공질층은, 폴리오레핀 다공질 필름과, 정극판 및 부극판 중 적어도 어느 한쪽 사이에, 이들과 접하게 배치되어도 된다. 폴리오레핀 다공질 필름과 정극판 및 부극판 중 적어도 어느 한쪽 사이에 배치되는 다공질층은 1층이어도 되고, 2층 이상이어도 된다. 다공질층은, 수지를 포함하는 절연성의 다공질층인 것이 바람직하다.

[0043] 폴리오레핀 다공질 필름의 편면에 다공질층이 적층되는 경우에는, 당해 다공질층은, 바람직하게는 폴리오레핀 다공질 필름에 있어서의 정극판과 대향하는 면에 적층된다. 보다 바람직하게는, 당해 다공질층은 정극판과 접하는 면에 적층된다.

[0044] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 무기 필러와 수지를 포함한다. 다공질층은 내부에 다수의 세공을 갖고, 이들 세공이 연결된 구조로 되어 있으며, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 혹은 액체가 통과 가능하게 된 층이다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층이 후술하는 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터를 구성하는 부재로서 사용되는 경우, 상기 다공질층은 당해 적층 세퍼레이터의 최외층으로서, 전극과 접하는 층이 될 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 포함되는 수지는, 전지의 전해액에 불용이며, 또한 그 전지의 사용 범위에 있어서 전기 화학적으로 안정된 것이 바람직하다. 상기 수지로서는, 구체적으로는, 예를 들어 폴리오레핀; (메트)아크릴레이트계 수지; 불소 함유 수지; 폴리아미드계 수지; 폴리이미드계 수지; 폴리에스테르계 수지; 고무류; 용점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지; 수용성 폴리머; 폴리카르보네이트, 폴리아세탈, 폴리에테르에테르케톤 등을 들 수 있다.

[0046] 상술한 수지 중, 폴리오레핀, (메트)아크릴레이트계 수지, 불소 함유 수지, 폴리아미드계 수지, 폴리에스테르계 수지 및 수용성 폴리머가 바람직하다.

[0047] 폴리오레핀으로서, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐 및 에틸렌-프로필렌 공중합체 등이 바람직하다.

[0048] 불소 함유 수지로서는, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 테트라플루오로에틸렌-퍼플루오로알킬비닐 에테르 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 올릴 수 있다.

[0049] 폴리아미드계 수지로서는, 방향족 폴리아미드 및 전방향족 폴리아미드 등의 아라미드 수지가 바람직하다.

[0050] 아라미드 수지로서는, 구체적으로는 예를 들어 폴리(파라페닐렌테레프탈아미드), 폴리(메타페닐렌이소프탈아미드), 폴리(파라벤즈아미드), 폴리(메타벤즈아미드), 폴리(4,4'-벤즈아닐리드테레프탈아미드), 폴리(파라페닐렌-4,4'-비페닐렌디카르복실산아미드), 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.

[0051] 폴리에스테르계 수지로서는, 폴리아릴레이트 등의 방향족 폴리에스테르 및 액정 폴리에스테르가 바람직하다.

[0052] 고무류로서는, 스티렌-부타디엔 공중합체 및 그 수소화물, 메타크릴산에스테르 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산에스테르 공중합체, 스티렌-아크릴산에스테르 공중합체, 에틸렌프로필렌 러버, 폴리아세트산비닐 등을 들

수 있다.

- [0053] 용점 또는 유리 전이 온도가 180℃ 이상인 수지로서는, 폴리페닐렌에테르, 폴리술폰, 폴리에테르술폰, 폴리페닐렌술폰, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리에테르아미드 등을 들 수 있다.
- [0054] 수용성 폴리머로서는, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌글리콜, 셀룰로오스에테르, 알긴산나트륨, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드, 폴리메타크릴산 등을 들 수 있다.
- [0055] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 포함되는 수지는, 1종류여도 되고, 2종류 이상의 수지 혼합물이어도 된다.
- [0056] 상기 수지 중에서도, 다공질층이 정극판에 대향하여 배치되는 경우에는, 전지 작동시에 산화 열화가 발생하였다고 해도 비수전해액 이차 전지의 레이트 특성 및 저항 특성 등의 각종 성능을 유지하기 쉽기 때문에, 불소 함유 수지가 바람직하다.
- [0057] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은 무기 필러를 포함한다. 그 함유량의 하한값은, 상기 필러와, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층을 구성하는 수지의 총 중량에 대하여, 50중량% 이상인 것이 바람직하고, 70중량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 90중량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 있어서의, 무기 필러의 함유량의 상한값은, 99중량% 이하인 것이 바람직하고, 98중량% 이하인 것이 보다 바람직하다. 상기 필러의 함유량이, 50중량% 이상인 것이 내열성의 관점에서 바람직하고, 상기 필러의 함유량이, 99중량% 이하인 것이 필러간의 밀착성의 관점에서 바람직하다. 무기 필러를 함유함으로써, 상기 다공질층을 포함하는 세퍼레이터의 미끄럼성 및 내열성을 향상시킬 수 있다. 무기 필러로서는, 비수전해액에 안정적이고, 또한 전기 화학적으로 안정한 필러라면 특별히 한정되지 않는다. 전지의 안전성을 확보하는 관점에서는, 내열 온도가 150℃ 이상인 필러가 바람직하다.
- [0058] 상기 무기 필러는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 절연성 필러이다. 상기 무기 필러는, 바람직하게는 알루미늄 원소, 아연 원소, 칼슘 원소, 지르코늄 원소, 규소 원소, 마그네슘 원소, 바륨 원소 및 붕소 원소로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종의 원소를 포함하는 무기물이며, 바람직하게는 알루미늄 원소를 포함하는 무기물이다. 또한, 무기 필러는, 바람직하게는 상기 금속 원소의 산화물을 포함한다.
- [0059] 구체적으로는, 무기 필러로서, 티타늄 산화물, 알루미늄(Al_2O_3), 산화아연(ZnO), 산화칼슘(CaO), 산화지르코늄(ZrO_2), 실리카, 마그네시아, 산화바륨, 산화붕소, 마이카, 윌라스토나이트, 아타풀자이트, 베마이트(알루미나 1 수화물) 등을 들 수 있다. 상기 무기 필러로서는 1종류의 필러를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상의 필러를 조합하여 사용해도 된다.
- [0060] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 있어서의 무기 필러는, 알루미늄 및 판 형상 필러를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 판 형상 필러로서는, 위에서 열거된 금속 원소의 산화물 중, 예를 들어 산화아연(ZnO), 마이카 및 베마이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1 이상의 필러를 들 수 있다.
- [0061] 상기 무기 필러의 체적 평균 입자 직경은, 양호한 접착성과 미끄럼성의 확보 및 적층체의 성형성의 관점에서, 0.01 μm 내지 10 μm 의 범위인 것이 바람직하다. 그 하한값으로서 0.05 μm 이상이 보다 바람직하고, 0.1 μm 이상이 더욱 바람직하다. 그 상한값으로서 5 μm 이하가 보다 바람직하고, 1 μm 이하가 더욱 바람직하다.
- [0062] 상기 무기 필러의 형상은 임의이며, 특별히 한정되지 않는다. 상기 무기 필러의 형상은 입자 형상일 수 있고, 예를 들어 구 형상; 타원 형상; 판 형상; 막대 형상; 부정형상; 섬유 형상; 피너즈 형상 및/또는 테트라포트 형상과 같이 구 형상 또는 기둥 형상의 단일 입자가 열 융착된 형상; 중 어느 것이어도 된다. 전지의 단락 방지의 관점에서, 상기 무기 필러는 판 형상의 입자, 및/또는 응집되지 않은 1차 입자인 것이 바람직하다. 또한, 이온 투과의 관점에서는, 상기 무기 필러의 형상은, 다공질 중의 입자가 최밀 충전되기 어렵고, 입자간에 공극이 형성되기 쉬운, 혹, 오목부, 잘록부, 융기 혹은 팽창을 갖는 수지 형상, 산호 형상, 혹은 송이(房) 형상 등의 부정형상; 섬유 형상; 피너즈 형상 및/또는 테트라포트 형상과 같이 단일 입자가 열 융착된 형상인 것이 바람직하다. 상기 무기 필러의 형상은, 피너즈 형상 및/또는 테트라포트 형상과 같이 구 형상 또는 기둥 형상의 단일 입자가 열 융착된 형상인 것이 특히 바람직하다.
- [0063] 필러는, 다공질층의 표면에 미세한 요철을 형성함으로써 미끄럼성을 향상시킬 수 있다. 필러가 판 형상의 입자 및/또는 응집하지 않은 1차 입자인 경우에는, 필러에 의해 다공질층의 표면에 형성되는 요철이 보다 미세해져, 다공질층과 전극의 접착성이 보다 양호해진다.

- [0064] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층에 포함되는, 무기 필러를 구성하는 금속 산화물의 산소 원자 질량 백분율은, 10% 내지 50%인 것이 바람직하고, 20% 내지 50%인 것이 보다 바람직하다. 본 명세서에 있어서 「산소 원자 질량 백분율」이란, 금속 산화물 전체의 총 질량에 대한, 당해 금속 산화물 중의 산소 원자의 질량 비를 백분율로 나타낸 것을 의미한다. 예를 들어, 산화아연의 경우, 아연의 원자량: 65.4, 산소의 원자량: 16.0으로부터 산화아연(ZnO)의 분자량이 65.4+16.0=81.4인 점에서, 산화아연 중의 산소 원자 질량 백분율은 $16.0/81.4 \times 100 = 20(\%)$ 이다.
- [0065] 상기 금속 산화물의 산소 원자 질량 백분율이 상술한 범위라면, 후술하는 다공질층의 제조 방법에서 사용하는 도공액 중의 용매 또는 분산매와, 상기 무기 필러의 친화성을 적절하게 유지하고, 상기 무기 필러간을 적절한 거리로 유지할 수 있다. 이에 의해, 도공액의 분산성을 양호하게 할 수 있고, 그 결과, 상술한 식 (1)을 적절한 규정 범위로 제어할 수 있다.
- [0066] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 상술한 무기 필러 및 수지 이외의 기타 성분을 포함하고 있어도 된다. 상기 기타 성분으로서, 예를 들어 계면 활성제, 왁스, 결합제 수지 등을 들 수 있다. 또한, 상기 기타 성분의 함유량은, 다공질층 전체의 중량에 대하여 0중량% 내지 50중량%인 것이 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층의 평균 막 두께는, 전극의 접착성 및 고에너지 밀도를 확보하는 관점에서, 다공질층 1층당 0.5 μm 내지 10 μm 의 범위인 것이 바람직하고, 1 μm 내지 5 μm 의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0068] 다공질층의 단위 면적당 중량은 다공질층의 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려하여 적절히 결정할 수 있다. 다공질층의 단위 면적당 중량은 다공질층 1층당 0.5 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m²인 것이 보다 바람직하다.
- [0069] 다공질층의 단위 면적당 중량을 이들 수치 범위로 함으로써, 비수전해액 이차 전지의 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 높일 수 있다. 다공질층의 단위 면적당 중량이 상기 범위를 초과하는 경우에는, 비수전해액 이차 전지가 무거워지는 경향이 있다.
- [0070] 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, 1.0 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.5 μm 이하인 것이 보다 바람직하다. 세공의 구멍 직경을 이들 사이즈로 함으로써, 비수전해액 이차 전지는 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0071] <다공질층 표면의 T/M비>
- [0072] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 이하의 식 (1)로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위인 것이 바람직하고, 0.10 내지 0.30의 범위인 것이 보다 바람직하다.
- [0073] $|1-T/M| \cdots (1)$
- [0074] (식 (1) 중, T는, TD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타낸다.)
- [0075] 상술한 스크래치 시험에 의해 측정된, TD에 있어서의 임계 하중까지의 거리(T)와, MD에 있어서의 임계 하중까지의 거리(M)의 비율은, 다공질층에 있어서의 무기 필러의 배향성을 나타내는 지표이다. 여기서, 상기 배향성이 높은 경우(이방성)와, 상기 배향성이 낮은 경우(등방성)의, 다공질층에 있어서의 무기 필러의 양태의 모식도를 도 2에 도시한다. 도 2의 좌측 도면이, 무기 필러를 포함하는 다공질층에 있어서의, 무기 필러의 배향성이 크고 이방성을 나타내는 경우의 당해 다공질층의 구조를 나타내는 모식도이며, 도 2의 우측 도면이, 무기 필러의 배향성이 작고 등방성을 나타내는 경우의 당해 다공질층의 구조를 나타내는 모식도이다.
- [0076] 상기 식 (1)로 표시되는 값은, 스크래치 시험에 있어서의 임계 하중까지의 거리의 이방성을 나타내는 값이며, 그 값이 제로에 가까울수록, 상기 임계 하중까지의 거리가 등방성인 것을 나타낸다. 이하, 식 (1)로 표시되는 값을 간단히 「식 (1)」이라고도 칭한다.
- [0077] 본 명세서에 있어서의 「스크래치 시험」이란, 도 3에 도시한 바와 같이, 압자에 일정한 하중을 가하고, 측정 대상의 다공막의 표층을 두께 방향으로 압축 변형시킨 상태에서 수평 방향으로 다공막을 이동시켰을 때의, 어떤 압자 이동 거리에 있어서의 발생 응력을 측정하는 시험이다. 다공막의 표층을 두께 방향으로 압축 변형시킨 상

태란, 즉, 다공막에 압자를 압입한 상태이다. 당해 시험은 구체적으로는 이하에 나타내는 방법으로 실시된다:

- [0078] (1) 측정 대상의 다공질층을 다공질 기재에 적층함으로써 얻은 적층 다공질 필름인 적층체를 20mm×60mm로 재단한다. 그 후, 당해 재단한 적층체(3)를, 기관(2)인 30mm×70mm의 유리제 프레파라트 상에 수성 폴로 접합시키고, 25℃의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작한다. 또한, 상기 접합 시에는, 적층체와 유리제 프레파라트 사이에 기포가 들어가지 않도록 한다.
- [0079] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로스크래치 시험 장치에 설치한다. 당해 시험 장치에 있어서의 다이아몬드 압자(1)에 의해 당해 시험용 샘플 상에 0.1N 크기의 수직 하중을 가한 그대로의 상태에서, 당해 시험 장치에 있어서의 테이블을 적층체의 TD를 향해서, 5mm/min의 속도로 10mm의 거리를 이동시킨다. 그 동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플 사이에 발생하는 응력인 마찰력을 측정한다.
- [0080] (3) 공정 (2)에서 측정된 응력의 변위와, 상기 테이블의 이동 거리의 관계를 나타내는 곡선 그래프를 작성하고, 당해 곡선 그래프로부터 도 4에 도시한 바와 같이, TD에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0081] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하여, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복하여 행하고, MD에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출한다.
- [0082] 또한, 상기 스크래치 시험에 있어서의, 상술한 조건 이외의 측정 조건 등에 대하여는, JIS R 3255에 기재된 방법과 마찬가지로의 조건에서 실시된다.
- [0083] 상기 스크래치 시험에서 산출되는 임계 하중값까지의 거리는, (a) 적층 다공질 필름 표층의 소성 변형 용이성의 지표, (b) 측정면과 반대의 면으로의 전단 응력의 전달성의 지표가 된다. 상기 임계 하중값까지의 거리가 긴 것은, 측정 대상의 적층 다공질 필름에 있어서, (a') 표층부가 소성 변형되기 어렵고, (b') 측정면과 반대의 면으로의 전단 응력의 전달성이 낮은 것, 즉, 응력이 전해지기 어려운 것을 나타낸다.
- [0084] 또한, TD 방향, MD 방향에 있어서의 임계 하중까지의 거리는, 이하에 나타내는 적층 다공질 필름의 구조 인자에 강하게 영향을 받는다고 생각된다.
- [0085] (i) 적층 다공질 필름에 있어서의 MD로의 수지의 배향 상태
- [0086] (ii) 적층 다공질 필름에 있어서의 TD로의 수지의 배향 상태
- [0087] (iii) 적층 다공질 필름의 두께 방향에 있어서의 MD 방향, TD 방향으로 배향한 수지의 접촉 상태
- [0088] 상술한 식 (1)이 0.42보다 큰 경우에는, 다공질층 내부 구조의 이방성이 과도하게 높은 구조가 되기 때문에, 다공질층 내부의 이온 투과 유로 길이가 길어진다. 그 결과, 상기 다공질층을 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서, 다공질층의 이온 투과 저항이 증가하고, 당해 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터의 저항이 증가한다. 한편, 상술한 식 (1)이 0.10 미만인 경우에는, 다공질층의 구조가 과도하게 높은 등방성을 갖는 구조로 되어 있다고 생각된다. 다공질층의 구조가 과도하게 높은 등방성을 가질 때에는, 당해 다공질층을 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서, 전지 작동 시의 다공질층의 전해액 수납 능력이 과도하게 높아지는 경향이 있다. 그 결과, 다공질층과 접하고, 당해 다공질층에 전해액을 공급하는 세퍼레이터 기재 및 전극의 전해액 공급 능력이 비수전해액 이차 전지 전체의 전해액의 흐름을 윤택하게 된다. 결과로서, 당해 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터의 저항이 증가한다.
- [0089] <중심 입경(D50)>
- [0090] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 무기 필러의 중심 입경(D50)이 0.1 μ m 내지 11 μ m의 범위인 것이 바람직하고, 0.1 μ m 내지 10 μ m의 범위인 것이 보다 바람직하고, 0.1 μ m 내지 5 μ m의 범위인 것이 더욱 바람직하고, 0.5 μ m인 것이 특히 바람직하다.
- [0091] 무기 필러의 중심 입경을 측정하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 실시예에 기재된 방법으로 측정된다.
- [0092] 무기 필러의 중심 입경이 11 μ m보다 큰 경우에는, 내열층의 막 두께가 증가하여 불균일이 발생하기 때문에, 다공질층의 이온 투과에도 불균일이 발생하게 된다. 그 결과, 상기 다공질층을 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터의 저항이 증가하는 경향이 있다. 한편, 무기 필러의 중심 입경이 0.1 μ m 미만인 경우에는, 무기 필러를 포함하는 도공액의 점도가 높아지기 때문에, 다일레이팅성을 발현할 우려가 있다. 그 결과, 도

공액은 도공 성능 불량에 되고, 다공질층에의 도공 불균일이 발생하는 경우가 있다. 또한, 무기 필러의 중심 입경이 작기 때문에, 무기 필러를 결합시키기 위해 요하는 결합제량이 증가한다. 그 결과, 상기 다공질층을 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서, 다공질층의 이온 투과 저항이 증가하고, 당해 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터의 저항이 증가한다.

[0093] <BET 비표면적>

[0094] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층은, 무기 필러의 단위 면적당 BET 비표면적이 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 바람직하고, $50\text{m}^2/\text{g}$ 이하인 것이 보다 바람직하고, $10\text{m}^2/\text{g}$ 이하여도 된다.

[0095] 무기 필러의 단위 면적당 BET 비표면적을 측정하는 방법은, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 이하의 (1) 내지 (3)에 나타내는 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.

[0096] (1) 80°C 에서 8시간의 진공 건조에 의해, 필러의 전처리를 행하는 공정.

[0097] (2) 정용(定容)법에 의해, 질소에 의한 흡착 탈리 등온선을 측정하는 공정.

[0098] (3) BET법에 의해, 필러의 비표면적을 산출하는 공정.

[0099] 또한, 필러의 비표면적의 측정에 있어서, 전처리를 행하는 장치 및 측정 장치는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 전처리를 행하는 장치로서 BELPREP-vacII(마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤제)를, 측정 장치로서 BELSORP-mini(마이크로트랙·벨 가부시킴가이샤제)를 사용할 수 있다.

[0100] 또한, 필러의 비표면적을 측정할 때의 측정 조건은 특별히 한정되지 않고, 당업자에 의해 적절히 설정될 수 있다.

[0101] 무기 필러의 단위 면적당 BET 비표면적이 $100\text{m}^2/\text{g}$ 보다 큰 경우에는, BET 비표면적의 증대에 의해 필러 급유성이 증대되고, 거기에 따른 다공질층의 도공액으로서의 성상이 저하되어, 도공성 불량이 될 우려가 있다. 그 결과, 상기 다공질층을 내장한 비수전해액 이차 전지에 있어서의 세퍼레이터의 저항이 높아지는 경향이 있다.

[0102] <다공질층의 제조 방법>

[0103] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층의 제조 방법으로서, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 기재 상에, 이하에 나타내는 공정 (1) 내지 (3) 중 어느 하나의 공정을 사용하여, 상기 무기 필러와 상기 수지를 포함하는 다공질층을 형성하는 방법을 들 수 있다. 이하에 나타내는 공정 (2) 및 공정 (3)의 경우에 있어서는, 상기 수지를 석출시킨 후에 더욱 건조시켜, 용매를 제거함으로써, 다공질층이 제조될 수 있다. 공정 (1) 내지 (3)에 있어서의 도공액은, 상기 무기 필러가 분산되어 있으며, 또한 상기 수지가 용해되어 있는 상태여도 된다. 또한, 상기 용매는 수지를 용해시키는 용매임과 함께, 수지 또는 무기 필러를 분산시키는 분산매라고도 할 수 있다.

[0104] (1) 상기 무기 필러 및 상기 수지를 포함하는 도공액을, 기재 상에 도공하고, 상기 도공액 중의 용매를 건조 제거함으로써 다공질층을 형성시키는 공정.

[0105] (2) 상기 무기 필러 및 상기 수지를 포함하는 도공액을, 상기 기재의 표면에 도공한 후, 그 기재를 상기 수지에 대하여 빈용매인, 석출 용매에 침지시킴으로써, 상기 수지를 석출시켜, 다공질층을 형성하는 공정.

[0106] (3) 상기 무기 필러 및 상기 수지를 포함하는 도공액을, 상기 기재의 표면에 도공한 후, 저비점 유기산을 사용하여, 상기 도공액의 액성을 산성으로 함으로써, 상기 수지를 석출시켜, 다공질층을 형성하는 공정.

[0107] 상기 기재에는, 후술하는 폴리올레핀 다공질 필름 이외에도, 기타 필름, 정극판 및 부극판 등을 사용할 수 있다.

[0108] 상기 용매는 기재에 악영향을 미치지 않고, 상기 수지를 균일하면서 안정적으로 용해시키고, 상기 무기 필러를 균일하면서 안정적으로 분산시키는 용매인 것이 바람직하다. 상기 용매로서는, 예를 들어 N-메틸-2-피롤리돈, N,N-디메틸아세트아미드, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤 및 물 등을 들 수 있다.

[0109] 상기 석출 용매로서는, 예를 들어 이소프로필알코올 또는 t-부틸알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0110] 상기 공정 (3)에 있어서, 저비점 유기산으로서, 예를 들어 파라톨루엔술폰산, 아세트산 등을 사용할 수 있다.

[0111] 상기 다공질층의 도공량(즉, 단위 면적당 중량)은, 전극 또는 전극 시트와의 접착성 및 이온 투과성의

관점에서, 상기 다공질층 1층당, 통상적으로 고형분으로 0.5 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 0.5 내지 10g/m²인 것이 보다 바람직하고, 0.5g/m² 내지 1.5g/m²의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 즉, 얻어지는 다공질층의 도공량(단위 면적당 중량)이 상술한 범위가 되도록, 상기 기재 상에 도포하는 상기 도공액의 양을 조절하는 것이 바람직하다.

[0112] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 다공질층의 배향성, 즉, 상술한 식 (1)을 제어하는 방법으로서, 이하에 기재한 바와 같이, 다공질층의 제조에 사용하는, 무기 필러 및 수지를 포함하는 도공액의 고형분 농도, 그리고 도공액을 기재 상에 도공할 때의 도공 전단 속도를 조절하는 것 등을 들 수 있다.

[0113] 상기 도공액의 적합한 고형분 농도는, 필러의 종류 등에 따라서 변화될 수 있지만, 일반적으로는 20중량%보다 크고 40중량% 이하인 것이 바람직하다. 상기 고형분 농도가 상술한 범위인 것은, 상기 도공액의 점도를 적절하게 유지하고, 그 결과, 상술한 식 (1)을 적절한 규정 범위로 제어할 수 있는 면에 있어서 바람직하다.

[0114] 상기 도공액을 기재 상에 도공할 때의 도공 전단 속도는, 필러의 종류 등에 따라서 변화될 수 있지만, 일반적으로는 2(1/s) 이상인 것이 바람직하고, 4(1/s) 내지 50(1/s)인 것이 보다 바람직하다.

[0115] 여기서, 예를 들어 상기 무기 필러로서, 피너즈 형상 및/또는 테트라포드 형상과 같이 구 형상 또는 기둥 형상의 단일 입자가 열 융착된 형상, 구 형상, 타원 형상, 판 형상, 막대 형상 또는 부정형상의 형상을 갖는 무기 필러를 사용한 경우, 상기 도공 전단 속도를 크게 하면, 고전단력이 무기 필러에 걸리기 때문에, 이방성이 높아지는 경향이 있다. 한편, 상기 도공 전단 속도를 작게 하면, 전단력이 무기 필러에 걸리지 않기 때문에, 등방적으로 배향하는 경향이 있다.

[0116] 한편, 상기 무기 필러가 섬유 직경이 긴 윌라스토나이트와 같은 장섬유 직경 무기 필러인 경우에는, 상기 도공 전단 속도를 크게 하면, 장섬유끼리가 서로 얹히거나, 혹은 닥터 블레이드의 날에 장섬유가 걸리기 때문에 뿔뿔이 흩어진 배향이 되어, 이방성이 낮아지는 경향이 있다. 한편, 상기 도공 전단 속도를 작게 하면, 장섬유가 서로 얹히는 일이 없고, 닥터 블레이드의 날에 걸리지 않으므로, 배향하기 쉬워져, 이방성은 높아지는 경향이 있다.

[0117] <비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터>

[0118] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함한다.

[0119] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터는, 폴리올레핀 다공질 필름 이외에도, 접착층, 내열층, 보호층 등의 기타 층을 더 구비하고 있어도 된다.

[0120] <폴리올레핀 다공질 필름>

[0121] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액 이차 전지는, 폴리올레핀 다공질 필름을 구비하고 있어도 된다. 이하에서는, 폴리올레핀 다공질 필름을 간단히 「다공질 필름」이라고 칭하는 경우가 있다. 상기 다공질 필름은 폴리올레핀계 수지를 주성분으로 하고, 그 내부에 연결된 세공을 다수 갖고 있으며, 한쪽 면으로부터 다른 쪽 면으로 기체 및 액체를 통과시키는 것이 가능하게 되어 있다. 상기 다공질 필름은 단독으로 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터가 될 수 있다. 또한, 상술한 다공질층이 적층된 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터에 있어서의 다공질 기재가 될 수 있다.

[0122] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 적어도 한쪽 면 상에, 상기 다공질층이 적층되어 이루어지는 적층체를, 본 명세서에 있어서 「비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터」 또는 「적층 세퍼레이터」라고도 칭한다.

[0123] 다공질 필름에서 차지하는 폴리올레핀의 비율은, 다공질 필름 전체의 50체적% 이상이며, 90체적% 이상인 것이 보다 바람직하고, 95체적% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 상기 폴리올레핀에는, 중량 평균 분자량이 5×10^5 내지 15×10^6 인 고분자량 성분이 포함되어 있는 것이 보다 바람직하다. 특히, 폴리올레핀에 중량 평균 분자량이 100만 이상인 고분자량 성분이 포함되어 있으면, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터의 강도가 향상되므로 보다 바람직하다.

[0124] 열가소성 수지인 상기 폴리올레핀으로서, 구체적으로는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 1-부텐, 4-메틸-1-펜텐 및 1-헥센 등의 단량체를 중합하여 이루어지는 단독 중합체 또는 공중합체를 들 수 있다. 상기 단독 중합체로서는, 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부텐을 들 수 있다. 또한, 상기 공중합체로서는, 예를 들어 에틸렌-프로필렌 공중합체를 들 수 있다.

- [0125] 이 중, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 저지할 수 있기 때문에, 폴리에틸렌이 보다 바람직하다. 또한, 이 과대 전류가 흐르는 것을 저지하는 것을 셋 다운이라고도 한다. 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.
- [0126] 다공질 필름의 막 두께는 4 내지 40 μm 인 것이 바람직하고, 5 내지 30 μm 인 것이 보다 바람직하고, 6 내지 15 μm 인 것이 더욱 바람직하다.
- [0127] 다공질 필름의 단위 면적당 중량은 강도, 막 두께, 중량 및 핸들링성을 고려하여 적절히 결정할 수 있다. 단, 비수전해액 이차 전지의 중량 에너지 밀도 및 체적 에너지 밀도를 높일 수 있도록, 상기 단위 면적당 중량은 4 내지 20g/m²인 것이 바람직하고, 4 내지 12g/m²인 것이 보다 바람직하고, 5 내지 10g/m²인 것이 더욱 바람직하다.
- [0128] 다공질 필름의 투기도는 걸리값으로 30 내지 500sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 300sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 다공질 필름이 상기 투기도를 가짐으로써, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다. 다공질 필름에 상술한 다공질층을 적층시킨 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 투기도는, 걸리값으로 30 내지 1000sec/100mL인 것이 바람직하고, 50 내지 800sec/100mL인 것이 보다 바람직하다. 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터는, 상기 투기도를 가짐으로써, 비수전해액 이차 전지에 있어서 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있다.
- [0129] 다공질 필름의 공극률은, 전해액의 유지량을 높임과 함께, 과대 전류가 흐르는 것을 보다 저온에서 확실하게 저지하는 기능을 얻을 수 있도록, 20 내지 80체적%인 것이 바람직하고, 30 내지 75체적%인 것이 보다 바람직하다. 또한, 다공질 필름이 갖는 세공의 구멍 직경은, 충분한 이온 투과성을 얻을 수 있고, 또한 정극판 및 부극판에의 입자의 유입을 방지할 수 있도록, 0.3 μm 이하인 것이 바람직하고, 0.14 μm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0130] <폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법>
- [0131] 상기 폴리올레핀 다공질 필름의 제조 방법은 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 폴리올레핀계 수지와, 무기 충전제 및 가소제 등의 구멍 형성제와, 임의로 산화 방지제 등을 혼련한 후에 압출함으로써 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물을 제작한다. 적당한 용매로 당해 구멍 형성제를 당해 시트 형상의 폴리올레핀 수지 조성물로부터 제거한 후, 당해 구멍 형성제가 제거된 폴리올레핀 수지 조성물을 연신함으로써, 폴리올레핀 다공질 필름을 제조할 수 있다.
- [0132] 상기 무기 충전제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 무기 필러, 구체적으로는 탄산칼슘 등을 들 수 있다. 상기 가소제로서는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 유동 파라핀 등의 저분자량의 탄화수소를 들 수 있다.
- [0133] 구체적으로는, 이하에 나타내는 바와 같은 공정을 포함하는 방법을 들 수 있다.
- [0134] (A) 초고분자량 폴리에틸렌과, 중량 평균 분자량 1만 이하의 저분자량 폴리에틸렌과, 탄산칼슘 또는 가소제 등의 구멍 형성제와, 산화 방지제를 혼련하여 폴리올레핀 수지 조성물을 얻는 공정,
- [0135] (B) 얻어진 폴리올레핀 수지 조성물을 한 쌍의 압연 롤러로 압연하고, 속도비를 바꾼 권취 롤러로 인장하면서 단계적으로 냉각시키고, 시트를 성형하는 공정,
- [0136] (C) 얻어진 시트 중으로부터 적당한 용매로 구멍 형성제를 제거하는 공정,
- [0137] (D) 구멍 형성제가 제거된 시트를 적당한 연신 배율로 연신하는 공정.
- [0138] <비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 방법>
- [0139] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 비수전해액 이차 전지용 적층 세퍼레이터의 제조 방법으로서, 예를 들어 상술한 「다공질층의 제조 방법」에 있어서, 상기 도공액을 도포하는 기재로서, 상술한 폴리올레핀 다공질 필름을 사용하는 방법을 들 수 있다.
- [0140] <비수전해액>
- [0141] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지에 포함될 수 있는 비수전해액은, 일반적으로 비수전해액 이차 전지에 사용되는 비수전해액이면 특별히 한정되지 않는다. 상기 비수전해액으로서, 예를 들어 리튬염을

유기 용매에 용해시켜 이루어지는 비수전해액을 사용할 수 있다. 리튬염으로서는, 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 카르복실산리튬염 및 LiAlCl_4 등을 들 수 있다. 상기 리튬염은 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0142] 비수전해액을 구성하는 유기 용매로서는, 예를 들어 카르보네이트류, 에테르류, 에스테르류, 니트릴류, 아미드류, 카르바메이트류 및 황 함유 화합물, 그리고 이들 유기 용매에 불소기가 도입되어 이루어지는 불소 함유 유기 용매 등을 들 수 있다. 상기 유기 용매는 1종류만을 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0143] <비수전해액 이차 전지의 제조 방법>

[0144] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지를 제조하는 방법으로서, 예를 들어 이하의 방법을 들 수 있다. 먼저, 상기 정극판, 다공질층, 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터 및 부극판을 이 순으로 배치하여 비수전해액 이차 전지용 부재를 형성한다. 그 후, 비수전해액 이차 전지의 하우징이 되는 용기에 당해 비수전해액 이차 전지용 부재를 넣고, 이어서 당해 용기 내를 비수전해액으로 채운 후, 감압시키면서 밀폐한다. 이에 의해, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지를 제조할 수 있다.

[0145] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지는, 상술한 바와 같이, 폴리올레핀 다공질 필름을 포함하는 비수전해액 이차 전지용 세퍼레이터와, 다공질층과, 정극판과, 부극판을 구비하고 있다. 특히, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지는, 이하의 (i) 내지 (iii)의 요건을 충족한다.

[0146] (i) 다공질층은, 하기 식 (1)로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있다.

[0147] $|1-T/M| \cdots (1)$

[0148] (식 (1) 중, T는, TD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타내고, M은, MD에 있어서의 0.1N의 일정 하중 하에서의 스크래치 시험에 있어서의, 임계 하중까지의 거리를 나타낸다.)

[0149] (ii) 정극판의, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상이다. (iii) 부극판의, 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상이다.

[0150] (i)의 요건에 의해, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지에서는, 다공질층이 균일하면서 치밀한 구조를 취함으로써, 다공질층 내에서 리튬 이온의 분포가 균일하게 유지된다. 그리고, (ii) 및 (iii)의 요건에 의해, 전극 전체가 활물질의 팽창 및 수축에 등방적으로 추종하기 쉽다. 따라서, 전극 활물질층 내부에 포함되는 성분끼리의 밀착성, 및 전극 활물질층과 집전체의 밀착성이 유지되기 쉽다.

[0151] 따라서, 상기 (i) 내지 (iii)의 요건을 충족하는 비수전해액 이차 전지에서는, (a) 다공질층 내에서의 리튬 이온의 분포가 균일하기 때문에, 리튬 이온의 투과성이 양호하고, 또한 (b) 상술한 밀착성이 유지되기 쉽기 때문에, 충방전 사이클의 과정에서의 비수전해액 이차 전지의 열화가 억제된다. 그 때문에, 충방전 사이클 후(예를 들어, 100 사이클 경과)에도, 전지의 방전 용량 회복 특성이 향상된다고 생각된다.

[0152] 본 발명은 상술한 각 실시 형태에 한정되는 것은 아니고, 청구항에 나타난 범위에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태에 각각 개시된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.

[0153] 실시예

[0154] 이하, 실시예 및 비교예에 의해, 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0155] [측정 방법]

[0156] 실시예 및 비교예에 있어서의 각 측정을 이하의 방법으로 행하였다.

[0157] (1. 내절 시험)

[0158] 이하의 실시예 및 비교예에 있어서 얻어진 정극판 또는 부극판으로부터, 길이 105mm×폭 15mm의 시험편을 잘라 내었다. 이 시험편을 사용하여 MIT 시험 기법에 준하여, 내절 시험을 행하였다.

[0159] 내절 시험은 MIT형 내절 시험기(야스다 세이미즈 기카이제)를 사용하여, JIS P 8115(1994)에 규정된 MIT 시험

기법에 준하여, 하중: 1N, 절곡부 R: 0.38mm, 절곡 속도 175 왕복/분으로 하고, 시험편의 일단부를 고정하여 좌우로 45도의 각도로 절곡함으로써 행하였다.

[0160] 이에 의해, 정극판 또는 부극판으로부터 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수를 측정하였다. 여기에서의 절곡 횟수는, 상기 MIT형 내절 시험기의 카운터에 표시되는 왕복 절곡 횟수이다.

[0161] (2. 스크래치 시험)

[0162] 임계 하중값 및 임계 하중까지의 거리의 T/M비를 이하에 나타내는 스크래치 시험에서 측정하였다. 이하에 기재하는 이외의 측정 조건 등은, JIS R 3255와 마찬가지로의 조건 등으로 하여 측정을 행하였다. 또한, 측정 장치는 마이크로스크래치 시험 장치(CSEM Instruments사제)를 사용하였다.

[0163] (1) 실시예, 비교예에서 제조된 다공질층을 다공질 기재에 적층함으로써 얻은 적층체를 20mm×60mm로 재단하였다. 그 후, 당해 재단한 적층체의 세퍼레이터측, 즉, 다공질 기재측의 전체면에, 물로 5배 희석한 아라빅 야마토 수성 액상 풀(야마토 가부시기가이샤제)을 단위 면적당 중량 1.5g/m² 정도로 소량으로 얇게 도포하였다. 이어서, 그 수성 액상 풀을 도포한 면을, 30mm×70mm의 유리제 프레파라트 상에 접합시킨 후, 25℃의 온도 하에서 일주야 건조시킴으로써, 시험용 샘플을 제작하였다. 또한, 상기 접합 시에는, 적층체와 유리제 프레파라트 사이에 기포가 유입되지 않도록 하였다.

[0164] (2) 공정 (1)에서 제작된 시험용 샘플을, 마이크로스크래치 시험 장치(CSEM Instruments사제)에 설치하였다. 당해 시험 장치에 있어서의 다이아몬드 압자(꼭지각 120°, 선단 반경 0.2mm의 원추상)에 의해 당해 시험용 샘플 상에 0.1N 크기의 수직 하중을 가한 그대로의 상태에서, 당해 시험 장치에 있어서의 테이블을, 적층체의 TD를 향해서 5mm/min의 속도로 10mm의 거리를 이동시켰다. 그 동안의, 상기 다이아몬드 압자와 당해 시험용 샘플 사이에 발생하는 응력, 즉, 마찰력을 측정하였다.

[0165] (3) 공정 (2)에서 측정된 응력의 변위와, 상기 테이블의 이동 거리의 관계를 나타내는 곡선 그래프를 작성하였다. 당해 곡선 그래프로부터 TD에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출하였다.

[0166] (4) 상기 테이블의 이동 방향을 MD로 변경하여, 상술한 공정 (1) 내지 (3)을 반복하여 행하고, MD에 있어서의, 임계 하중값 및 임계 하중에 이르기까지의 거리를 산출하였다.

[0167] (3. 막 두께(단위:μm))

[0168] 다공질층, 다공질 기재, 정극 활물질층 및 부극 활물질층의 두께는, 가부시기가이샤 미츠토요체의 고정밀도 디지털 측정기(VL-50)를 사용하여 측정하였다. 또한, 정극 활물질층의 두께는, 정극판의 두께로부터 집전체인 알루미늄박의 두께를 차감함으로써 산출하고, 또한 부극 활물질층의 두께는, 부극판의 두께로부터 집전체인 구리박의 두께를 차감함으로써 산출하였다. 또한, 다공질층의 두께는, 각각의 적층체의 도공부의 두께로부터, 미도공부의 두께를 차감함으로써 산출하였다. 또한, 도공부란 다공질층이 형성되어 있는 부분을 가리키고, 미도공부란 다공질층이 형성되지 않은 부분을 가리킨다.

[0169] (4. 입도 분포)

[0170] 필터의 체적 기준의 입도 분포는, 시마즈 세이사쿠쇼제 레이저 회절식 입도 분포계 SALD2200을 사용하여, D10, D50, D90을 측정함으로써 산출하였다. 여기서, 체적 기준에 의한 적산 분포가 50%가 되는 값의 입자 직경, 10%가 되는 값의 입자 직경, 90%가 되는 값의 입자 직경을, 각각 D50, D10, D90이라 칭한다. 또한, D50은 중심 입경이라고도 칭한다.

[0171] (5. 비표면적)

[0172] 필터의 비표면적은 BELSORP-mini(마이크로트랙·벨 가부시기가이샤제)를 사용하여 측정하였다. 전처리 온도 80℃에서 8시간 진공 건조를 행한 필터를, 정용법을 사용하여 질소에 의한 흡착 탈리 등온선을 측정하고, BET법으로 산출하였다. 정용법에 있어서의 각종 조건은 이하와 같다: 흡착 온도; 77K, 흡착질; 질소, 포화 증기압; 실측값, 흡착질 단면적; 0.162nm², 평형 대기 시간(흡착 평형 상태(흡탈착 시의 압력 변화가 소정의 값 이하가 되는 상태)에 달하고 나서의 대기 시간); 500sec. 또한, 세공 용적은 MP법, BJH법에 의해 산출하고, 전처리 장치는 BELPREP-vacII(마이크로트랙·벨 가부시기가이샤제)를 사용하였다.

[0173] (6. 100 사이클의 충방전 후의 방전 회복 용량의 측정)

- [0174] <6-1. 초기 충방전>
- [0175] 실시예 및 비교예에서 제조된, 충방전 사이클을 거치지 않은 새로운 비수전해액 이차 전지에 대하여, 전압 범위: 2.7 내지 4.1V, 충전 전류값: 0.2C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값: 0.2C의 CC 방전을 1 사이클로 하여, 4 사이클의 초기 충방전을 25℃에서 실시하였다. 여기서, 1C란, 1시간율의 방전 용량에 의한 정격 용량을 1시간으로 방전하는 전류값이다. 또한, CC-CV 충전이란, 설정한 일정한 전류에서 충전하고, 소정의 전압에 도달 후, 전류를 줄이면서 그 전압을 유지하는 충전 방법이다. 또한, CC 방전이란 설정한 일정한 전류에서 소정의 전압까지 방전하는 방법이다. 이들 용어의 의미는, 본 명세서에 있어서 마찬가지이다.
- [0176] <6-2. 사이클 시험>
- [0177] 초기 충방전 후의 비수전해액 이차 전지를, 전압 범위: 2.7 내지 4.2V, 충전 전류값: 1C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값: 10C의 CC 방전을 1 사이클로 하여, 100 사이클의 충방전을 55℃에서 실시하였다.
- [0178] <6-3. 100 사이클의 충방전 후의 방전 회복 용량 시험>
- [0179] 100 사이클의 충방전을 행한 비수전해액 이차 전지에 대하여, 전압 범위: 2.7V 내지 4.2V, 충전 전류값: 1C의 CC-CV 충전(종지 전류 조건 0.02C), 방전 전류값: 0.2C의 CC 방전을 1 사이클로 하여, 3 사이클의 충방전을 55℃에서 실시하였다. 그 3 사이클째의 방전 용량을, 방전 회복 용량으로 하였다. 후술하는 표 1에서는, 당해 방전 회복 용량을 「100 사이클 후의 방전 회복 용량」이라고 나타낸다.
- [0180] 상기 방전 회복 용량 시험은, 100 사이클의 충방전 사이클 후에 낮은 레이트(0.2C)로 방전을 실시하고, 보다 정확하게 방전 용량을 확인하는 시험 방법이며, 전지 전체의 방전 성능의 열화도, 특히 전극의 방전 성능의 열화도를 확인할 수 있다.
- [0181] [실시예 1]
- [0182] [다공질층, 적층체의 제작]
- [0183] (다공질 기재(A층))
- [0184] 폴리올레핀인 폴리에틸렌을 사용하여 다공질 기재를 제작하였다.
- [0185] 즉, 초고분자량 폴리에틸렌 분말(340M, 미쓰이 가가꾸 가부시킴이샤제) 70중량부와, 중량 평균 분자량 1000의 폴리에틸렌 왁스(FNP-0115, 닛본 세이로 가부시킴이샤제) 30중량부를 혼합하여 혼합 폴리에틸렌을 얻었다. 얻어진 혼합 폴리에틸렌 100중량부에 대하여, 산화 방지제(Irg1010, 시바·스페셜티·케미컬즈 가부시킴이샤제) 0.4중량부, 산화 방지제(P168, 시바·스페셜티·케미컬즈 가부시킴이샤제) 0.1중량부 및 스테아르산나트륨 1.3중량부를 첨가하고, 또한 전체 체적에서 차지하는 비율이 38 체적%가 되도록, 평균 입자 직경 0.1 μ m의 탄산칼슘(마루오 칼슘 가부시킴이샤제)을 첨가하였다. 이 조성물을 분말인 채로, 헨셀 믹서로 혼합한 후, 2축 혼련기로 용융 혼련함으로써, 폴리에틸렌 수지 조성물을 얻었다. 이어서, 이 폴리에틸렌 수지 조성물을, 표면 온도가 150℃로 설정된 한 쌍의 물로서 압연함으로써, 시트를 제작하였다. 이 시트를, 4mol/L의 염산에 0.5중량%의 비이온계 계면 활성제를 배합하여 조제한 염산 수용액에 침지시킴으로써 탄산칼슘을 용해하여 제거하였다. 계속해서, 당해 시트를 105℃에서 6배로 연신함으로써, 폴리에틸렌제의 다공질 기재(A층)를 제작하였다. 다공질 기재의 공극률 53%, 단위 면적당 중량 7g/m², 두께 16 μ m였다.
- [0186] (다공질층(B층))
- [0187] (도공액의 제조)
- [0188] 무기 필러 1로서, 산소 원자 질량 백분율이 20%인 육각판 형상 산화아연(사카이 가가꾸 고교 가부시킴이샤제, 상품명: XZ-100F)을 사용하였다. 무기 필러 1의 D50, D10, D90은 각각 0.4 μ m, 0.2 μ m, 2.1 μ m였다. 또한, 무기 필러 1의 단위 면적당 BET 비표면적은 7.3m²/g이었다.
- [0189] 결합제 수지로서, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체(아르케마 가부시킴이샤제: 상품명 「KYNAR2801」)를 사용하였다.
- [0190] 상기 무기 필러, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 및 용매(간토 가가꾸 가부시킴이샤제 N-메틸-2-피롤리디논)를 하기 비율이 되게 혼합하였다. 즉, 무기 필러 90중량부에 대하여 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 10중량부를 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분(무기 필러 및 불화비닐리덴-

헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 농도가 37중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 박막 선회형 고속 믹서(프라이믹스(주)제 필믹(등록 상표))로 교반 및 혼합하여 균일한 도공액 1을 얻었다.

[0191]

(다공질층, 적층체의 제조)

[0192]

얻어진 상기 도공액 1을, 상기 A층의 편면에 닥터 블레이드법에 의해, 도공 전단 속도 3.9(1/s)로 도공하여, 상기 A층의 편면에 도막을 형성하였다. 그 후, 상기 도막을 65℃에서 20분간에 걸쳐서 건조시킴으로써, 상기 A층의 편면에 B층을 형성하였다. 이에 의해 A층의 편면에 B층이 적층된 적층체 1(적층 세퍼레이터)을 얻었다. B층의 단위 면적당 중량은 7g/m^2 이며, 두께는 $4\mu\text{m}$ 였다.

[0193]

[비수전해액 이차 전지의 제작]

[0194]

(정극판)

[0195]

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전체/PVDF(중량비: 92/5/3)의 정극 합제가, 정극 집전체(알루미늄박)의 편면에 적층된 정극판을 얻었다. 이 정극판에 대하여, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었다.

[0196]

상기 정극판을, 정극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 $45\text{mm}\times 30\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 정극판 1을 얻었다. 정극 활물질층의 두께는 $38\mu\text{m}$ 였다.

[0197]

(부극판)

[0198]

체적 기준의 평균 입경(D50)이 $15\mu\text{m}$ 인 천연 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)의 부극 합제가, 부극 집전체(구리박)의 편면에 적층된 부극판을 얻었다. 이 부극판에 대하여, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었다.

[0199]

상기 부극판을, 부극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 $50\text{mm}\times 35\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 부극판 1을 얻었다. 부극 활물질층의 두께는 $38\mu\text{m}$ 였다.

[0200]

(비수전해액 이차 전지의 제작)

[0201]

상기 정극판 1, 상기 부극판 1 및 적층체 1을 사용하여, 이하에 나타내는 방법으로 비수전해액 이차 전지를 제조하였다.

[0202]

라미네이트 파우치 내에서, 상기 정극판 1, 적층체 1 및 부극판 1을 이 순으로 적층(배치)함으로써, 비수전해액 이차 전지용 부재 1을 얻었다. 이 때, 정극판 1의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극판 1의 부극 활물질층에 있어서의 주면의 범위에 포함되도록, 정극판 1 및 부극판 1을 배치하였다. 즉, 정극판 1의 정극 활물질층에 있어서의 주면의 전부가, 부극판 1의 부극 활물질층에 있어서의 주면에 겹치도록, 정극판 1 및 부극판 1을 배치하였다. 또한, 적층체 1의 다공질층측의 면을, 정극판 1의 정극 활물질층에 대향시켰다.

[0203]

계속해서, 비수전해액 이차 전지용 부재 1을, 미리 제작한, 알루미늄층과 히트 시일층이 적층되어 이루어지는 주머니에 넣고, 또한 이 주머니에 비수전해액을 0.23mL 넣었다. 상기 비수전해액은, 에틸렌카르보네이트, 에틸메틸카르보네이트, 디에틸카르보네이트를 3:5:2(체적비)로 혼합하여 이루어지는 혼합 용매에, LiPF_6 의 농도가 1mol/L가 되게 용해시킴으로써 조제하였다. 그리고, 주머니 내를 감압시키면서, 당해 주머니를 히트 시일함으로써, 비수전해액 이차 전지 1을 제작하였다.

[0204]

그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 1의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0205]

[실시예 2]

[0206]

[다공질층, 적층체의 제조]

[0207]

무기 필러 2로서, 구 형상 알루미늄(스미토모 가가꾸 가부시끼가이샤제, 상품명AA03) 및 마이카(가부시끼가이샤와코 준야쿠제, 상품명: 비팽윤성 합성 운모)의 혼합물을 사용하였다. 상기 혼합물은 구 형상 알루미늄 50중량부 및 마이카 50중량부를 유발에서 혼합하여 제작하였다. 무기 필러 2의 산소 원자 질량 백분율은 45%였다. 또한, 무기 필러 2의 D50, D10, D90은 각각 $4.2\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $11.5\mu\text{m}$ 였다. 또한, 무기 필러 2의 단위 면적당 BET 비표면적은 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

[0208]

도공액은 이하와 같이 제작하였다. 즉, 무기 필러 90중량부에 대하여 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중

합체 10중량부를 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분(무기 필러+불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 농도가 30중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 박막 선회형 고속 믹서로 교반 및 혼합하여 균일한 도공액 2를 얻었다.

[0209] 다공질층(B층)의 제작에 사용한 무기 필러 1을 상기 무기 필러 2로 변경하고, 도공액 1을 상기 도공액 2로 변경하고, 도공 전단 속도를 7.9(1/s)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 적층체 2를 얻었다.

[0210] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0211] 적층체 1 대신에 적층체 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 2를 얻었다.

[0212] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 2의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0213] [실시예 3]

[0214] [다공질층, 적층체의 제작]

[0215] 무기 필러 3으로서, 산소 원자 질량 백분율 42%인 윌라스토나이트(하야시 가세이 가부시키가이샤제, 상품명: 윌라스토나이트 VM-8N)를 사용하였다. 무기 필러 3의 D50, D10, D90은 각각 10.6 μ m, 2.4 μ m, 25.3 μ m였다. 또한, 무기 필러 3의 단위 면적당 BET 비표면적은 1.3m²/g이었다.

[0216] 도공액은 이하와 같이 제작하였다. 즉, 무기 필러 90중량부에 대하여 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 10중량부를 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분(무기 필러+불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 농도가 40중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 박막 선회형 고속 믹서로 교반 및 혼합하여 균일한 도공액 3을 얻었다.

[0217] 다공질층(B층)의 제작에 사용한 무기 필러 1을 상기 무기 필러 3으로 변경하고, 도공액 1을 상기 도공액 3으로 변경하고, 도공 전단 속도를 7.9(1/s)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 적층체 3을 얻었다.

[0218] [비수전해액 이차 전지의 제작]

[0219] 적층체 1 대신에 적층체 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 3을 얻었다.

[0220] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 3의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.

[0221] [실시예 4]

[0222] [다공질층, 적층체의 제작]

[0223] 무기 필러 4로서, α 알루미나(스미토모 가가꾸 가부시키가이샤제, 상품명: AKP3000) 및 육각판 형상 산화아연(사카이 가가꾸 고교 가부시키가이샤제, 상품명: XZ-1000F)의 혼합물을 사용하였다. 상기 혼합물은 α 알루미나 99중량부 및 육각판 형상 산화아연 1중량부를 유발에서 혼합하여 제작하였다. 무기 필러 4의 산소 원자 질량 백분율은 47%였다. 또한, 무기 필러 4의 D50, D10, D90은 각각 0.8 μ m, 0.4 μ m, 2.2 μ m였다. 또한, 무기 필러 4의 단위 면적당 BET 비표면적은 4.5m²/g이었다.

[0224] 도공액은 이하와 같이 제작하였다. 즉, 무기 필러 90중량부에 대하여 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 10중량부를 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분(무기 필러+불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 농도가 40중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 박막 선회형 고속 믹서로 교반 및 혼합하여 균일한 도공액 4를 얻었다.

[0225] 다공질층(B층)의 제작에 사용한 무기 필러 1을 상기 무기 필러 4로 변경하고, 도공액 1을 상기 도공액 4로 변경하고, 도공 전단 속도를 39.4(1/s)로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 적층체 4를 얻었다.

[0226] (정극판)

[0227] LiNi_{0.5}Mn_{0.3}Co_{0.2}O₂/도전체/PVDF(중량비: 92/5/3)의 정극 합제가, 정극 집전체(알루미늄박)의 편면에 적층된 정극판을 얻었다. 이 정극판을 디에틸카르보네이트로 습윤시킨 상태에서, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었

다.

- [0228] 상기 정극판을, 정극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 45mm×30mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 정극판 2를 얻었다. 정극 활물질층의 두께는 37 μ m였다.
- [0229] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0230] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 정극판으로서 상기 정극판 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 4를 얻었다.
- [0231] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 4의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0232] [실시예 5]
- [0233] (정극판)
- [0234] 정극 합제(LiCoO₂/도전체/PVDF(중량비: 100/5/3))가 정극 집전체(알루미늄박)의 편면에 적층된 정극판을 얻었다. 이 정극판을 디에틸카르보네이트로 습윤시킨 상태에서, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었다.
- [0235] 상기 정극판을, 정극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 45mm×30mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 정극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 정극판 3을 얻었다. 정극 활물질층의 두께는 38 μ m였다.
- [0236] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0237] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 정극판으로서 상기 정극판 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 5를 얻었다.
- [0238] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 5의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0239] [실시예 6]
- [0240] (부극판)
- [0241] 천연 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)의 부극 합제가, 부극 집전체(구리박)의 편면에 적층된 부극판을 얻었다. 이 부극판을 디에틸카르보네이트로 습윤한 상태에서, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었다.
- [0242] 상기 부극판을, 부극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 50mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 부극판 2를 얻었다. 부극 활물질층의 두께는 37 μ m였다.
- [0243] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0244] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 부극판으로서 상기 부극판 2를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 6을 얻었다.
- [0245] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 6의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0246] [실시예 7]
- [0247] (부극판)
- [0248] 인조 구정 흑연/도전체/PVDF(중량비 85/15/7.5)의 부극 합제가, 부극 집전체(구리박)의 편면에 적층된 부극판을 얻었다. 이 부극판을 디에틸카르보네이트로 습윤시킨 상태에서, 실온에서 30초간 구속압(0.7MPa)을 걸었다.
- [0249] 상기 부극판을, 부극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 50mm×35mm이며, 또한 그 외주에 폭 13mm로 부극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 부극판 3을 얻었다. 부극 활물질층의 두께는 36 μ m였다.
- [0250] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0251] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 부극판으로서 상기 부극판 3을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 7을 얻었다.

- [0252] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 7의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0253] [비교예 1]
- [0254] [다공질층, 적층체의 제작]
- [0255] 무기 필러 5로서, 산소 원자 질량 백분율 71%인 붕사(와코 준야쿠제)를 사용하였다. 무기 필러 5의 D50, D10, D90은 각각 $27\mu\text{m}$, $6.3\mu\text{m}$, $111\mu\text{m}$ 였다. 또한, 무기 필러 5의 단위 면적당 BET 비표면적은 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.
- [0256] 도공액은 이하와 같이 제작하였다. 즉, 무기 필러 90중량부에 대하여 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체 10중량부를 혼합함과 함께, 얻어지는 혼합액에 있어서의 고형분(무기 필러+불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 공중합체)의 농도가 40중량%가 되도록 용매를 혼합하였다. 얻어진 혼합액을 박막 선회형 고속 믹서로 교반 및 혼합하여 균일한 도공액 5를 얻었다.
- [0257] 다공질층(B층)의 제작에 사용한 무기 필러 1을 상기 무기 필러 5로 변경하고, 도공액 1을 상기 도공액 5로 변경하고, 도공 전단 속도를 $7.9(1/\text{s})$ 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 적층체 5를 얻었다.
- [0258] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0259] 적층체 1 대신에 적층체 5를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 8을 얻었다.
- [0260] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 8의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0261] [비교예 2]
- [0262] (정극판)
- [0263] $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ /도전체/PVDF(중량비: 92/5/3)의 정극 합제가, 정극 집전체(알루미늄박)의 편면에 적층된 정극판을 얻었다.
- [0264] 상기 정극판을, 정극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 $45\text{mm}\times 30\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm 로 정극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 정극판 4로 하였다. 정극 활물질층의 두께는 $38\mu\text{m}$ 였다.
- [0265] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0266] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 정극판으로서 상기 정극판 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 9를 얻었다.
- [0267] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 9의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0268] [비교예 3]
- [0269] (부극판)
- [0270] 천연 흑연/스티렌-1,3-부타디엔 공중합체/카르복시메틸셀룰로오스나트륨(중량비 98/1/1)의 부극 합제가, 부극 집전체(구리박)의 편면에 적층된 부극판을 얻었다.
- [0271] 상기 부극판을, 부극 활물질층이 적층된 부분의 크기가 $50\text{mm}\times 35\text{mm}$ 이며, 또한 그 외주에 폭 13mm 로 부극 활물질층이 적층되지 않은 부분이 남도록 절취함으로써, 부극판 4로 하였다. 부극 활물질층의 두께는 $38\mu\text{m}$ 였다.
- [0272] [비수전해액 이차 전지의 제작]
- [0273] 적층체 1 대신에 적층체 4를 사용하고, 부극판으로서 상기 부극판 4를 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여 비수전해액 이차 전지 10을 얻었다.
- [0274] 그 후, 상술한 방법으로 얻어진 비수전해액 이차 전지 10의 전지 특성의 측정을 행하였다. 그 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0275] 또한, 표 1에 있어서, 실시예 2 및 4 내지 7, 그리고 비교예 2 내지 3의 「무기 필러」란에는, 2종류의 화합물

및 수치가 기재되어 있다. 당해 수치는 화합물의 중량부를 나타내고 있다. 예를 들어, 실시예 2에는, 「 Al_2O_3 /마이카 50/50」이라고 기재되어 있으며, 이것은 Al_2O_3 을 50중량부, 마이카를 50중량부 사용한 것을 나타내고 있다.

표 1

	적층 세퍼레이터		전극		전지
			정극판	부극판	방전 용량 회복 특성
	무기 필러	스크래치 시험 (1-T/M)	전극 활물 질층이 박리되기 까지의 절곡 횟수	전극 활물 질층이 박리되기 까지의 절곡 횟수	100 사이클 후의 방전 회복 용량 (mAh)
실시예 1	ZnO 100F	0.10	164	1732	16.7
실시예 2	Al_2O_3 /마이카 50/50	0.29	164	1732	14.8
실시예 3	월라스토나이트	0.40	164	1732	15.9
실시예 4	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	177	1732	15.9
실시예 5	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	210	1732	14.5
실시예 6	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	164	1858	15.8
실시예 7	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	164	2270	17.6
비교예 1	붕사	0.43	164	1732	14.0
비교예 2	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	126	1732	13.5
비교예 3	Al_2O_3 /ZnO 99/1	0.21	164	1633	12.7

[0276]

[0277]

[결론]

[0278]

표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 7의 비수전해액 이차 전지는, 비교예 1 내지 3의 비수전해액 이차 전지에 비해 충방전 사이클 후의 방전 용량 회복 특성이 우수한 것을 알았다. 실시예 1 내지 7의 비수전해액 이차 전지는, 정극판의 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 이상이며, 부극판의 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 이상이며, 다공질층의 |1-T/M|으로 표시되는 값이 0.10 내지 0.42의 범위에 있다. 한편, 비교예 1은, |1-T/M|이 0.42를 초과하고 있다. 비교예 2는, 정극판의 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 130회 미만이다. 비교예 3은, 부극판의 전극 활물질층이 박리될 때까지의 절곡 횟수가 1650회 미만이다.

산업상 이용가능성

[0279]

본 발명의 일 실시 형태에 관한 비수전해액 이차 전지는, 충방전 사이클 후의 방전 용량 회복 특성이 우수하기 때문에, 퍼스널 컴퓨터, 휴대 전화 및 휴대 정보 단말기 등에 사용하는 전지, 그리고 차량 탑재용 전지로서 적합하게 이용할 수 있다.

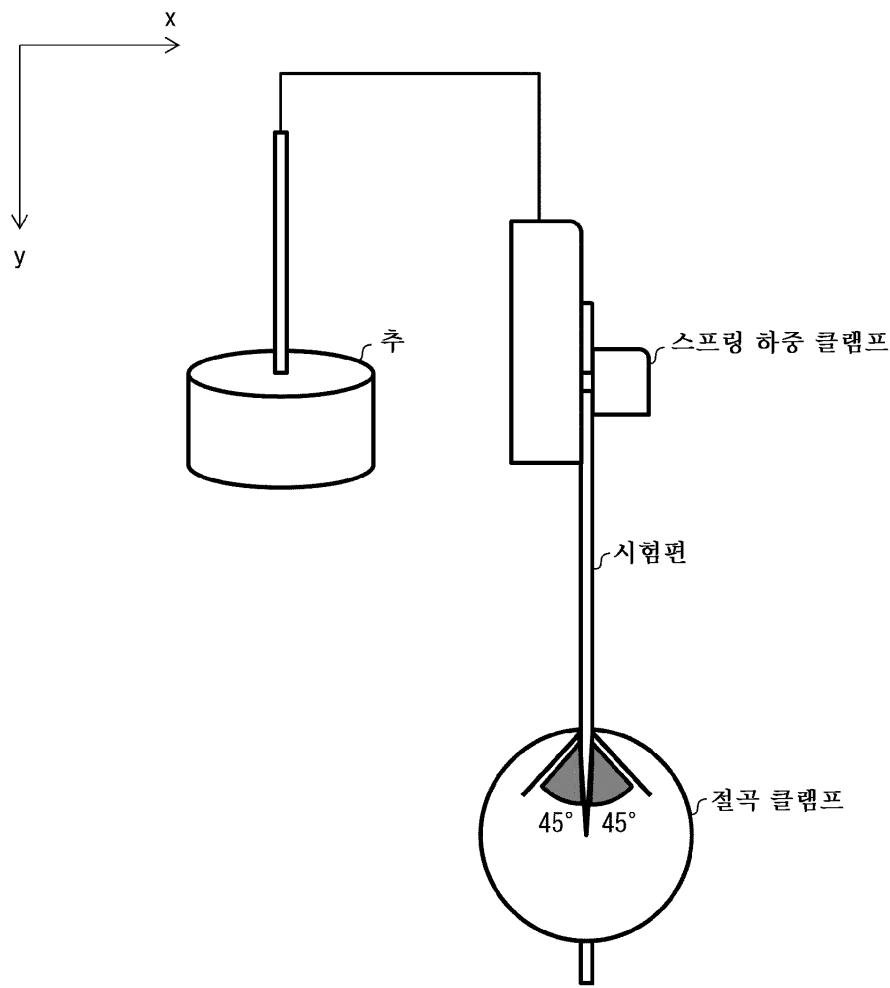
부호의 설명

[0280]

- 1: 다이아몬드 압자
- 2: 기판
- 3: 적층체

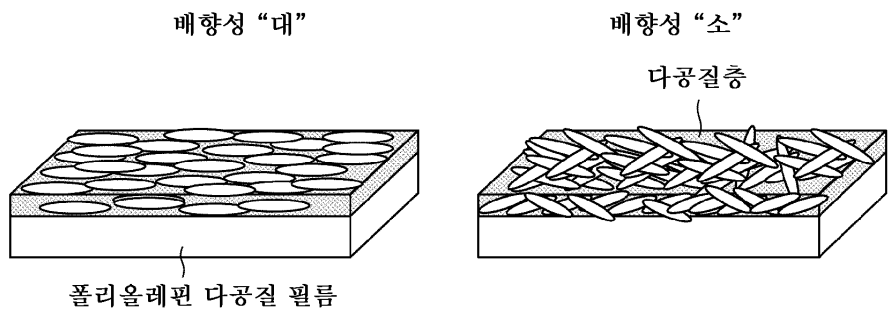
도면

도면1

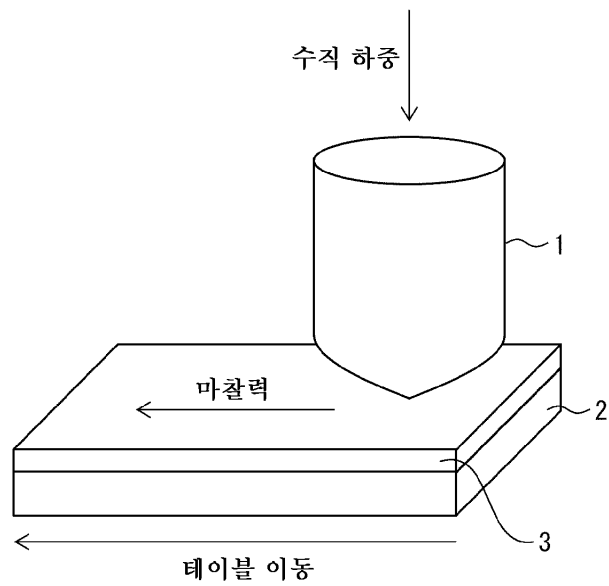


도면2

배향도 이미지



도면3



도면4

